
НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ В РАЗДЕЛЕНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ ГОМОЛОГОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Е.Г. Кулапина, Н.М. Михалева, Р.К. Чернова, А.И. Кулапин, В.А. Овчинский

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

Показана возможность модифицирования поверхности мембран твердоконтактных потенциометрических ПАВ-сенсоров нанофильтрационными мембранами с различным диаметром пор, что позволяет детектировать гомологи анионных, катионных и неионных поверхностно-активных веществ. Оценены количественные характеристики мембранного транспорта (проницаемости и потока ионов) в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока, а также разделяющая способность пластифицированных поливинилхлоридных ионообменных и нанофильтрационных мембран. Проницаемости и потоки ионов для нанофильтрационных мембран принимают более высокие значения, чем для ионообменных мембран. Для нанофильтрационных мембран проницаемости и потоки ионов зависят от природы порообразователя, что позволяет проводить разделение гомологов анионных, неионных ПАВ в многокомпонентных смесях. С использованием нанофильтрационных мембран удастся разделить бинарные смеси гомологов ионных ПАВ.

Ключевые слова: нанофильтрационные мембраны, поверхностно-активные вещества, проницаемость, поток ионов.

The possibility of modifying of membrane surface of solid-contact electrodes with nanofiltering membranes is shown. This fact allows to detect of homologous anionic, cationic and non-ionic surfactants. Quantitative characteristics of membrane transport (permeability and ion fluxes) and separate ability of a poly(vinyl chloride) ion-exchange and nanofiltering membranes were evaluated at diffusion mass carry and a direct current. For nanofiltering membranes the permeabilities and ion fluxes have higher values than for ion-exchange membranes because passage of surfactants occurs much faster. The permeabilities and ion fluxes for nanofiltering membranes depend by nature of pore generators. This fact allows to spend the separation of anionic and non-ionic surfactants in multicomponent mixtures. Binary mixtures of homologous surfactants were divided with nanofiltering membranes.

Key words: nanofiltering membranes, surfactants, permeability, ion fluxes.

Введение

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в качестве сырья и добавок при получении моющих, чистящих средств, детергентов, стабилизаторов эмульсий, смачивателей, флотореагентов, что обуславливает необходимость их определения в технологических и производственных объектах, препаратах бытовой химии, косметико-гигиенических средствах, лекарственных препаратах, пищевых продуктах, а также различных водах.

Сложность анализа различных объектов, содержащих ионные и неионные ПАВ, заключается в том, что синтетические ПАВ, как правило, не являются индивидуальными соединениями. Количественное определение ионных ПАВ предполагает нахождение молекулярно-массового распределения анионных или катионных ПАВ по гидрофобному радикалу, НПРАВ (неионные поверхностно-активные вещества) – по степени оксиэтилирования.

Основное внимание уделяется сочетанию методов разделения и последующего определения ионных ПАВ в многокомпонентных смесях, а также общие перспективы развития комбинированных аналитических методов, отличающихся высокой чувствительностью и избирательностью определения.

Раздельное определение гомологов ионных ПАВ. Существует большое число методов разделения гомологов ПАВ с последующим определением отдельных компонент различными методами детектирования [1-27].

Жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ЖХ-МС) была применена для раздельного определения алкилбензолсульфонатов с длиной углеводородного радикала $C_{10} - C_{14}$ в природной и морской воде с использованием гидрофильной полимерной колонки (подвижная фаза – ацетонитрил – вода, содержащая 0,8 mM ацетат дип-бутиламония и 0,2 M уксусной ки-

слоты) и твердофазной экстракции. Пределы обнаружения составляют для стандартов 13–47 нг/л [1].

Для раздельного определения четвертичных алкилбензиламмониевых, алкилтриметил-аммониевых соединений и солей алкилпиридиния использован метод капиллярного электрофореза с УФ-детектированием. Для оценки правильности использовался метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Разделение проводилось в водных и неводных средах, а также в косметических и фармацевтических препаратах. Показано раздельное определение катионных и анионных (линейные алкилбензолсульфонаты натрия) ПАВ а промышленных образцах [5]. Метод жидкостной экстракции использован для экстракции линейных алкилбензолсульфонатов из осадочных отложений метанолом при 100°C и 100 атм. Дальнейшую идентификацию проводили методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) [6].

Раздельное определение смесей катионных ПАВ (хлориды бензалкония и цетилпиридиния) в фармацевтических, косметических препаратах и продуктах бытовой химии было проведено методом капиллярного зонного электрофореза в сочетании с мицеллярной электрокинетической хроматографией и использованием фонового электролита [9].

Ион-парная обратно-фазовая хроматография с кондуктометрическим детектированием была использована для контроля биологического распада анионных ПАВ в течение процесса рециркуляции сточных вод предприятий. Присутствие неионных ПАВ не влияет на результаты анализа. Динамические линейные диапазоны для контролируемых ПАВ: Igeron ТС-42, аммоний лаурилсульфата, лауретсульфата и алкил (C₁₀ – C₁₆) эфирсульфатов натрия составляют 2-500, 1-500, 2,5-550 и 3,0-630 мкг/мл [10].

Описано одновременное определение гомологов двух четвертичных аммониевых оснований алкилтриметил- и диалкилдиметиламмоний бромидов (C₁₂-C₁₈) с

помощью капиллярного электрофореза и УФ-детектора. Наиболее эффективное разделение достигалось при использовании 10 мМ раствора фосфатного буфера с 57,5% ТГФ и 3 мМ раствора ДДС с рН 4,3. Метод был использован для определения катионных ПАВ в бальзамах для волос и кондиционерах для белья [2].

Хемилюминесценция в проточно-инжекционном варианте применена для определения катионных ПАВ: додецил-, цетилтриметиламмоний бромидов и цетилпиридиний хлорида в модельных растворах, речной и питьевой водах, шампунях-кондиционерах. Метод определения основан на уменьшении интенсивности эмиссии *N*-бромсукцинимид-люминола и *N*-хлорсукцинимид-люминола хемилюминесцентных реакций. Пределы обнаружения составляют 0,86, 0,84 и 0,42·10⁻⁵ М для додецил-, цетилтриметиламмоний бромидов и цетилпиридиний хлорида соответственно [3].

Показано использование α - и β-циклодекстрина для разделения серий катионных ПАВ, гомологов алкилбензилдиметиламмония с различной длиной алкильной цепи (C₁₀-C₁₈) в капиллярном электрофорезе [7].

Капиллярный электрофорез используется для определения суммарного содержания линейных алкилбензол-сульфонатов натрия, а также их гомологического изомерного распределения в продуктах бытовой химии и сточных водах [8].

Раздельное определение гомологов неионных ПАВ. Сложность количественного определения гомологов неионных поверхностно-активных веществ заключается в том, что различные композиционные смеси, сточные воды, осадки очистных сооружений и т.д. содержат смесь их изомеров, гомологов и олигомеров.

Газовая хроматография с пламенно ионизационным детектором и масс-спектрометрия применяются для анализа полиоксиэтилированных алкилфенолов [28]. Высокомолекулярные олигомеры с низкой летучестью плохо разделяются с помощью ГХ. Наиболее эффективным и

широко используемым методом является ВЭЖХ [29-45, 47, 48, 49, 50].

Неионогенные ПАВ (полиэтокселированные нонилфенолы) и продукты их деградации (полиэтиленгликоли, полиэтокселированные карбоксилаты нонилфенолов др.) были идентифицированы и количественно определены в различных сточных водах методом, основанным на последовательной твердофазной экстракции с последующим детектированием ЖХ-МС. Пределы обнаружения составляют 1,1-4,1 мкг/л для сточных вод и 0,11-0,28 мг/кг для осадков очистных сооружений [35].

Нормально- и обратно фазовые хроматографические технологии успешно применяются для анализа растворов, содержащих полиоксиэтилированные алкилфенолы [39-45]. Gundersen J.L. использовал графитовую углеродистую колонку для раздельного определения изомеров полиэтоксидов методом ВЭЖХ [41]. В работе [42] показано сочетание методов обратно-фазовой ВЭЖХ с электроспреей ионизацией и масс-спектрометрией для анализа полиоксиэтилированных алкилфенолов и их метаболитов в жидких средах. Нормально-фазовая ВЭЖХ в сочетании с ионизацией и МС использовалась для количественного определения полиоксиэтилированных нонилфенолов в морских осадках [43].

В работе [44] описывается аналитическая процедура для одновременного определения полиэтокселированных алифатических и ароматических неионных ПАВ в водных матрицах. Анализируемые вещества были извлечены из водных растворов с помощью графитированной угольной сажи и обработаны 1-нафтилизотиоцианатом для получения производных. Раздельное определение алифатических и ароматических неионных ПАВ проводилось методом обратно-фазовой ВЭЖХ в сочетании с флуоресцирующим детектором. Предложенная методика была применена для анализа сточных вод предприятий. Метод позволяет проводить экспрессное, точное и надежное определение

неионных ПАВ на уровне концентраций 0,1 мкг/л [44].

Предложен метод определения неионных ПАВ: октилфенолполиэтоксидатов, нонилфенолполиэтоксидатов и алифатических полиэтоксидатов на основе спиртов и их метаболитов (нонилфенола и октилфенола) в шламах и сточных водах промышленных предприятий. Этот метод основан на экстракционной технологии извлечения неионных ПАВ из анализируемых образцов. Количественное определение и идентификация индивидуальных соединений проводилась ЖХ-МС. Обратно-фазовая ЖХ позволяла элюировать все олигомерные составляющие каждого гомолога, представленных в отдельном пике. Объединение откликов всех олигомеров в отдельный пик увеличило интенсивность определения на уровне низких концентраций определяемых веществ. Предел обнаружения составляет 0,1 мкг/л в сточных водах и 10 нг/г – в шламах [45].

Разработана аналитическая процедура для определения алифатических этоксилов на основе спиртов в неочищенных сточных водах. Определяемые вещества были извлечены с помощью твердофазной экстракции на стиrolдифинилбензолном диске. Десорбцию веществ проводили с помощью метанола и после испарения растворителя остаток анализировали методом обратно-фазовой ЖХ-МС [46].

Для раздельного определения этоксилов жирных спиртов с 15-20 ОЭГ (оксиэтильные группы) описан метод, который базируется на комбинации двух различных хроматографических способов для определения структурных единиц: полиоксиэтильной цепи и гидрофобной части [47].

Капиллярная суперкритическая флюидная хроматография с пламенно ионизационным детектором использовалась для количественного определения нонил- и октилфенолов [48]. Оценены преимущества и недостатки методов суперкритической флюидной хроматографии с УФ-детектором и ВЭЖХ-УФ, использованных

для разделения алкилфенолов по степени окисэтилирования [50].

Для раздельного определения гомологов анионных и неионных ПАВ используется ВЭЖХ [51-53]. Для одновременного извлечения и определения фторированных анионных и неионных ПАВ в сточных водах был предложен метод, включающий ЖХ-МС после извлечения анализируемых веществ экстракцией и испарением. Предел обнаружения составляет выше 6-10 мг/кг сухого остатка [53]. Метод ЖХ-МС применяется для количественного определения алкилсульфатов и алкилэтоксисульфонов с длиной углеводородного радикала C_{12} - C_{15} и числом оксэтильных групп 0-8 в объектах окружающей среды (речных и сточных водах) [54].

Таким образом, для целей раздельного определения ПАВ в гомологических рядах наиболее часто используются различные хроматографические методы, капиллярный зонный электрофорез, капиллярный изотахорез, обратный осмос, ультрафильтрация и микрофильтрация [1-54]. Эти методы сочетаются с хроматографическими, спектроскопическими и масс-спектрометрическими методами детектирования.

Применение ИСЭ (ионоселективные электроды) для раздельного определения гомологов ионных и неионных ПАВ. Для целей определения гомологов ионных ПАВ в сложных смесях прямому потенциометрическому методу отводится небольшое место [55,56]. Это связано с необходимостью постоянного контроля за величиной стандартного потенциала и крутизны электродной функции, с трудностями в создании фона, близкого по составу исследуемой пробы. Гораздо чаще рассматривается потенциометрическое титрование как бинарных, так и более сложных смесей ПАВ с соответствующими ионоселективными электродами (ИСЭ) [57-59].

Для потенциометрического определения индивидуальных ПАВ в смесях использовались ИСЭ, мембраны которых

содержат комплексные соединения с соответствующими ПАВ, а также ионные ассоциаты катионных ПАВ с анионными. При этом наибольший интерес вызывают электроды на основе мембран со смешанной функцией, позволяющие проводить раздельное определение как анионных, так и катионных ПАВ в присутствии их гомологов [60,61].

В литературе преобладают описания электродов, обратимых к алкилсульфатам, алкил- и алкиларилсульфонатам с различной длиной алкильного радикала. Потенциометрический отклик таких электродов обеспечивает наличие в мембране ионных ассоциатов анионных ПАВ с четвертичными аммониевыми и пиридиниевыми основаниями, с кристаллическим фиолетовым, метиловым зеленым и другими органическими реагентами [55,56,58,59].

Показано, что жидкостные электроды на основе ионных ассоциатов анионных ПАВ с катионными и органическими красителями применены для потенциометрического титрования смесей алкилсульфатов, алкиларилсульфонатов с различной длиной углеводородного радикала [60,61]. Потенциометрическое титрование анионных ПАВ в смесях с ИСЭ типа «coated-wire» (покрытой проволоки) с мембраной на основе комплекса додецилсульфата натрия (ДДС) с гиамином проведено авторами [59].

Наиболее широко для раздельного определения гомологов анионных ПАВ применяются ИСЭ с пластифицированными поливинилхлоридными (ПВХ) мембранами [55-59] как в варианте прямой потенциометрии [55,56], так и потенциометрического титрования [57-59]. Для определения алкилсульфатов в присутствии додецилбензолсульфоната натрия (ДДБС) и типа НВ7 (коммерческого продукта, состоящего из смеси алкилсульфатов) предложены трубчатые сенсоры с ПВХ-мембраной на основе ионных ассоциатов солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) с ДДБС [55]. Показана возможность раздельного определения

алкилсульфатов в промывочных растворах для печатных плат при высокой ионной силе растворов и $\text{pH} = 13$ (предел обнаружения $\text{PrO} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М для ДДБС, $8,9 \cdot 10^{-6}$ М для децилсульфата натрия).

Электроды, селективные к катионным поверхностно-активным веществам (КПАВ), применяются чаще всего для потенциометрического титрования смесей четвертичных аммониевых и пиридиниевых оснований; реже определение отдельных представителей КПАВ при совместном присутствии проводится методом прямой потенциометрии [57,62]. Используются ИСЭ различных конструкций и с различными типами мембран: жидкостными [62] и ПВХ-пластифицированными мембранами [57].

Пента-о-алкилированные н-третбутилкаликс[5]арены предложены в качестве ионофоров в ИСЭ с жидкой мембраной, селективной к иону н-бутиламмония в присутствии гомологов, щелочных металлов и аммония [62]. Наибольшая чувствительность ($\text{PrO} = 3,0 \cdot 10^{-6}$ М) достигается при использовании каликс[5]арена, содержащего изогексилловый заместитель. ИСЭ с ПВХ-пластифицированными мембранами со смешанной функцией для отдельного определения солей ЧАО в смесях методом потенциометрического титрования предложены авторами [57].

Селективные электроды с ПВХ-мембранами, содержащими тетрафенилборат тетраалкиламмония (твердоконтактные ИСЭ) и тетра(п-хлорфенил)борат тетрабутиламмония (жидкостные ИСЭ с внутренним заполнением) разработаны и рекомендованы для отдельного определения солей ЧАО с различной длиной углеводородного радикала [60,61]. ПВХ-пластифицированные мембранные электроды на основе фосфорилсодержащих подандов предложены для потенциометрического титрования солей алкилпиридиния [63]. Электроды применены для анализа как растворов индивидуальных солей алкилпиридиния, так и их смесей, например, смеси додецил- и цетилпиридиния.

Методом потенциометрического титрования показана возможность отдельного определения неионных ПАВ и полиэтиленгликолей в промышленных образцах полиоксиэтилированных алкилфенолов [64, 65].

Таким образом, ионоселективные электроды могут быть использованы для отдельного определения гомологов ионных и неионных ПАВ в смесях как в варианте прямой потенциометрии, так и потенциометрического титрования. Однако, применение электродов в анализе многокомпонентных смесей ПАВ связано с большими трудностями. Это вызвано малой специфичностью большинства описанных электродов по отношению к гомологам ПАВ. Кроме того, чувствительность потенциометрических определений ПАВ в природных объектах снижена из-за загрязнения мембранной поверхности ИСЭ легко адсорбируемыми крупными молекулами (например, гуминовыми фульвокислотами).

В связи с последним в настоящей работе для отдельного определения гомологов ионных и неионных ПАВ предлагается: модифицирование поверхности мембран молекулярными ситами с различным диаметром пор; применение наночистот мембран для разделения бинарных смесей гомологов ПАВ.

Материалы и методы исследования

В работе исследовались модифицированные и немодифицированные твердоконтактные ПАВ-сенсоры с поливинилхлоридными мембранами; электронный проводник – графит. Для моделирования состава ПАВ-сенсоров использовались: инертная матрица поливинилхлорид (марки С-70), растворитель-пластификатор – дибутилфталат (ДФФ) и электродно-активные соединения (ЭАС) – ионные ассоциаты алкилпиридиния с додецилсульфатом, цетилпиридиния с алкилсульфатами и тетрафенилборатом (ЦП-ТФБ) – сенсоры на ионные ПАВ. Оптимальный состав мембран: $C_{\text{ЭАС}} = 0,002-0,001$ моль/кг ДБФ; соотношение ПВХ : ДБФ =

1 : 3. Активными компонентами мембран НПАВ - сенсоров являлись соединения полиоксиэтилированных нонилфенолов (НФ-10, НФ-12) или спирта (синтанол ДС-10) с ионами бария (II) и тетрафенилборатом (НПАВ-Ва-ТФБ), цетилпиридиний-тетра-фенилборат. Оптимальный состав НПАВ-мембран: $C_{ЭАС} = 0,1$ моль/кг ДБФ, соотношение ПВХ:ДБФ = 1:2.

В качестве нанофильтрационных мембран – модификаторов мембранной поверхности использовали ПВХ-сита, поробразующих веществ – водорастворимые гомологи алкилсульфатов и катионов алкилпиридиния с различной длиной углеводородного радикала и полиоксиэтилированных нонилфенолов с различной степенью полиоксиэтилирования ($C_{ПАВ} = 0,2-2\%$).

Синтезированные молекулярные сита с заданными размерами пор ($C_{ПАВ} = 0,2-2\%$) представляли собой инертную матрицу из ПВХ, пластифицированную ДБФ. Для приготовления ситовой композиции в бюкс помещали навески растворителя-пластификатора и соответствующего ПАВ, геометрические размеры молекул которого соответствуют размерам пор молекулярного сита, затем при перемешивании на магнитной мешалке приливали 2 мл ТГФ и постепенно добавляли навеску ПВХ. Полученную ситовую композицию выливали в чашку Петри и оставляли на 2-3 суток. После испарения растворителя эластичную, прозрачную плёнку помещали в стакан, содержащий 500 мл дистиллированной воды, и выдерживали в течение 7 суток, меняя воду каждые 24 часа. Полноту удаления молекул ПАВ из молекулярных сит контролировали потенциометрически с твердоконтактными немодифицированными сенсорами.

Для модифицирования поверхности мембран сенсоров молекулярные сита наклеивали на мембранную поверхность специальным клеем, состоящим из смеси ПВХ с ДБФ, и выдерживали сенсоры на воздухе в течение 24 часов.

Перед работой модифицированные и немодифицированные электроды кондиционировали 24 часа в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе ЦП (хлорида цетилпиридиния) (КПАВ - сенсоры), ДДС (додецилсульфата натрия) (АПАВ - сенсоры) и дистиллированной воде (НПАВ - сенсоры). Потенциометрические измерения проводили на иономере универсальном И-130 М с погрешностью ± 1 мВ; электрод сравнения – хлоридсеребряный.

Структуру поверхности поливинилхлоридных мембран и молекулярных сит исследовали методом электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп BS-50, $U = 60$ кВ, $I = 20$ мкА; увеличение 10000).

Исследовали гомологи алкилсульфатов натрия $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$ ($n=10-16$), хлоридов алкилпиридиния $C_nH_{2n+1}C_5H_4NCl$ ($n=12-18$) и полиоксиэтилированных нонилфенолов $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ ($m=10-100$) с содержанием основного вещества 89-99%.

Транспортные свойства мембран в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока ($I = 5$ мкА) изучали в ячейке, состоящей из двух отделений (в одном находились растворы ПАВ различной концентрации - источник, в другом – дистиллированная вода - приемник), между которыми располагалась мембрана или молекулярное сито. Изменение концентрации ПАВ в приемнике определяли потенциометрически с использованием твердоконтактных ПАВ - сенсоров.

Для описания транспортных процессов в ячейке использовали упрощенное уравнение Нернста-Планка: $J = P(C_1 - C_2)$, где J – поток ионов, P – коэффициент проницаемости, м/с; C_1 и C_2 – концентрации растворов 1 и 2, причем $C_1 \gg C_2$, М; для проницаемости мембран – уравнение:

$$\ln \left\{ 1 - \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) \frac{C_2^t}{C_1^0} \right\} = -PS \left[\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right] t$$

где C_2^t – средняя молярная концентрация раствора в секции приемника в момент

времени t ; C_1^0 - исходная молярная концентрация раствора в секции источника; V_1 и V_2 - объемы секций ячейки, m^3 ; $V_1 = V_2$; S - площадь поверхности мембраны, m^2 ; t - интервал времени, с.

Коэффициент проницаемости ионообменной мембраны P может быть рассчитан по наклону графика, построенного в координатах величины $-\ln \left\{ 1 - \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) \cdot \frac{C_2^t}{C_1^0} \right\}$ от времени.

Результаты исследования

Электродные функции немодифицированных ПАВ-сенсоров выполняются в растворах алкилсульфатов ($C_{10} - C_{16}$), алкилсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, хлоридов алкилпиридиния, цетилтриметиламмония, полиоксиэтилированных нонилфенолов (НФ- m) в интервале концентраций $n \cdot 10^{-6}$ (10^{-5}) - $n \cdot 10^{-3}$ (10^{-2}) М (верхняя граница концентрационного интервала связана с различной величиной ККМ - критической концентрации ми-

целлообразования ПАВ). Коэффициенты потенциометрической селективности $K_{i/j}^{пот}$ немодифицированных ПАВ-мембран, рассчитанные по методу смешанных растворов к алкилсульфатам, катионам алкилпиридиния, полиоксиэтилированным нонилфенолам имеют невысокие значения, т.е. электроды позволяют детектировать или индивидуальные ПАВ, или суммарное содержание ПАВ отдельных типов. Коэффициенты потенциометрической селективности зависят от гидрофобных свойств ионных ПАВ.

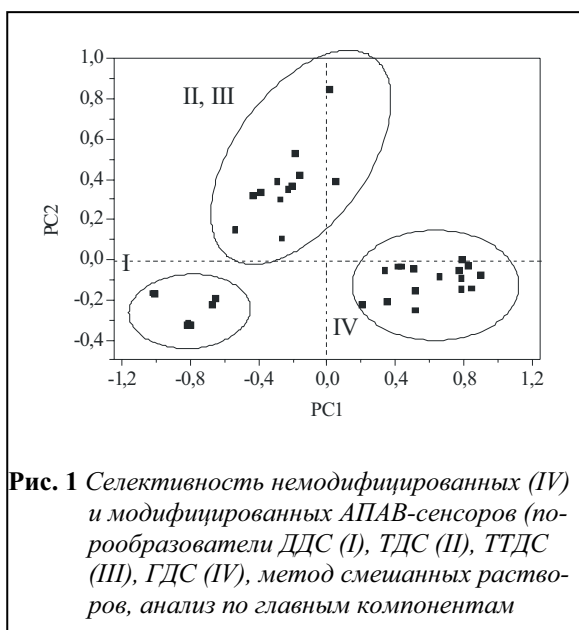
Для повышения селективности ПАВ-сенсоров в настоящей работе предложено модифицирование поверхности мембран поливинилхлоридными молекулярными ситами с различным диаметром пор.

В табл. 1 представлены электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных сенсоров в растворах анионных, катионных и неионных ПАВ и их смесях.

ЭАС	Раствор	Порообразователи	Интервал линейности электродных функций, М	Угловой коэффициент α , мВ/рС	Время отклика, мин	Дрейф потенциала, мВ/сут	Срок службы, мес
ДП-ТДС	ТДС	-	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	57 ± 1	0,5-1	2-3	12
	ГДС	-	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	59 ± 3	0,5-1	2-3	12
	ТДС	ТДС	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	55 ± 1	1-2	2-3	4-5
	ТТДС	ТДС	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	27 ± 3	1-2	2-3	4-5
	ТДС-ТТДС (1:1)	ТДС	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	57 ± 2	1-2	3-5	4
ЦП-ТФБ	ДП	-	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	57 ± 2	1-2	2-3	12
	ДП	ДП	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	56 ± 2	2-3	2-3	4-5
	ЦП	ДП	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	17 ± 6	3-4	2-3	4-5
	ДП-ЦП (1:1)	ДП	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	56 ± 3	3-4	3-5	4
НФ-40-Ва-ТФБ	НФ-40	-	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	26 ± 1	3-4	3-4	6-7
	НФ-12	НФ-40	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	28 ± 1	4-5	3-4	4
	НФ-40	НФ-40	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	27 ± 1	4-5	3-4	4
	НФ-60	НФ-40	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	14 ± 1	4-5	4-5	4
	НФ-40-НФ-60 (1:1)	НФ-40	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	29 ± 2	4-5	4-5	3

Таблица 1. Электрохимические характеристики немодифицированных и модифицированных твердоконтактных сенсоров в растворах гомологов анионных, катионных и неионных ПАВ ($n=3, P=0,95$)

Модифицирование мембранной поверхности молекулярными ситами не влияет на основные электрохимические характеристики сенсоров. Увеличение времени отклика, вероятно, связано с кинетическими ограничениями проникновения ПАВ через молекулярное сито, а уменьшение срока службы – с залипанием пор молекулярных сит. Пропускающая способность молекулярных сит зависит от размеров молекул порообразователей. Молекулярное сито пропускает лишь те поверхностно-активные вещества, размеры молекул которых меньше или сопоставимы с размерами порообра-



завателей. Ионы, имеющие большие размеры, не проходят через молекулярные сита, о чем свидетельствует отсутствие электродных функций (табл. 1).

Для модифицированных электродов коэффициенты селективности уменьшаются на 3-4 порядка, что свидетельствует о возможности раздельного определения гомологов ПАВ (рис. 1).

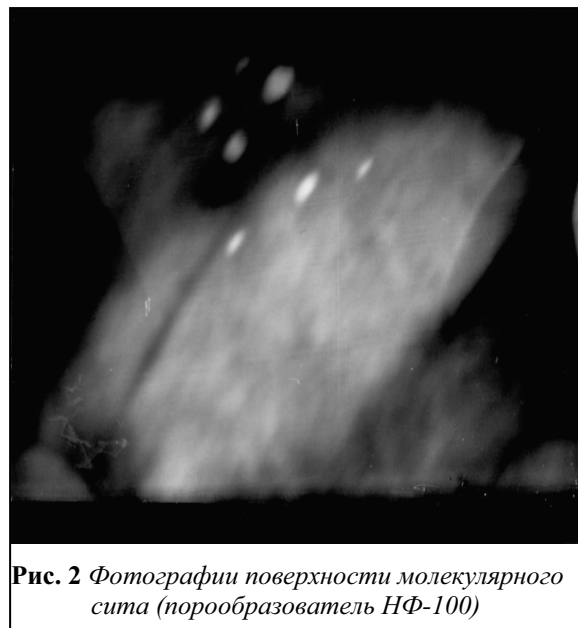
В соответствии с селективными свойствами исследуемые АПАВ-сенсоры можно условно разделить на четыре группы: I, II, III с разной степенью селективности и IV - неселективные. Последние не обладают селективностью к основному иону, они проявляют чувствительность к мешающему иону (рис. 1).

Для подтверждения пропускающей способности молекулярных сит и наличия в

них пор, соответствующих геометрическим размерам молекул ПАВ, их поверхность, а также поверхность ионообменных мембран изучалась с помощью электронной микроскопии. Исследовались молекулярные сита с различной концентрацией ПАВ, введенных в него на стадии формирования ($C=0,2-2\%$).

На рис. 2 в качестве примера представлены снимки молекулярного сита (порообразователь – НФ-100, $C=1\%$), полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Установлена неоднородность поверхности исследуемых пленок, размеры пор варьируются в достаточно широких пределах – 55-100 нм.

Разделяющую способность поливинилхлоридных молекулярных сит при анализе



2-3-х компонентных модельных смесей полиоксиэтилированных нонилфенолов, алкилсульфатов натрия, хлоридов алкилпиридиния проводили при различном соотношении компонентов в смеси (10:1 – 1:10) при варьировании концентраций $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Количественное определение ПАВ проводили с немодифицированными твердодоктактными ПАВ-сенсорами (табл. 2).

Модифицированные электроды позволяют определять отдельные представители алкилпиридиниевого ряда в смеси, различающиеся на одну CH_2 -группу. Аналогичные закономерности выявлены при модифици-

ровании молекулярными ситами АПАВ- и НПАВ-селективных мембран.

Модифицированные поливинилхлоридными молекулярными ситами сенсоры могут быть использованы для определения только одного гомолога в смеси.

Пропускающая способность нанофильтрационных мембран с различным диаметром пор. Оценка проницаемости и потока ионов через молекулярные сита для алкилсульфат-анионов, катионов алкилпиридиния и полиоксиэтилированных нонилфенолов проводилась в условиях постоян-

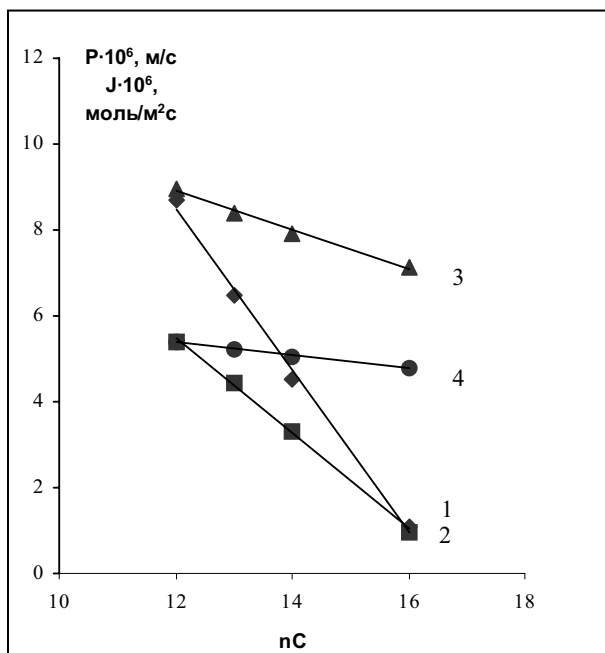


Рис. 3 Зависимости проницаемости (1,3) и потока ионов (2,4) через молекулярные сита от длины углеводородного радикала АПАВ в 10^{-3} М растворе источника. Порообразователи – ионы додецил- (1,2) и гексадецилсульфата (3,4)

ного тока, как для индивидуальных гомологов ПАВ, так и их бинарных смесей при различном соотношении компонентов (рис. 3).

Проницаемости и потоки ионов для молекулярных сит принимают более высокие значения, чем для ионообменных мембран, т.е. проникновение ПАВ через сито происходит значительно быстрее. Пропускающая способность нанофильтрационных мембран зависит от размеров порообразователей. С увеличением длины углеводородного ради-

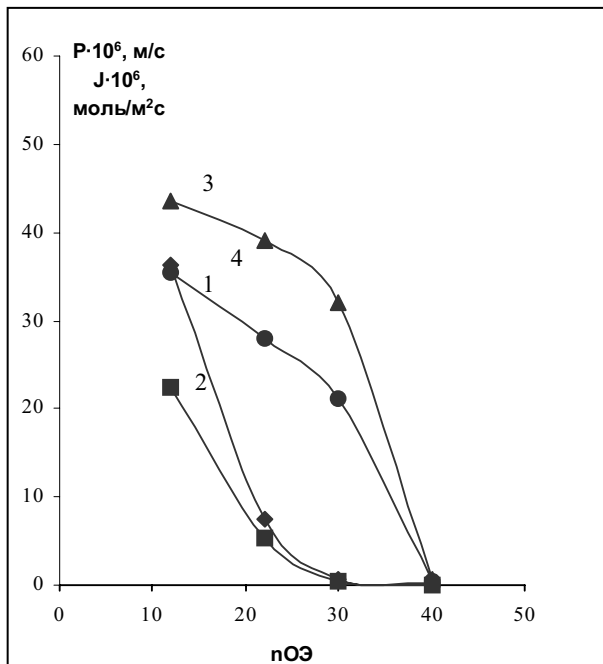


Рис.4 Зависимости проницаемости (1,3) и потока (2,4) НПАВ через молекулярные сита от числа ОЭГ: порообразователи НФ-12 (1,2); НФ-30 (3,4); $C_{НФ-т} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{пор} = 1\%$, $I = 5$ мкА)

кала алкилсульфат-ионов в растворе пропускающая способность молекулярных сит уменьшается.

Аналогичные зависимости получены для нанофильтрационных мембран на основе полиоксиэтилированных нонилфенолов (рис. 4).

Пропускающая способность молекулярных сит по отношению к алкилсульфатам больше, чем к полиоксиэтилированным нонилфенолам, что, вероятно, связано со стерическими трудностями проникновения крупных молекул нонилфенолов через молекулярное сито.

С использованием нанофильтрационных мембран удается разделить бинарные смеси гомологов ионных ПАВ. Так, например, смесь додецил- и гексадецилсульфатов натрия разделяется на отдельные компоненты с использованием молекулярного сита на основе ДДС – кривые титрования имеют один скачок, тогда как молекулярное сито на основе ГДС пропускает оба компонента – на кривых титрования наблюдается два скачка (рис. 5). Количественное определение ПАВ проводилось с твердоконтактными немодифицированными ПАВ-сенсорами.

Смесь	Определяемый компонент (порообразователь)	Введено, мг/л	Найдено ($X \pm \Delta X$), мг/л	D, %
ДП-ПДП	ДП	1,40	$1,37 \pm 0,09$	2,1
ДДП-ЦП	ДДП	7,80	$8,03 \pm 0,42$	2,9
ДП-ПДП-ЦП	ДП	18,00	$17,32 \pm 0,98$	3,8
ДДП-ПДП-ЦП	ДДП	15,60	$14,38 \pm 1,16$	7,8
ДДП-ЦП-ОДП	ДДП	0,28	$0,30 \pm 0,03$	7,1

Таблица 2. Результаты определения ДП и ДДП в модельных смесях КПАВ с модифицированными соответствующими молекулярными ситами КПАВ-электродами ($n = 5, P = 0,95$)

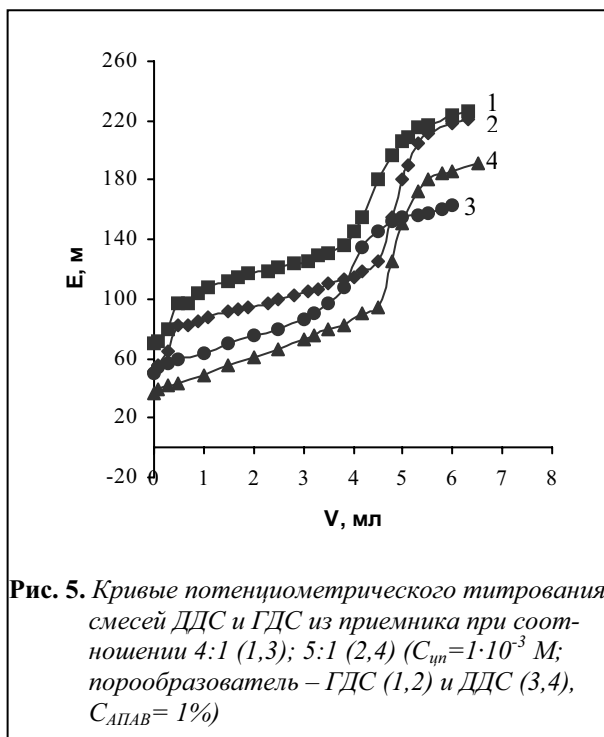


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования смесей ДДС и ГДС из приемника при соотношении 4:1 (1,3); 5:1 (2,4) ($C_{ит} = 1 \cdot 10^{-3} M$; порообразователь – ГДС (1,2) и ДДС (3,4), $C_{АПВ} = 1\%$)

Выводы

Таким образом, показана возможность применения нанофильтрационных мембран для модифицирования поверхности твердо-контактных потенциометрических ПАВ-сенсоров, позволяющих проводить раздельное определение гомологов анионных, катионных и неионных поверхностно-активных веществ. Нанофильтрационные мембраны позволяют проводить количественное разделение гомологов ПАВ, различающихся длиной углеводородного радикала (алкилсульфаты натрия, хлориды алкилпиридиния) или числом оксиэтильных групп (полиоксиэтилированные нонилфенолы).

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образо-

ванию: программа “Развитие потенциала высшей школы” (проект №45116).

Литература

1. Nishigaki A., Kuroiwa C., Shibukawa M. Characterization and determination of linear alkylbenzenesulfonates in environmental water samples by high-performance liquid chromatography with a hydrophilic polymer column and electrospray ionization mass spectrometric detection // *Anal. Sci.* - 2004. - V. 20, №4. - P. 143 -148.
2. Liu H.-Y., Ding W.-H. Determination of homologues of quaternary ammonium surfactants by capillary electrophoresis using indirect UV detection // *J. Chromatogr. A.* - 2004. - V.1025, №2. - P. 303-312.
3. Safavi A., Karimi M.A. Flow injection determination of cationic surfactants by using N-bromosuccinimide and N-chlorosuccinimide as new oxidizing agents for luminol chemiluminescence // *Anal. Chim. Acta.* - 2002. - V. 468, №1. - P.53-63.
4. Овчинский В.А. Новые модифицированные электроды для раздельного определения ионных ПАВ: Дис. канд. хим. наук. - Саратов, 2002. - 243 с.
5. Heinig K., Vogt C., Werner G. Determination of cationic surfactants by capillary electrophoresis // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1997. - V.358, №6. - P.500-505.
6. Ding W.-H., Fann J.C.H. Determination of linear alkylbenzenesulfonates in sediments using pressurized liquid extraction and ion-pair derivatization gas chromatography-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* - 2000. - V.408, №1-2. - P.291-297.
7. So T.S.K., Huie C.W. Investigation of the effects of cyclodextrins and organic solvents on the separation of cationic surfactants in capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* - 2000. - V.872, №1-2. - P.269-278.
8. Heinig K., Vogt C., Werner G. Determination of linear alkylbenzenesulfonates in industrial and environmental samples by capillary electrophoresis // *Analyst.* - 1998. - V.123, №2. - P.349-353.
9. Herrero-Martinez J.M., Simo-Alfonso E.F., Mongay-Fernandez C., Ramis-Ramos G. Determination of cationic surfactants by capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic chromatography

- with deoxycholate micelles in the presence of large organic solvent concentrations // *J. Chromatogr. A.* - 2000. - V.895, №1-2. - P.227-235.
10. *Lanfang H., Levine, Jennifer E., Judkins, Jay L., Garland.* Determination of anionic surfactants during wastewater recycling process by ion pair chromatography with suppressed conductivity detection // *J. Chromatogr. A.* - 2000. - V.874, №2. - P.207-215.
 11. *Maki Sh.F., Wangsa J., Danielson N.D.* Separation and detection of aliphatic anionic surfactants using a weak anion-exchange column with indirect conductivity and photometric detection // *Anal. Chem.* - 1992. - V.64, №6. - P. 583-589.
 12. *Pan N., Pietrzyk D.I.* Separation of anionic surfactants on anion exchangers // *J. of Chromatogr. A.* - 1995. - V.706. №1-2. - P.327-337.
 13. *Scullion S.D., Clench M.R., Cooke M., Aschcroft A.E.* Determination of surfactants in surface water by solid-phase extraction, liquid chromatography and liquid chromatography – mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* - 1996. - V.733, №1-2. - P. 207-216.
 14. *Efkemann S., Pinkernell U., Karst U.* Peroxide analysis in laundry detergents using liquid chromatography // *Anal. Chim. Acta* - 1998. - V.363, №1 - P.97-103.
 15. *Austad T., Fjelde J.* A chromatographic analysis of fatty commercial products of ethoxylated sulphonates // *Anal. Lett.* - 1992. - V.25, №5. - P.957-971.
 16. *Jandera P., Fisher J., Stanek V., Kucherova M., Zvonicek P.* Separation of aromatic sulfonic acid dye intermediates // *J. Chromatogr. A.* - 1996. - V.738, №2. P.201-213.
 17. *Cugat M.J., Borrull F., Calull M.* Comparative study of capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic chromatography for the separation of twelve aromatic sulphonate compounds // *Chromatographia.* - 1997. - V.46, №3-4. - P. 332-337.
 18. *Gallagher P.A., Danielson N.D.* Capillary electrophoresis of cationic and anionic surfactants with indirect conductivity detection // *J. Chromatogr. A.* - 1997. - V.781, №1-2. - P. 153-158.
 19. *Piera E., Erra P., Infante M.R.* Analysis of cationic surfactants by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* - 1997. - V.757, №1-2. - P. 275-280.
 20. *Salimi-Moosavi H., Cassidy R.M.* Application of nonaqueous capillary electrophoresis to the separation of long-chain surfactants // *Anal. Chem.* - 1996. - v.68, №2. - P.293-299.
 21. *Nair L.M., Saari-Nordhaus R.* Recent developments in surfactant analysis by ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* - 1998. - V.804, № 1-2. - P. 233-239.
 22. *Shamsi Sh.A., Danielson N.D.* Capillary electrophoresis of cationic surfactants with tetrazolium violet and of anionic surfactants with adenosine monophosphate and indirect photometric detection // *J. Chromatogr. A.* - 1996. - V. 739, № 1–2. - P. 405-412.
 23. *Norberg J., E. Thordarson, L. Mathiasson, Jönsson J. Å.* Microporous membrane liquid–liquid extraction coupled on-line with normal-phase liquid chromatography for the determination of cationic surfactants in river and waste water // *J. Chromatogr. A.* - 2000. - V. 869, №1-2. - P. 523-529.
 24. *Li S., Zhao S.* Spectrophotometric determination of cationic surfactants with benzothiazolyldiazoaminoazobenzene // *Analytica Chimica Acta.* - 2004. - V. 501, №1. - P. 99-102.
 25. *León V.M., González-Mazo E., Gómez-Parra A.* Handling of marine and estuarine samples for the determination of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids // *J. Chromatogr. A.* - 2000. - V. 889, №1-2. - P. 211-219.
 26. *Reiser R., Tojander H.O., Ciger W.* Determination of alkylbenzenesulfonates in recent sediments by gas chromatography/mass spectrometry// *Anal. Chem.* - 1997. - V.69, №23. - P.4923-4930.
 27. *Merino F., Rubio S., Pérez-Bendito D.* Mixed aggregate-based acid-induced cloud-point extraction and ion-trap liquid chromatography–mass spectrometry for the determination of cationic surfactants in sewage sludge // *J. Chromatogr. A.* - 2003. – V. 998, №1-2. - P. 143-154.
 28. *Whalberg C., Renberg L., Wideqvist U.* Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates as their pentafluorobenzoates in water, sewage sludge, and biota // *Chemosphere.* - 1990. - V.20, №1-2. - P.179-195.
 29. *Ahel M., Giger W.* Determination of nonionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate type by high-performance liquid chromatography // *Anal. Chem.* - 1985. - V. 57, №13. - P.2584-2590.
 30. *Cantero M., Rubio S., Pérez-Bendito D.* Determination of non-ionic polyethoxylated surfactants in sewage sludge by coacervative extraction and ion trap liquid chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* - 2004. - V. 1046, №1-2. - P. 147-153.
 31. *Cantero M., Rubio S. and Pérez-Bendito D.* Determination of non-ionic polyethoxylated surfactants in wastewater and river water by mixed hemimicelle extraction and liquid chromatography–ion trap mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* - 2005. - V. 1067, № 1-2. - P. 161-170.
 32. *Willets. M., Brown V. A., Clench M. R.* Influence of surface carbon coverage of C1 (TMS) stationary phases on the separation of nonylphenol ethoxylate ethoxymers // *J. Chromatogr. A.* - 2000. - V. 903, №1-2. - P. 33-40.
 33. *Eichhorn P., Knepper T.P.* Investigations on the metabolism of alkyl polyglucosides and their determination in waste water by means of liquid chromatography-electrospray mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* - 1999. - V.854, №1-2. - P. 221-232.
 34. *Kiewiet A. T., de Voogt P.* Chromatographic tools for analyzing and tracking non-ionic surfactants in

- the aquatic environment // *J. Chromatogr. A.* - 1996. - V. 733, №1-2. - P.185-192.
35. *Castillo M., Martínez E., Ginebreda A., Tirapu L., Barceló D.* Determination of non-ionic surfactants and polar degradation products in influent and effluent water samples and sludges of sewage treatment plants by a generic solid-phase extraction protocol // *Analyst.* - 2000. - V.125, №10. - P.1733-1739.
 36. *Ahel M., Giger W.* Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography // *Anal. Chem.* - 1985. - V.57, №8. - P.1577-1583.
 37. *Crescenzi C., Di Corcia A., Sampri R., Marcomini A.* Determination of nonionic polyethoxylate surfactants in environmental waters by liquid chromatography/electrospray mass spectrometry // *Anal. Chem.* - 1995. - V.67, №11. - P.1797-1804.
 38. *Keith T.L., Snyder S.A., Naylor C.G., Staples C.A., Sumner C., Kannan K., Giesy J.P.* Identification and quantification of nonylphenol ethoxylates and nonylphenol in fish tissues from Michigan // *Environ. Sci. Technol.* - 2001. - V. 35, №1. - P.10-13.
 39. *Escott R.E.A., Brinkworth S.J., Steedman T.A.* The determination of ethoxylate oligomer distribution of non-ionic and anionic surfactants by high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* - 1983. - V.282. - P. 655-661.
 40. *Wang Z., Fingas M.* Rapid separation of nonionic surfactants of polyethoxylated octylphenol and determination of ethylene oxide oligomer distribution by C1 column reversed-phase liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* - 1993. - V.637, №2. - P.145-156.
 41. *Gundersen J.L.* Separation of isomers of nonylphenol and select nonylphenol polyethoxylates by high-performance liquid chromatography on a graphitic column // *J. Chromatogr. A.* - 2001. - V.914, №1-2. - P.161-166.
 42. *Ferguson P.L., Iden C.R., Brownawell B.J.* Analysis of alkylphenol ethoxylate metabolites in the aquatic environment using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry // *Anal. Chem.* - 2000. - V.72, №18. - P.4322-4330.
 43. *Shang D.Y., Ikononou M.G., MacDonald R.W.* Quantitative determination of nonylphenol polyethoxylate surfactants in marine sediment using normal-phase liquid chromatography-electrospray mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* - 1999. - V.849, №2. - P.467-482.
 44. *Marcomini A., Pojana G., Patrolecco L., Capri S.* Determination of nonionic aliphatic and aromatic polyethoxylated surfactants in environmental aqueous samples // *Analisis.* - 1998. - V.26, №2. - P.64-69.
 45. *Chiron S., Sauvard E., Jeannot R.* Determination of nonionic polyethoxylate surfactants in wastewater and sludge samples of sewage treatment plants by liquid chromatography-mass spectrometry // *Analisis.* - 2000. - V. 28, №6. - P.535-542.
 46. *Crétier G., Podevin C., Rocca J.-L.* Development of an analytical procedure for the measurement of non-ionic aliphatic polyethoxylated surfactants in raw wastewater // *Analisis.* - 1999. - V.27, №9. - P.758-764.
 47. *Trathnigg B., Gorbunov A.* Liquid exclusion-adsorption chromatography: new technique for isocratic separation of nonionic surfactants: I. Retention behaviour of fatty alcohol ethoxylates // *J. Chromatogr. A.* - 2001. - V.910, №2. - P.207-216.
 48. *Wang Z., Fingas M.* Quantitative analysis of polyethoxylated octylphenol by capillary supercritical fluid chromatography // *J. Chromatogr. A.* - 1993. - V.641, №1. - P. 125-136.
 49. *Fountoulakis M., Drillia P., Pakou C., Kampioti A., Stamatiatou K., Lyberatos G.* Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge by high performance liquid chromatography following microwave-assisted extraction // *J. Chromatogr. A.* - 2005. - V.1089, № 1-2. - P. 45-51.
 50. *Hoffman B.J., Taylor L.T.* A study of polyethoxylated alkylphenols by packed column supercritical fluid chromatography // *J. Chromatogr. Sci.* - 2002. - V. 40, №2. - P.61-68
 51. *Marcomini A., Giger W.* Simultaneous determination of linear alkylbenzenesulfonates, alkylphenol polyethoxylates, and nonylphenol by high-performance liquid chromatography // *Anal. Chem.* - 1987. - V.59, №13. - P.1709-1715.
 52. *Portet F.I., Treiner C., Desbène P.L.* Simultaneous quantitative trace analysis of anionic and nonionic surfactant mixtures by reversed-phase liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* - 2000. - V.878, №1 - P.99-113.
 53. *Schröder H.Fr.* Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurized liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents // *J. Chromatogr. A* - 2003. - V.1020, №1. - P.131-151.
 54. *Popenoe D.D., Morris S.J., Horn P.S., Norwood K.I.* Determination of alkyl sulfates and alkyl ethoxysulfates in wastewater treatment plant influents and effluents and in river water using liquid chromatography/ion spray mass spectrometry // *Anal. Chem.* - 1994. - V. 66, № 10. - P.1620-1629.
 55. *Alonso J., Baro J., Bartroli J., Sanchez J., del Valle M.* Flow-through tubular ion-selective electrode responsive to anionic surfactants for flow-injection analysis // *Anal. Chim. Acta.* - 1995. - V. 308, №1-3. - P. 67-72.
 56. *Gerlache M., Senturk Z., Vire J.C., Kauffmann J.M.* Potentiometric analysis of ionic surfactants by a new type of ion-selective electrode // *Anal. Chim. Acta.* - 1997. - V. 349, № 1-3. - P.59-65.
 57. *Dowle C.J., Cooksey B.G., Ottaway J.M., Campbell W.C.* Development of ion-selective electrodes for use in the titration of ionic surfactants in mixed sol-

- vent systems // *Analyst*. -1987. - V.112, №9. - P.1299-1302.
58. 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.
59. Zelenka Ij., Sak-Bosnar M., Marek N., Kowacs B. Titration of anionic surfactants using a new potentiometric sensors // *Anal. Lett.* - 1989. - V.22, №13-14. - P. 2791-2802.
60. Кулапин А.И., Аринушкина Т.В. Методы раздельного определения синтетических поверхностно-активных веществ (Обзор) // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов* - 2001. - Т.67, № 11. - С.3-11.
61. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Кулапин А.И., Митрохина С.А. Селективные мембранные электроды для определения синтетических поверхностно-активных веществ (Обзор) // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. - 2000. - Т.66, № 11. - С.3-15.
62. Giannetto M., Mori G., Notti A., Pappalardo S., Parisi M.F. Discrimination between butylammonium isomers by calix[5]arene-based ISEs // *Anal. Chem.* - 1998. - V.70, №21. - P. 4631-4635.
63. Шведене Н.В., Шишканова Т.В., Каменев А.И., Штигун О.А. Изучение обратимости пластифицированных мембран на основе фосфорилсодержащих подандов к катионам алкилпиридиниевого ряда // *Журн. аналит. химии*. - 1995. - Т.50, № 4. - С. 446-452.
64. Кулапина Е.Г., Анухтина Л.В. Селективные электроды на основе соединений Ва²⁺-полиэтоксилат-тетрафенилборат // *Журн. аналит. химии*. - 1997. - Т.52, №12. - С. 1275-1280.
65. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Анухтина Л.В., Матерова Е.А., Митрохина С.А. Электроаналитические, динамические и транспортные свойства НПАВ-селективных мембран // *Журн. аналит. химии*. - 2000. - Т.55, № 11. - С.1154-1159.