



67. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Анухтина Л.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №11. С.1154–1159.
68. Железко О.И. Изучение и аналитическое применение реакций взаимодействия NO_2^- с ароматическими аминами в микрореакторах – мицеллах ПАВ: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2003.
69. Мызникова И.В. Физико-химическое исследование и аналитическое применение ксерогелей на основе некоторых природных и промышленных материалов: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2002.
70. Чернова Р.К. Органические реагенты в организованных средах: Межвуз. сб. науч. ст. Саратов, 2003. Вып.7. С.5–25.
71. Третьяченко Е.В. Электрохимические характеристики и аналитические возможности нПАВ-селективных электродов: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994.
72. Кулапина Е.Г. Теоретические и прикладные аспекты применения селективных мембранных электродов в анализе органических соединений: Дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 1999.
73. Пат. 2230027 Россия. Способ получения ксерогеля кремниевой кислоты / Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В. Оpubл. 10.06.2004. Бюл. № 16.
74. Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Гусакова Н.Н. // Журн. общей химии. 2004. Т.7, вып.2. С.1–7.
75. Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В., Чуднова Ю.Г. // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59, №5. С.475–479.
76. Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Гусакова Н.Н. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 4. С. 377–387.
77. Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Гусакова Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т.47, вып.2. С.55–60.

УДК 543.257.1: 661.185.1+543.554:61

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ИОНОМЕТРИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Е.Г. Кулапина

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: kulapinaeg@mail.ru

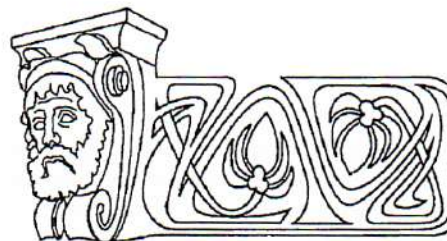
Рассмотрены основные направления исследований в области ионометрии органических соединений, проводимых на кафедре аналитической химии и химической экологии в течение 20 лет. Особое внимание уделено исследованию электродных, динамических, транспортных, селективных свойств мембран на основе органических ионообменников и катионных комплексов, вопросам механизма потенциалообразования. Рассмотрено практическое применение разработанных сенсоров, селективных к поверхностно-активным веществам различных типов, физиологически активным аминам, антибиотикам.

**Ionometric researches of organic substances
on faculty of analytical chemistry and chemical ecology
of the Saratov State University**

E.G. Kulapina

The basic directions of ionometric research of organic substances spent on faculty of analytical chemistry and chemical ecology within last 20 years are considered. The special attention is given to research of the potential-formation mechanism and electrode, dynamic, transport, selective properties of membranes based on cationic complexes and organic ion exchangers. Practical application of the developed sensors selective to various surfactants, physiologically active amines and antibiotics is examined.

В последние 20 лет на кафедре аналитической химии и химической экологии СГУ интенсивно проводятся исследования в об-



ласти ионометрии органических соединений. К настоящему времени разработаны жидко-контактные и твердоконтактные ионоселективные электроды с пластифицированными полимерными мембранами, селективные к поверхностно-активным веществам различных типов (ПАВ), физиологически-активным аминам (ФАА), антибиотикам пенициллинового ряда и аминогликозидам, а также к неорганическим ионам (рис.1).

Исследуются мембраны двух типов: на основе соединений металл-полиэтоксилат-тетрафенилборат, включающие катионные комплексы $[\text{Me-ПЭО}]^{2+}$ (НПАВ-электроды); на основе органических ионообменников (ионные ПАВ, физиологически активные амины, антибиотики пенициллинового ряда, аминогликозиды). Для решения поставленных задач используются различные химические и физико-химические методы исследования: потенциометрия, кондуктометрия, метод приложенного потенциала, электропро-

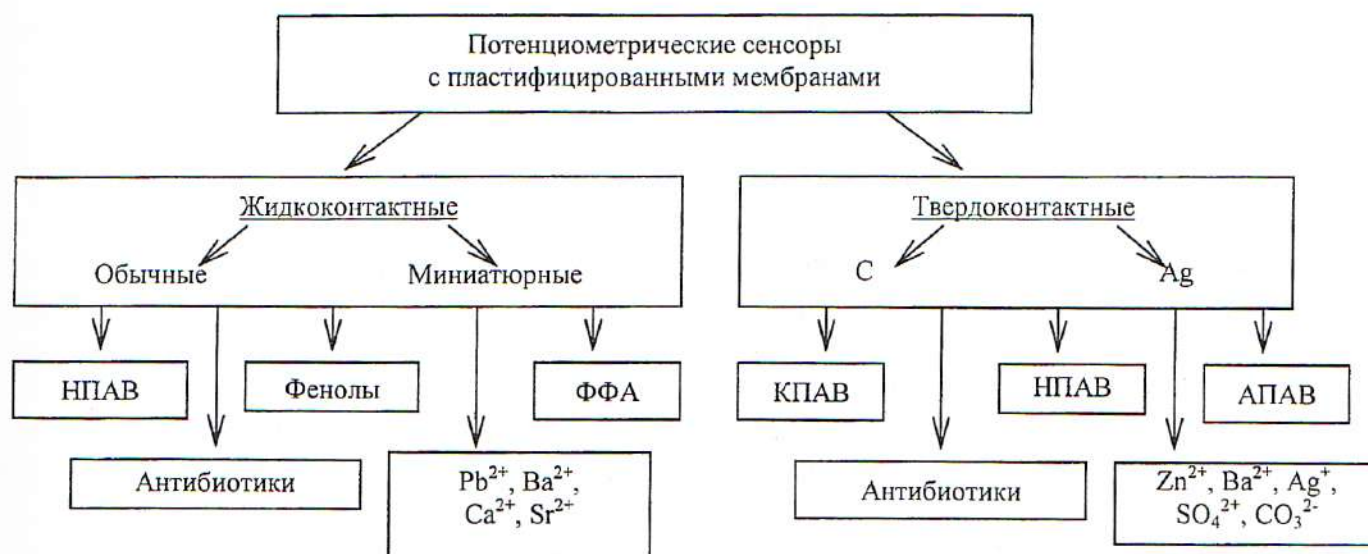


Рис.1. Исследуемые потенциометрические сенсоры, чувствительные к органическим и неорганическим ионам

водности, импеданса, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, радиохимия, элементный анализ, термогравиметрия, растворимость, электронная микроскопия.

Оценены физико-химические характеристики электродноактивных соединений (состав, растворимость, K_S , устойчивость, степень диссоциации) в водной среде, растворителе-пластификаторе, в фазе мембраны. Исследуются электродные, динамические, транспортные, селективные свойства мемб-

ран, разрабатываются области практического применения ИСЭ. Рассмотрены закономерности влияния физико-химических свойств электродноактивных соединений на электродные, динамические, транспортные, селективные и аналитические свойства мембран на основе катионных комплексов и органических ионообменников, обеспечивающих отклик СЭ к заряженным и нейтральным частицам (рис.2).

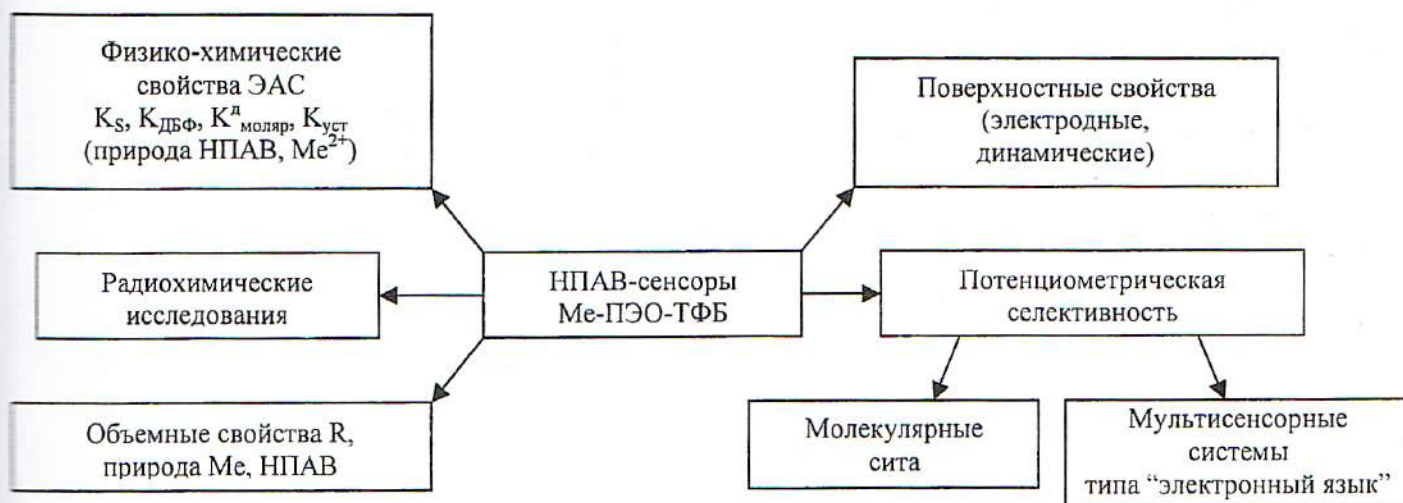


Рис. 2. Основные направления исследования НПАВ-сенсоров

Установлено, что возникновение мембранного потенциала НПАВ-электродов связано с переносом иона щелочноземельного металла, образованием комплексного катиона металл-полиэтоксилат и экстракцией его в фазу мембраны. Показано, что преимущественную роль в переносе заряда в мембранах выполняют комплексные катионы $[MeНПАВ]^{2+}$. Интервал линейности электродных функций

НПАВ-электродов (предел обнаружения) связан с устойчивостью комплексных катионов $[Ba-ПЭО]^{2+}$, угловой коэффициент – со стехиометрическим соотношением компонентов. Критерием выбора оптимального электродноактивного вещества НПАВ-мембран является устойчивость комплексного катиона $[Me-НПАВ]^{2+}$.



Выявлены закономерности формирования фазовых границ твердоконтактных потенциометрических ПАВ-сенсоров, механизма их функционирования. Проведенное систематическое исследование электрохимических и эксплуатационных характеристик ПАВ-сенсоров с серебряным и графитовым токоотводами показало преимущество графита как электронного проводника: сенсоры обладают более стабильными операционными характеристиками.

Значительное время эксплуатации для электродов с графитовым токоотводом, вероятно, связано со структурой графита и возможностью проникновения в нее мембранного растворителя. Методами УФ- и ИК-спектроскопии доказано проникновение дибутилфталата в структуру графитовой решетки как при контакте с пластификатором непосредственно, так и при контакте с мембранами. Проникновение пластификатора в поры графита может создавать объемную границу раздела фаз, увеличивая площадь соприкосновения электронного и ионного проводников, увеличивать плотность токов обмена, графитовая поверхность приобретает свойства редоксита.

Установлено влияние природы электродноактивных соединений (алкилсульфатов-алкилпиридиния) на электроаналитические свойства мембран на их основе. Показано, что растворимость электродноактивных соединений, константы экстракции и дибутилфталата, и константа диссоциации в фазе мембраны зависят от длины углеводородного радикала алкилсульфата и катиона алкилпиридиния, входящих в состав ЭАС. Электрохимические параметры мембраны – сопротивление, скорости переноса, коэффициенты потенциометрической селективности, пределы обнаружения ПАВ – также зависят от гидрофобных свойств ПАВ. По поверхностным и объемным свойствам мембран установлены основные стадии потенциалообразования и особенности переноса заряда через границы раздела фаз и в фазе мембраны ПАВ-сенсоров. По величинам сопротивления и пределам обнаружения ПАВ определен оптимальный состав мембран сенсоров, селективных к поверхностно-активным веществам.

Разработаны твердоконтактные потенциометрические сенсоры, селективные к анионным, катионным и неионным синтетическим ПАВ. Проведена их метрологическая аттестация органами Госстандарта РФ. Сенсоры с графитовым проводником использованы для детектирования ПАВ в проточных системах (водах Балтийского моря); сенсоры с Ag-токоотводом применены для тест-контроля за содержанием ПАВ в микрообъемах проб на твердых подложках. Природа ЭАС и их состояние в водных и органических средах определяют возможность моделирования мембран с заданными свойствами (варьирование предела обнаружения (ПрО), возможность отдельного определения гомологов ПАВ).

Исследованы транспортные процессы в условиях диффузионного массопереноса. Для описания процесса использовали упрощенное уравнение Нернста-Планка: $J = P(C_1 - C_2)$, где P – скорость потока в примембранном растворе (коэффициент проницаемости), C_1 и C_2 – концентрации растворов 1 и 2, причем $C_1 > C_2$. Показано, что проницаемости и потоки ионов ПАВ зависят от времени контакта мембран с раствором ионных ПАВ: через 2–3 мин данные параметры принимают стационарные значения.

Установлены зависимости проницаемости и потоков ионов от концентрации электродноактивных соединений, природы и концентрации контактирующих растворов. С увеличением числа метиленовых звеньев в молекулах ионных ПАВ указанные характеристики уменьшаются, что связано с процессами диссоциации электродноактивных соединений в фазе мембран: кажущиеся константы диссоциации зависят от гидрофобных свойств ПАВ. С уменьшением толщины мембран проницаемость и потоки ионов ионных ПАВ возрастают, что связано с диффузионными процессами в исследуемых мембранах.

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что электродноактивные соединения в фазе мембраны находятся в диссоциированном состоянии, и переносчиками зарядов в мембранах являются ионы алкилсульфатов и алкилпиридиния.



Для раздельного определения поверхностно-активных веществ проведено модифицирование поверхности мембран твердоконтактных сенсоров поливинилхлоридными молекулярными ситами с различным диаметром пор. Показана возможность раздельного определения ПАВ (гомологов алкилсульфатов натрия, хлоридов алкилпиридиния, полиоксиэтилированных нонилфенолов) в двух- и трехкомпонентных модельных смесях с использованием модифицированных сенсоров. Установлены оптимальные соотношения компонентов в модельных смесях. Это показывает, что использование молекулярных сит увеличивает селективность сенсоров и позволяет определять только одно из исследуемых веществ в многокомпонентных смесях. Структура поверхности поливинилхлоридных мембран и молекулярных сит исследована методом электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп BS-50, $U=60$ кВ, $I=20$ мкА; ИБФРМ РАН, г. Саратов) (рис.3).

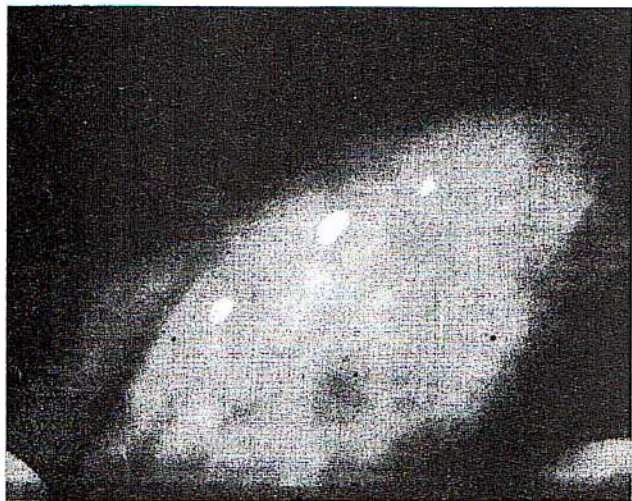


Рис.3. Снимок молекулярного сита на НФ-100 на электронном микроскопе BS-500 ($U = 60$ кВ, $I = 20$ мкА, увеличение 10000)

Для решения задачи раздельного определения гомологов поверхностно-активных веществ нами использован мультисенсорный подход. По величинам коэффициентов потенциометрической селективности ПАВ-сенсоров на основе ЭАВ показано, что мембраны проявляют чувствительность к основному и мешающему ионам, что позволяет использовать исследуемые электроды в мультисенсорном анализе.

Оценены параметры перекрестной чувствительности модифицированных и немодифицированных ПАВ-сенсоров. Показано, что немодифицированные ПАВ-электроды, проявляющие чувствительность к алкилсульфатам натрия, хлоридам алкилпиридиния, полиоксиэтилированным нонилфенолам, являются наиболее подходящими для использования их в мультисенсорном анализе.

Показана возможность создания мультисенсорных ПАВ-систем для количественного химического анализа двух- и пятикомпонентных смесей гомологов анионных, катионных, неионных поверхностно-активных веществ в различных соотношениях и концентрациях с обработкой аналитических сигналов методом искусственных нейронных сетей.

На примере органических ионообменников тетрафенилборатов физиологически активных аминов (новокаина, димедрола, лидокаина, папаверина) установлено, что близость физико-химических характеристик электродно-активных соединений обуславливает идентичность электроаналитических, динамических, транспортных, селективных свойств мембран и позволяет прогнозировать создание электродов для определения групп органических веществ (рис.4).

Для определения антибиотиков пенициллинового ряда (натриевые соли: бензилпенициллина, ампициллина и оксациллина) и аминогликозидов (сульфаты гентамицина (Gen) и канамицина (Kan)) в лекарственных формах нами были использованы ИСЭ с пластифицированными мембранами на основе ионных ассоциатов тетрадециламмония (TDA^+) с анионами бензилпенициллина (Pen), ампициллина (Am), оксациллина (Ox), а также тетрафенилбората (ТФБ) с гентамицином.

Исследованы физико-химические характеристики ионных ассоциатов (K_s , соотношение компонентов, термическая устойчивость) с использованием ИСЭ на основе различных органических ионообменников, чувствительных к антибиотикам различных групп: β -лактамам (пенициллины, цефалоспорины), аминогликозидам (I и II поколения), макролидам (эритромицин).

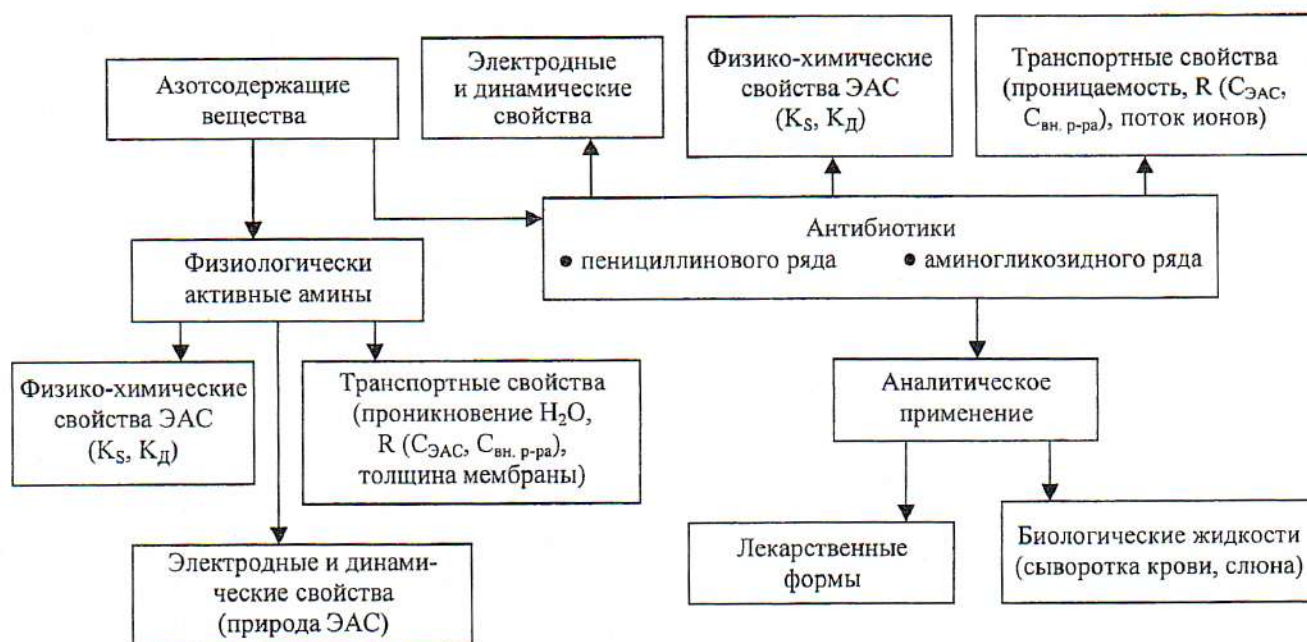


Рис. 4. Основные направления исследования сенсоров, чувствительных к азотсодержащим лекарственным веществам

Методом потенциометрического титрования установлено, что Pen-Na, Am-Na, Ox-Na реагируют с тетрадециламмонием бромидом (TDA-Br) в стехиометрическом соотношении 1:1, а гентамицин с тетрафенилборатом 1:2, т.е. являются электронейтральными соединениями, что подтверждает образование ионных ассоциатов. По рассчитанным величинам произведений растворимости (K_S) изучаемых соединений, которые составили $6,9 \cdot 10^{-8}$; $8,5 \cdot 10^{-8}$; $5,2 \cdot 10^{-10}$; $2,8 \cdot 10^{-8}$ для Pen-TDA, Am-TDA, Ox-TDA и Gen-ТФБ соответственно, сделан вывод о возможности их использования в качестве электродноактивных веществ мембран ИСЭ.

Определены основные электрохимические характеристики ИСЭ: линейный диапазон зависимости потенциала от величины рС, время отклика, дрейф потенциала, угловые коэффициенты электродных функций. Величины сопротивления фоновых мембран и мембран на основе ионных ассоциатов зависят от концентрации антибиотика в растворах ($5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$ М) и составляют 0,5–2 МОм. Показано, что основными переносчиками заряда в мембранах являются ионы антибиотиков.

Таким образом, на основе проведенных исследований разработан единый методологический подход к прогнозированию селективных свойств мембран в растворах органических соединений различных типов по их

химическим и электрохимическим параметрам. Показана возможность повышения селективности мембран путем модифицирования их поверхности молекулярными ситами с заданными размерами пор и создание мультисенсорных систем для отдельного определения ПАВ в гомологических рядах.

С 1986 по 1994 гг. на кафедре выполняются важнейшие хозяйственные и государственные исследования по разработке микроэлектродов для детектирования неорганических ионов (H^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-}) и органических соединений (НПАВ, физиологически активных аминов и др.) в микрообъемах проб на твердых подложках (Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Матерова Е.А., Хохлова Л.В., Гордеева О.В., Варыгина О.В., Барина О.В., студенты Кулапин А.И., Куряков С.В., Кутузова Н.Н.). В 1988 г. группа сотрудников за создание тест-методов определения неорганических и органических ионов награждена Премией Совета Министров СССР.

Проводились хозяйственные работы с казанским производственным объединением «Оргсинтез» по разработке ионометрических и спектрофотометрических методик определения суммарного и отдельного содержания неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) и полиэтиленгликолей (ПЭГ) в сточных водах (Сумина Е.Г., Кулапина Е.Г., Третьяченко Е.В., Черемисина Н.В.,



Козлов А.М.), с саратовским филиалом НИИ «Полимер» по разработке ионометрических методов раздельного определения НП АВ, в частности, ПЭГ, нахождения среднего числа оксиэтильных групп в производственных объектах, полиоксиэтилированных алкилфенолов при различных содержаниях ПЭГ, сульфатированных производных (Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., студентка Новикова Л.В.).

В настоящее время кафедра аналитической химии и химической экологии СГУ является ведущим и единственным центром в России в области ионометрии органических соединений. По ионометрии органических соединений на кафедре защищено 2 докторские диссертации (Кулапина Е.Г., Кулапин А.И.), 7 кандидатских диссертаций (Третьяченко Е.В., Кулапин А.И., Апухтина Л.В., Барина О.В., Аринушкина Т.В., Митрохина С.А., Овчинский В.А.), подготовлены к защите 2 кандидатские диссертации (Михалева Н.М., Барагузина В.В.). Опубликовано более 150 работ, сделано 70 докладов на всесоюзных, всероссийских, международных, региональных конференциях (рис. 5).

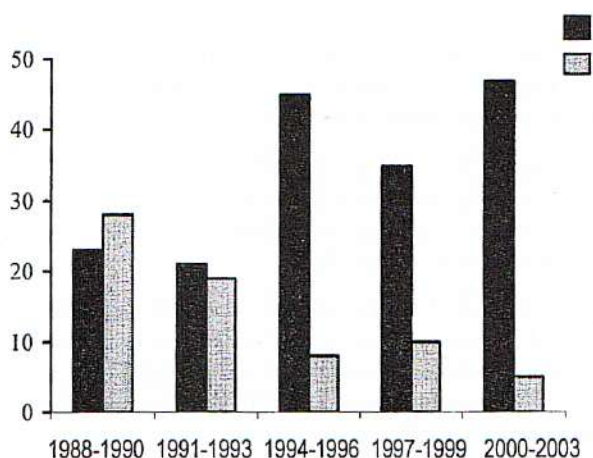


Рис.5. Диаграмма распределения числа публикаций (■) и научных докладов (▨) по ионометрии органических соединений

Список основных публикаций по ионометрии органических веществ

1. Кулапина Е.Г. Теоретические и прикладные аспекты применения мембранных селективных электродов в анализе органических соединений: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 1999.
2. Кулапин А.И. Физико-химические основы разработки и аналитическое применение твердоконтактных потенциометрических сенсоров, селективных к поверхностно-активным веществам: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2003.

3. Третьяченко Е.В. Электрохимические свойства и аналитические возможности НП АВ-селективных электродов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994.
4. Кулапин А.И. Твердоконтактные потенциометрические сенсоры, селективные к ПАВ различных типов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1996.
5. Апухтина Л.В. Физико-химические характеристики соединений барий-полиэток-силат-тетрафенилборат: электродные и аналитические свойства мембран на их основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1997.
6. Барина О.В. Ионселективные электроды для определения физиологически активных аминов и антибиотиков пенициллинового ряда: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1998.
7. Аринушкина Т.В. Аналитические возможности электродов, селективных к поверхностно-активным веществам различных типов и фенолу: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1999.
8. Митрохина С.А. Электроаналитические свойства мембран на основе соединений металл-полиэток-силат-тетрафенилборат: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2000.
9. Овчинский В.А. Новые модифицированные электроды для раздельного определения ионных поверхностно-активных веществ: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2002.
10. Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Чернова М.А., Матерова Е.А. Аналитические возможности пленочных алкилсульфатных электродов // Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, №12. С.2179–2182.
11. А.с. 1392480 СССР. Способ ионометрического определения сорбитала в присутствии сорбитана / Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Чернова М.А., Матерова Е.А., Назарова В.И., Перунова М.В. Бюл. изобр. 1988. №16. С.204.
12. Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Матерова Е.А., Кулапин А.И., Третьяченко Е.В. Электрохимические и аналитические свойства электродов, селективных к поверхностно-активным веществам. (Обзор) // Журн. аналит. химии. 1995. Т.50, №7. С.705–713.
13. Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Барина О.В., Матерова Е.А. Твердоконтактные электроды для определения некоторых азотсодержащих лекарственных препаратов // Журн. аналит. химии. 1995. Т.50, №7. С.774–777.
14. Чернова Р.К., Матерова Е.А., Третьяченко Е.В., Кулапин А.И. Селективные электроды для раздельного определения анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48, №10. С.1648–1652.
15. Чернова Р.К., Матерова Е.А., Михайлова А.М., Кулапин А.И. Твердоконтактные НП АВ-селективные электроды // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1994. Т.37, №4–6. С.40–44.
16. Чернова Р.К., Кулапин А.И., Чернова М.А., Матерова Е.А. Твердоконтактный электрод для определения анионных поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. 1995. Т.50, №3. С.301–304.
17. Чернова Р.К., Юрова Л.А., Кулапин А.И. Твердоконтактный электрод на основе мембран со смешанной функцией // Журн. аналит. химии. 1995. Т.50, №8. С.855–858.



18. Кулапина Е.Г., Анухтина Л.В. Селективные электроды на основе соединений барий(2+)-полиэтоксилат-тетрафенилборат // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №12. С.1275–1280.
19. Кулапина Е.Г., Анухтина Л.В. Исследование состояния электродноактивных соединений НПАВ-электродов в дибутилфталате // Журн. аналит. химии. 1998. Т.53, №2 С.160–163.
20. Кулапина Е.Г., Анухтина Л.В. Транспортные свойства мембран на основе соединений Ва(II)-полиоксиэтилированный нонилфенол-тетрафенилборат // Электрохимия. 1998. Т.34, №2. С.177–181.
21. Кулапина Е.Г., Баранова О.В. Применение ионоселективных электродов для определения лекарственных препаратов (Обзор) // Хим.-фарм. журн. 1997. Т.31, №12. С.40–45.
22. Кулапин А.И., Михайлова А.М., Матерова Е.А. Селективные твердоконтактные электроды для определения неионогенных поверхностно-активных веществ // Электрохимия. 1998. Т.34, №4. С.421–426.
23. Пат. 214110 6G01 №27/42. Способ раздельного определения анионных, катионных и неионогенных ПАВ / Кулапин А.И., Аринушкина Т.В. Бюл. изобр. 1999. №31.
24. Кулапин А.И., Аринушкина Т.В. Твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе ионных ассоциатов цетилпиридиния с додецилсульфатом и тетрафенилборатом, селективные к различным поверхностно-активным веществам // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №11. С.1218–1223.
25. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Кулапин А.И., Митрохина С.А. Селективные мембранные электроды для определения синтетических поверхностно-активных веществ (Обзор) // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т.66, №11. С.3–15.
26. Кулапина Е.Г., Анухтина Л.В., Королева С.А. Соединения свинец (II)-полиэтоксилат-тетрафенилборат как электродноактивные компоненты мембран селективных электродов // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №2. С.185–188.
27. Кулапина Е.Г., Овчинский В.А. Новые модифицированные электроды для раздельного определения анионных поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №2. С.189.
28. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Анухтина Л.В., Митрохина С.А., Матерова Е.А. Электроаналитические, динамические и транспортные свойства НПАВ-селективных мембран // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №11. С.1154–1159.
29. Кулапин А.И., Аринушкина Т.В. Методы раздельного определения синтетических поверхностно-активных веществ (Обзор) // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т.67, №11. С.3–11.
30. Кулапина Е.Г., Баранова О.В. Электрохимические свойства мембран на основе ассоциатов физиологически активных аминов с тетрафенилборатом // Электрохимия. 2001. Т.37, №8. С.935–940.
31. Кулапина Е.Г., Баранова О.В. Ионоселективные электроды для определения азотсодержащих лекарственных веществ // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56, №5. С.518–522.
32. Кулапин А.И., Чернова Р.К., Кулапина Е.Г. Новые модифицированные электроды для раздельного определения полиоксиэтилированных нонилфенолов // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, №7. С.760–765.
33. Кулапин А.И., Михайлова А.М., Кулапина Е.Г. Транспортные свойства пластифицированных мембран на основе органических ионообменников // Электрохимия. 2002. Т.38, №4. С.435–439.
34. Кулапин А.И., Матерова Е.А., Кулапина Е.Г. Твердоконтактные потенциометрические сенсоры с пластифицированными мембранами (Обзор) // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т.68, №12. С.3–11.
35. Кулапин А.И., Чернова Р.К., Никольская Е.Б., Кулапина Е.Г. Модифицированные потенциометрические сенсоры для раздельного определения катионных поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, №3. С.318–322.
36. Кулапин А.И., Михайлова А.М., Кулапина Е.Г. Стабилизация потенциала твердоконтактных сенсоров, селективных к поверхностно-активным веществам // Электрохимия. 2003. Т.39, №5. С.651–656.
37. Кулапина Е.Г., Михалева Н.М., Шмаков С.Л. Раздельное определение гомологов алкилсульфатов натрия // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59, №5. С.547–550.
38. Kulapina E.G., Mikhaleva N.M. The analysis of multicomponent solutions containing homologous ionic surfactants with sensor arrays // Sensors and Actuators B. 2004 (accepted, available online 6 August, 2004).
39. Kulapin A.I., Chernova R.K., Kulapina E.G., Mikhaleva N.M. Separate detection of homologous surfactants by means of solid-contact unmodified and modified with molecular sieves potentiometric sensors // Talanta (accepted, available online 13 October, 2004).
40. Кулапина Е.Г., Барагузина В.В., Кулапина О.И. Ионоселективные электроды для определения антибиотиков пенициллинового ряда в биологических жидкостях и лекарственных формах // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59, №9. С.971–975.
41. Кулапина Е.Г., Барагузина В.В., Кулапина О.И. Ионметрическое определение гентамицина и канамицина в биологических и лекарственных формах // Хим.-фарм. журн. 2004. Т.39, №9. С.48–51.