

УДК 52.082.75

Ионные жидкости в электрохимических сенсорах

Н. В. Шведене, Д. В. Чернышёв, И. В. Плетнёв

НАТАЛЬЯ ВИКТОРОВНА ШВЕДЕНЕ — кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: электрохимические методы анализа, ионные жидкости.

ДЕНИС ВЯЧЕСЛАВОВИЧ ЧЕРНЫШЁВ — кандидат химических наук, сотрудник кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: ионные жидкости, новые материалы, электрохимические сенсоры.

ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИЧ ПЛЕТНЁВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: ионные жидкости, методы разделения и концентрирования.

119992 Москва, Ленинские горы, 1, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, тел. (495)939-34-58, факс (495)-939-46-75, E-mail shvedene@analyt.chem.msu.ru

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

Тетрафторобораты диалкилимидазолия — RR'ImBF₄

Гексафторофосфаты диалкилимидазолия — RR'ImPF₆

Бис(трифлил)имиды диалкилимидазолия — RR'ImTf₂N

Тетрафтороборат 1-бутил-3-метилимидазолия —
1-Bu-3-MeImBF₄

Гексафторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия —
1-Bu-3-MeImPF₆

Бис(трифлил)имид 1-бутил-2,3-диметилимидазолия —
1-Bu-2,3-(Me)₂ImTf₂N

Бис(трифлил)имид додецилэтилдифенилфосфония —
(C₁₂H₂₅)(C₂H₅)(C₆H₅)₂PTf₂N

Введение

Ионные жидкости — это расплавы органических солей, находящиеся в жидком состоянии в широком интервале температур, в ряде случаев ниже комнатной. Как правило, ионные жидкости состоят из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Несимметричность строения, а также пространственная изолированность зарядов препятствует организации кристаллической структуры и обуславливает ионный (а не молекулярный) характер жидкой фазы. Отсюда следует своеобразие физико-химических свойств ионных жидкостей — низкая температура плавления и практическое отсутствие давления насыщенных паров, негорючесть, способность растворять многие соединения, высокая полярность, а также электрохимическая устойчивость и электропроводимость. Возможность варьировать природу составляющих ионов позволяет регулировать гидрофобность и другие свойства ионных жидко-

стей. Все это делает ионные жидкости привлекательными для многих областей науки и техники.

Особенно успешным может быть применение ионных жидкостей в электрохимических методах анализа. Для создания электрохимических сенсоров чрезвычайно важны такие свойства ионных жидкостей, как гидрофобность, нерастворимость в воде, возможность поляризации в их среде электродов различной природы, экстракционные и пластифицирующие свойства.

Можно выделить несколько направлений использования ионных жидкостей в области электрохимического анализа и создания сенсоров:

— в качестве органических электролитов, в том числе и для изучения электрохимических процессов, реализовать которые в обычных растворителях затруднительно;

— при разработке композиционных материалов, которые могут быть использованы в электрохимических сенсорах (токопроводящие полимеры, полупроницаемые мембраны, проводящие гели и т.д.);

— для модифицирования электродов самими ионными жидкостями или материалами на их основе.

Электрохимические свойства ионных жидкостей

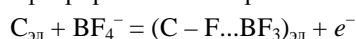
К наиболее важным характеристикам, определяющим перспективы использования ионных жидкостей в электрохимии, следует отнести ионную проводимость, вязкость, а также гидрофобность и ширину электрохимического «окна». Под электрохимическим «окном» принято понимать разность анодного и катодного потенциалов окислительно-восстановительного процесса фонового электролита [3]. Она характеризует, с одной стороны, электрохимическую устойчивость ионных жидкостей — границы «окна» соответствуют началу и

концу электрохимического разложения составляющих ионов (предполагается, что на катоде восстанавливаются катионы, а на аноде окисляются анионы). С другой стороны, ширина электрохимического «окна» определяет диапазон потенциалов, доступных для проведения электрохимических превращений, не затрагивающих растворитель. Очевидно, чем шире «окно», тем универсальнее ионная жидкость.

Добиться наибольшей разности предельных катодного и анодного потенциалов можно различными способами. Существенное влияние на электрохимическое «окно» оказывает природа составляющих ионов. В работах [3, 4], где изучались тетраалюминаты дизамещенного имидазолия, было показано, что ширину «окна» (порядка 2 В) ограничивает предельный анодный потенциал. Так, при потенциалах порядка 1,2 В на аноде в силу льюисовской кислотности тетраалюминат-иона протекают процессы, в упрощенном виде сводимые к реакции



Этот процесс определяет величину предельного анодного потенциала и, следовательно, ширину электрохимического «окна». При изучении процесса электрохимического разложения ионных жидкостей на основе катиона имидазолия 1-Bu-3-MeIm⁺ и анионов BF₄⁻ и PF₆⁻ на различных электродах [5] было отмечено, что эти ионные жидкости (известные как хорошие электролитные среды для окислительно-восстановительных систем) не обладают абсолютной инертностью. Вольтамперметрические измерения с использованием стеклоуглеродного электрода показали наличие волны в анодной области, свидетельствующей о разложении аниона BF₄⁻ и фторировании поверхности электрода:



Вероятно, при электрохимическом разложении PF₆⁻ образуются PF₅ и F⁻. В то же время при измерениях на вольфрамовом электроде были получены низкие плотности тока и достаточно широкие электрохимические «окна»: 6,10 В для 1-Bu-3-MeImBF₄ и 7,10 В для 1-Bu-3-MeImPF₆. Таким образом, при выборе подходящей для конкретной задачи ионной жидкости следует оценивать возможность протекания подобных превращений и, следовательно, учитывать природу составляющих ионов.

Помимо природы ионной жидкости на значения предельных потенциалов и их разность влияют материал индикаторного электрода, а также электрода сравнения и условия измерения (температурный режим, скорость развертки потенциалов и т.д.). Важна и чистота ионных жидкостей. Довольно часто вольтамперметрические исследования ионных жидкостей проводят с использованием в качестве электродов сравнения (корректнее термин «квазиэлектрод сравнения») Pt-проволоки [6]. Однако сопоставлять значения потенциалов, полученных в подобных условиях, с потенциалами в «обычных» растворителях нельзя в силу различий молекулярной природы традиционных растворителей и ионной природы ионных жидкостей. Обычно при конст-

руировании электродов сравнения, используемых для изучения электрохимических свойств ионных жидкостей, применяют ферроцен, кобальтоцен и др. [7, 8].

Как отмечено выше, для ряда ионных жидкостей при высоких значениях потенциалов происходит взаимодействие между электродами на основе углеродных материалов и фторсодержащими анионами ионной жидкости, однако ширину электрохимического «окна» могут ограничивать и другие факторы. Показано [9, 10], что Pt-электрод чувствителен к следам влаги в различных ионных жидкостях (1-Bu-3-MeImTf₂N, тетраалюминат N-бутилпиридиния), что проявляется в виде максимума в области 1,3 В, при этом значения предельных потенциалов и электрохимического «окна» для стеклоуглеродного и платинового электродов совпадают. В работе [11] изучено влияние содержания воды в ионных жидкостях на основе катионов имидазолия (1-метил-3-[2,6-(S)-диметилотени-2-ил]ImBF₄, 1-Bu-3-MeImBF₄, 1-Bu-3-MeImPF₆) на ширину электрохимического «окна». Так, в случае 1-Bu-3-MeImBF₄ сужение «окна» от 4,5 В до 3,5 В наблюдается уже при 3%-ном содержании воды. Наличие примесей легко окисляющихся галогенид-ионов либо загрязнение ионной жидкости продуктами гидролиза составляющего аниона (например, PF₆⁻ подвержен гидролизу с выделением HF) также существенно ограничивает диапазон предельных потенциалов [9].

Примеси воды влияют и на вязкость ионных жидкостей, что отражается на электрохимических характеристиках ионной жидкости. Исследование электроокисления N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамина в среде осушенной ионной жидкости (1-метил-3-[2,6-(S)-диметилотени-2-ил]ImBF₄) и содержащей до 5% (масс.) воды, показало, что во втором случае ток окисления значительно выше [11]. Расчет коэффициентов диффузии подтвердил, что содержащаяся в ионной жидкости вода вызывает снижение вязкости; подобный эффект отмечается и в работе [12].

Таким образом, влияние примеси воды на свойства ионных жидкостей в применении к электрохимическим методам анализа неоднозначно. С одной стороны, уменьшение вязкости токопроводящей среды вызывает увеличение коэффициентов диффузии растворенных (детектируемых) соединений и, как следствие, улучшает чувствительность определения. С другой стороны, примесь воды приводит к сужению электрохимического «окна» и усложняет вольтамперограммы — появляются новые пики, что значительно ограничивает диапазон поляризации и аналитические возможности ионных жидкостей.

В работе [13] предложены и исследованы ионные жидкости на основе диалкилимидазолия и тетраалкиламмония, содержащие в качестве противоиона анион бис(трифлил)имида (CF₃SO₃)₂N⁻. Замена тетрафтороборатного или гексафторофосфатного анионов на бис(трифлил)имидный вызывает значительное уменьшение растворимости ионных жидкостей в воде. Авторы [12] приводят убедительные данные, подтверждающие, что и в этом случае вязкость ионной жидкости

способна меняться в достаточно широком диапазоне в зависимости от насыщенности водой.

Менее значительна роль аниона ионной жидкости в формировании токопроводящей способности. В работе [14] исследовали трифлаты (CF_3SO_3^-) и бис(трифлил)имиды диалкилимидазолия и пришли к выводу, что в силу различия коэффициентов диффузии составляющих ионов решающая роль в ионной проводимости ионных жидкостей принадлежит катиону. В работе [15], посвященной глубококому изучению данного эффекта на примере ионных жидкостей того же класса, показано, что даже добавление литиевой соли бис(трифлил)имида не вызывает изменения проводимости, т.е. проводимость определяется именно подвижностью катиона дизамещенного имидазолия. Варьирование природы катиона ионной жидкости (тетраалкиламмониевый, диалкилимидазолиевый и диалкилпирролидиниевый) в сочетании с бис(трифлил)имидным анионом позволило подтвердить описанную закономерность [16], а также продемонстрировать преимущества данного аниона для синтеза ионных жидкостей, характеризующихся высокой проводимостью. Делокализация отрицательного заряда на бис(трифлил)имидном анионе вызывает ослабление ион-ионных взаимодействий составляющих ионов и, как следствие, увеличивает ионную проводимость за счет повышения подвижности катиона. Исследованию проводимости бис(трифлил)имидных ионных жидкостей на основе катионов различной природы посвящены и другие работы [17, 18].

Изучение электрохимических свойств цвиттер-ионных жидкостей [19] показало, что невозможность миграции заряда за счет движения катионов приводит к низкой проводимости. Нивелировать влияние цвиттер-ионной природы можно растворением дополнительной соли — добавка эквивалентного количества бис(трифлил)имида лития вызывает увеличение проводимости за счет появления подвижных носителей заряда.

Широкий диапазон потенциалов токопроводящих ионных жидкостей позволяет осуществлять в их среде различные электрохимические процессы, реализовать которые в «обычных» растворителях представляется маловероятным. Проводились исследования реакций электроосаждения металлов в ионных жидкостях на основе диалкилимидазолия и тетраалкиламмония [20—26]. Согласно [27], бис(трифлил)имиды тетраалкиламмония можно успешно применять как среду для электроосаждения и как фоновые электролиты. Примечательно, что в среде ионных жидкостей можно осуществить электроосаждение как тяжелых металлов, так и щелочных и щелочноземельных [10]. Однако при подборе подходящей ионной жидкости для электроосаждения того или иного металла или сплава следует учитывать стандартные окислительно-восстановительные потенциалы металла и сопоставлять их с предельными потенциалами катодного восстановления используемых ионных жидкостей. Например, актиноиды — одни из наиболее электроположительных элементов — не могут

быть восстановлены в среде ионных жидкостей на основе катионов имидазолия из-за процесса их электровосстановления на катоде; более устойчивы к катодному восстановлению производные аммония [10].

Удобны ионные жидкости и в качестве среды для изучения электрохимических превращений редокс-активных соединений. Так, в [28] использовали процесс электропревращения редокс-пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в среде 1-метил-3-[2,6-(S)-диметилоктени-2-ил]ImBF₄ для изучения распределения гидрофильных ионов между водой и ионной жидкостью. Найдено, что переход в ионную жидкость зависит от типа извлекаемого иона, силы его взаимодействия с ионной жидкостью и от состава водной фазы, выступающей одновременно и в качестве фонового электролита. В работе [29] использовали 1-Эт-3-МеImTf₂N в качестве среды для изучения транспорта заряда и измерения равновесных потенциалов редокс-пары I_3^-/I^- . Ряд работ посвящен исследованию механизмов электровосстановления полиоксометаллат-ионов на основе Mo и W в среде ионных жидкостей, содержащих катионы диалкилимидазолия и гексафторофосфат- и бис(трифлил)имид-анионы [30—32]. Примечательно, что на механизм процесса электропревращения оказывает влияние методика проведения эксперимента. Так, электровосстановление полиоксомолибдат-иона протекает обратимо в тонком слое ионной жидкости, модифицирующей поверхность стеклоуглеродного электрода, в то время как проведение процесса в большем объеме ионной жидкости приводит к искажениям циклических вольтамперограмм вследствие диффузионных затруднений [30].

Для получения надежных результатов при исследовании электрохимических процессов в среде ионных жидкостей особенно важно использовать корректно работающий электрод сравнения. При изучении электрохимических свойств таких редокс-пар, как ферроцен/ферроцений и кобальтоцен/кобальтоцений в различных ионных жидкостях [32—34], было установлено, что соответствующие потенциалы равны стандартным потенциалам данных редокс-систем в ацетонитрильном растворе органического электролита (гексафторофосфата тетрабутиламмония $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$). Это позволяет использовать производные ферроцена и кобальтоцена при конструировании электродов сравнения для измерений в среде ионных жидкостей.

Проведение электрохимических превращений органических соединений в среде ионных жидкостей может иметь различные практические приложения, в том числе и в аналитической практике. Изучены механизмы электрохимических превращений N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамина [11], гемина [35], гемопротеинов [36], фенолов [37] в среде бис(трифлил)имидных и гексафторофосфатных ионных жидкостей на основе диалкилимидазолия и тетраалкиламмония. Авторы [38] провели вольтамперометрическое определение замещенных фенолов в среде 1-Bu-3-MeImPF₆ после экстракции из водных растворов. В работе [39] предложен экстракцион-

но-вольтамперометрический метод количественного определения катехоламинов в среде гексафторофосфатов и бис(трифлил)имидов ди- и триалкилимидазолия. Метод позволяет определять микромолярные концентрации катехоламинов в водных растворах, диапазон линейности составляет два порядка молярных концентраций.

Возможность электрохимического определения различных соединений непосредственно в токопроводящем экстракте существенно расширяет применимость ионных жидкостей в химическом анализе. Однако экстракционно-вольтамперометрические измерения возможны в случае высокой экстракционной способности используемых ионных жидкостей и их малой растворимости в воде.

Для реализации электрохимических методов анализа с использованием ионных жидкостей важное значение имеет гидрофобность последних. Методы УФ-спектроскопии, термогравиметрии, титрования по Фишеру [40], масс-спектрометрии [41] и потенциометрии с ионоселективными электродами [42] позволяют оценить значения данной характеристики. Иным способом оценки гидрофобности ионных жидкостей является вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов. Для оценки гидрофобности бис(трифлил)имида бутилтриметиламмония и 1-Bu-3-MeImPF₆ были рассчитаны стандартные энергии Гиббса при переходе составляющих катионов из воды в 1,2-дихлорэтан, исходя из экспериментально полученных значений потенциала перехода ионов через поляризованную границу раздела жидкость—жидкость [43]. Подобную схему использовали для оценки гидрофобности составляющих ионов 1-Bu-3-MeImPF₆, 1-Bu-2,3-(Me)₂ImTf₂N и нитрата 1-додецил-3-октилимидазолия [46], а также бис(2-этилгексил)сульфосукцинатов тетраалкил-аммония [44]. В ряде работ продемонстрирована применимость некоторых мало растворимых в воде ионных жидкостей в качестве органических фаз для вольтамперометрии на границе раздела двух несмешивающихся электролитов [45—50]. Использование таких нейтральных переносчиков, как дибензо-18-краун-6 и валиномицин, позволило изучить переход ионов щелочных и щелочноземельных металлов из водной фазы в ионную жидкость [51]. В работе [52] исследовали переход перхлорат- и гексафторофосфат-анионов из водной фазы в бис(трифлил)имид 1-децил-3-метилимидазолия. Примечательно, что для стабилизации границы раздела использовали не чистую ионную жидкость, а композиционный материал, включающий помимо самой ионной жидкости углеродные нановолокна и золь-гель систему на основе кремнезема.

Пластифицирующие свойства ионных жидкостей

Одним из замечательных свойств ионных жидкостей является способность пластифицировать различные полимеры, что позволяет получать композиционные материалы с улучшенными физическими и механическими характеристиками [53]. Известно, что некоторые ионные

жидкости на основе катионов диалкилимидазолия (например, 1-Bu-3-MeImPF₆) проявляют пластифицирующие свойства по отношению к полиметилметакрилату, полученному радикальной полимеризацией *in situ* [54]. По физическим характеристикам полимеры, пластифицированные ионными жидкостями, сопоставимы с полимерами, пластифицированными традиционными пластификаторами (например, диоктилфталатом), но гораздо более термически стабильны. Пластифицирующие свойства по отношению к поливинилхлориду и полиметилметакрилату установлены для ионной жидкости на основе четвертичного фосфония (C₁₂H₂₅)(C₂H₅)(C₆H₅)₂PTf₂N [55].

Системы «ионная жидкость—полимер» заслуживают большого внимания в качестве потенциальных материалов для электрохимических сенсоров. Активно изучаются полимерные электролиты на основе ионных жидкостей. Так, показано, что ионная проводимость системы, состоящей из электропроводящего галогенида (хлорида или бромида) поли(1-бутил-4-винилпиридиния) и ионной жидкости на основе комплекса хлорида 1-бутилпиридиния и AlCl₃, сопоставима с проводимостью ионной жидкости и зависит от состава и внешних условий (температуры) [56]. Ионные жидкости тетрафтороборат и трифлат 1-этил-3-метилимидазолия формируют проводящий полимерный электролит при взаимодействии с сополимером винилиденфторида и гексафторпропилена [57]. Нелетучесть и повышенная термическая устойчивость ионных жидкостей и полимерного электролита на их основе позволяют использовать высокие температуры (порядка 200 °C) для увеличения их ионной проводимости почти на порядок. Для полимерных электролитов на основе бензоата, ацетата и бис(трифлил)имида триэтилметиламмония и коммерчески доступных полиакрилонитрила и поливинилбутирата отмечено снижение ионной проводимости на 1—2 порядка по сравнению с чистыми ионными жидкостями [58]. В то же время возможно повышение проводимости полимерных материалов на основе ионных жидкостей при высоких температурах [59, 60].

Большое значение для аналитической химии имеют исследования, направленные на изучение возможности разработки актуаторов и трансдьюсеров электрохимических сенсоров, использующих уникальные свойства токопроводящих систем «ионная жидкость—полимер». Диалкилимидазолиевые ионные жидкости в сочетании с такими полимерами, как полипиррол и поливинилиденфторид [61, 62], полианилин [63] и нафийон [64—66], образуют весьма перспективные композиционные материалы для создания сенсорных устройств. Например, хорошо известно, что мембраны на основе нафийона способны функционировать как электромеханические сенсоры и актуаторы. Принцип преобразования сигнала в подобных трансдьюсерах основан на перераспределении подвижных зарядов в материале, растворителем для которого до недавнего времени часто выступала электрохимически малоустойчивая вода, что, очевидно, существенно снижало производительность трансдьюсе-

ра. Замена воды как растворителя на электрохимически стабильные ионные жидкости на основе катионов диалкилимидазолия приводит к значительному улучшению характеристик соответствующих трансдьюсеров за счет возможности использования высоких рабочих потенциалов, недостижимых в водных растворах. Недостатком таких систем может быть увеличение времени отклика сенсора в случае использования ионных жидкостей [66].

Композиционные материалы на основе ионных жидкостей и углеродных нанотрубок

В 2003 году появилось сообщение о принципиально новом типе композиционного материала — «ионная жидкость—углеродные нанотрубки» [67, 68]. Смешение ионной жидкости на основе диалкилимидазолия с углеродными нанотрубками приводит к получению механически устойчивого и термически стабильного геля. Примечательно, что используя адсорбенты, можно наблюдать и регулировать золь-гель переходы в системе «ионная жидкость—углеродные нанотрубки». Использование же ионной жидкости, способной к полимеризации, позволяет получать устойчивый высокопроводящий полимерный гель. Структурирование ионных жидкостей и формирование гелей возможно уже при содержании углеродных нанотрубок всего в несколько массовых процентов. Впоследствии появились работы, описывающие оптимальные способы получения гелей в системе «ионная жидкость—углеродные нанотрубки» и обозначившие перспективы их использования [69, 70].

Исследования электрохимических свойств гелей на основе ионных жидкостей и углеродных нанотрубок показали высокую их проводимость; аналогичные системы на основе традиционно используемых углеродных материалов (например, графитовых паст) по этому свойству явно уступают [71—74]. На основании сравнительного изучения альтернативных наноразмерных углеродных материалов (углеродные нанобусины) либо более сложных систем типа «ионная жидкость—углеродные нанотрубки—полианилин» можно говорить о привлекательности подобных композиционных материалов для модифицирования поверхностей рабочих электродов электрохимических сенсорных устройств [74, 75]. Преимущества очевидны: как ионные жидкости, так и углеродные нанотрубки обладают высокой проводимостью; совместное действие их даже не аддитивно, скорее всего имеет место синергетическое усиление. Сочетание таких качеств, как высокая проводимость смешанного типа (электронная — в нанотрубках, ионная — в ионных жидкостях), широкий диапазон доступных рабочих потенциалов, удобство модифицирования поверхностей индикаторных электродов и возможность иммобилизации на них дополнительных компонентов (катализаторов, ферментов, специфических реагентов и т.д.) вкупе с ионообменными свойствами ионных жидкостей выглядит весьма многообещающе. Уже появилось несколько работ, посвященных созданию электрохи-

мических сенсоров с использованием гелей на основе ионных жидкостей и углеродных нанотрубок.

Ионные жидкости в ионометрии

Комплекс перечисленных выше свойств ионных жидкостей открывает широкие возможности использования их в качестве компонентов мембран ионоselectивных электродов (потенциометрических сенсоров). Авторы первой публикации о применении ионных жидкостей в ионометрии использовали 1-Bu-3-MeImPF₆ в качестве дополнительного компонента пластифицированной поливинилхлоридной мембраны электрода, селективного по отношению к гидрофильному сульфат-иону [76]. В данном случае ионная жидкость выступала лишь в качестве ионогенной добавки, увеличивающей диэлектрическую проницаемость пластифицированной мембраны и отчасти нивелирующей различие полярности мембраны и водной фазы, что, по мнению авторов, обеспечило большее сродство к сульфат-иону. Использование ионной жидкости и реагента для специфического связывания сульфат-иона (производное полиазоциклоалкана) позволило добиться селективности, не соответствующей ряду липофильности Гофмейстера [77]; предел обнаружения составил $1 \cdot 10^{-4}$ М. С нашей точки зрения подобная трактовка роли ионной жидкости сомнительна. Хорошо известно, что введение ионообменников (в данном случае ионной жидкости) в мембранную композицию, содержащую нейтральный переносчик, как правило, снижает селективность мембраны. Возможно, удовлетворительные характеристики полученного сенсора на SO₄²⁻ обусловлены скорее всего удачным выбором ионофора и эффективным связыванием с нейтральным переносчиком.

Мы исследовали ионные жидкости на основе катионов ди- и триалкилимидазолия и четвертичного фосфония в качестве одновременно пластификаторов и активных компонентов (ионообменников) пластифицированных мембран из полиметилметакрилата и поливинилхлорида [78, 79]. Было показано, что одним из определяющих факторов при создании потенциометрического сенсора на основе ионных жидкостей является их малая растворимость в воде. Полиметилметакрилатные мембраны, пластифицированные 1-Bu-3-MeImPF₆ (оптимальное массовое соотношение «ионная жидкость : полимер» = 1:1), проявляют субнернстовский угловой коэффициент электродной функции в узком концентрационном интервале даже в случае высокой гидрофобности (и, следовательно, высокого сродства к фазе липофильной мембраны) потенциалопределяющего иона. Этот факт можно объяснить недостаточной липофильностью использованной ионной жидкости (растворимость 1-Bu-3-MeImPF₆ в воде $2,12 \pm 0,02\%$ (масс.) [42]).

В случае 1-Bu-2,3-(Me)₂ImTf₂N, растворимость которого в воде гораздо меньше ($0,61 \pm 0,03\%$ (масс.) [42]), были получены стабильно функционирующие полиметилметакрилатные пластифицированные ионной жидкостью мембраны (оптимальное массовое соотношение

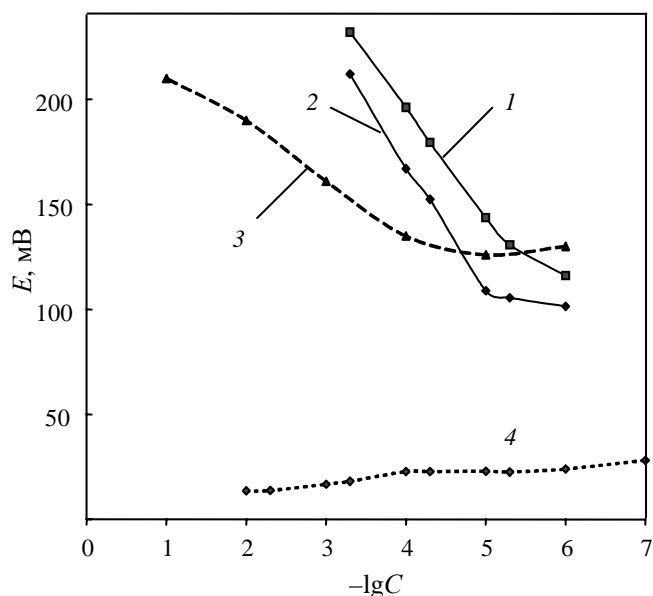


Рис.1. Потенциометрический отклик полиметилметакрилатной мембраны, пластифицированной бис(трифлил)имидом 1-бутил-2,3-диметилимидазолия, на катионы, (отклик к анионам отсутствует):

1 — цетилтриметиламмоний; 2 — цетилпиридиний; 3 — гидрохлорид *трет*-бутилового эфира изолейцина; 4 — додецилсульфат

«ионная жидкость : полимер» = 1:1), проявляющие близкий к теоретическому отклик в растворах катионоактивных ПАВ. Важно отметить, что данные мембраны

не чувствительны к анионам, даже к весьма гидрофобным: в растворах додецилсульфата натрия потенциометрический отклик отсутствует (рис. 1).

Ионная жидкость $(C_{12}H_{25})(C_2H_5)(C_6H_5)_2PTf_2N$ имеет еще более низкую растворимость в воде, 0,029% (масс.), и проявляет при этом пластифицирующие свойства не только по отношению к полиметилметакрилату, но и к поливинилхлориду, что не наблюдается для ионных жидкостей на основе ди- и триалкилимидазолиевых катионов. Заслуживает внимания тот факт, что мембраны на основе данной ионной жидкости проявляют отклик на уровне теоретического на катионные и анионные ПАВ (рис. 2) в достаточно широком интервале концентраций. Количественное определение микромолярных концентраций этих ионов можно проводить с высокой селективностью — мешающее влияние посторонних ионов проявляется только при их содержании, превышающем содержание основного иона более чем на три порядка. Примечательно, что потенциометрический отклик по отношению к анионам в присутствии посторонних анионов не соответствует ряду липофильности Гофмейстера для классических анионообменников.

Преимуществами ионселективных электродов на основе полимерных мембран, пластифицированных ионными жидкостями, являются высокая стабильность и воспроизводимость потенциала в широком интервале pH (pH = 3—10) и малое время отклика — не более 20 с даже в случае анализа разбавленных растворов.

Показана возможность использования ионных жидкостей в качестве активных компонентов мембран (ионо-

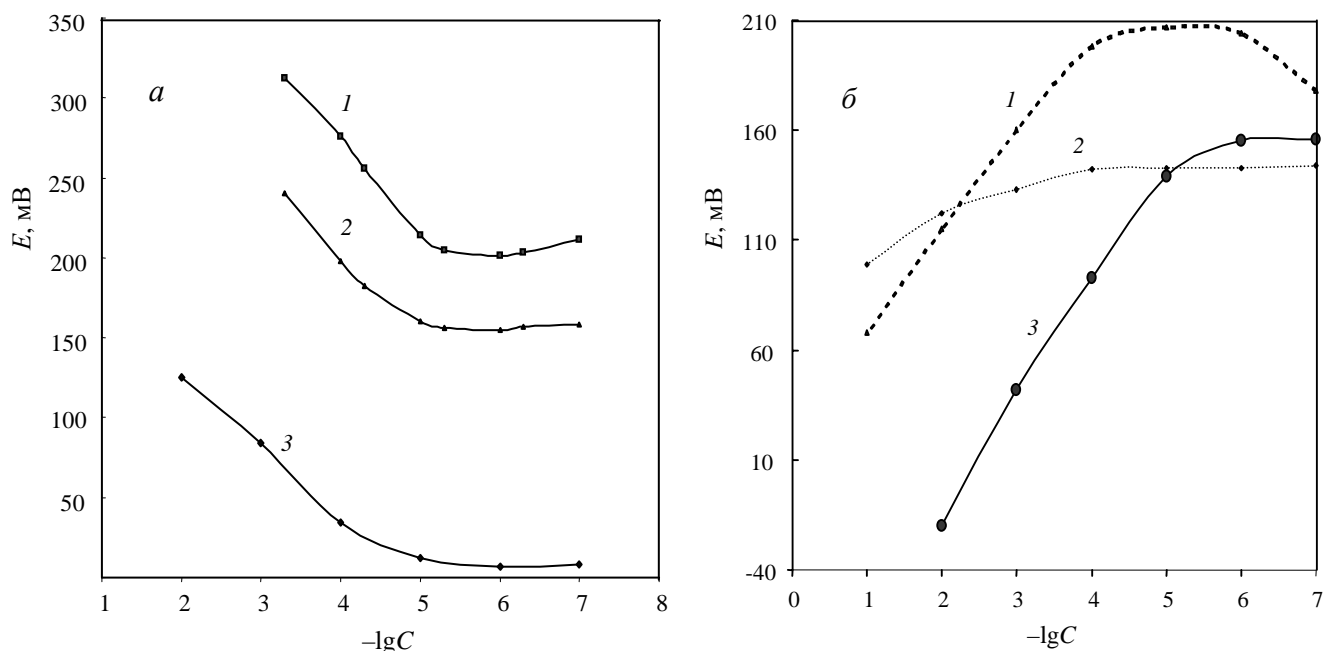


Рис. 2. Потенциометрический отклик поливинилхлоридной мембраны, пластифицированной бис(трифлил)имидом додецилэтилдифенилфосфония, на катионы ПАВ (а) и анионы (б).

а: 1 — цетилпиридиний; 2 — цетилтриметиламмоний; 3 — додецилпиридиний;

б: 1 — салицилат; 2 — нитрат; 3 — додецилсульфат

обменников), пластифицированных традиционными пластификаторами. Сравнение функционирования сенсоров с мембраной состава 50% полиметилметакрилата-50% 1-Bu-2,3-(Me)₂ImTf₂N с мембраной, пластифицированной *o*-нитрофенилоктиловым эфиром и содержащей всего 5% 1-Bu-2,3-(Me)₂ImTf₂N, показало, что во втором случае помимо сохранения механической прочности и эластичности мембраны наблюдается снижение предела обнаружения почти на порядок (данные эксперимента по определению катиона цетилпиридиния). Вероятно, существенное снижение содержания ионной жидкости и использование дополнительного пластификатора приводит к сокращению процессов ассоциации ионной жидкости в мембране и улучшению эксплуатационных характеристик электродов. Кроме того, в данном случае, по-видимому, уменьшается концентрация гидрофобных ионов — компонентов ионной жидкости — в приэлектродном слое исследуемого раствора, что ведет к снижению предела обнаружения потенциалопределяющих ионов.

Ионные жидкости можно использовать и для создания твердоконтактных ионоселективных электродов. Нами исследованы твердоконтактные потенциометрические сенсоры, построенные на основе сочетания ионных жидкостей с планарными электродами. Электрод представляет собой полимерную подложку, на которую методом трафаретной печати последовательно нанесены Ag-чернила (токоотвод), графитовые чернила (рабочая поверхность электрода) и изолятор. Рабочая поверхность электрода модифицирована гелями — структурированными вязкими растворами всех компонентов полимерных мембран в легколетучем растворителе (тетрагидрофуране). После полного испарения растворителя электроды кондиционировали в течение определенного промежутка времени в растворах потенциалопределяющих ионов и изучали электрохимические характеристики таких модифицированных электродов. Подобные твердоконтактные ионоселективные электроды в зависимости от условий кондиционирования чувствительны как к катионам, так и к анионам и в некоторых случаях способны обеспечивать хорошо воспроизводимый сверхнернстовский отклик (79 ± 2 мВ/дек)^{*} по отношению к определяемому иону (додецилсульфату) (рис. 3), минимальная измеряемая концентрация $2,2 \cdot 10^{-5}$ М.

Обнаружено некоторое снижение воспроизводимости результатов определения потенциометрической селективности подобных ионоселективных электродов и увеличение времени отклика по сравнению с электродами, использующими внутренний раствор сравнения. Вместе с тем очевидны преимущества твердоконтактных сенсоров: простота конструкции, миниатюрность, транспортабельность, возможность работать с малыми объемами анализируемых проб и низкими содержаниями потенциалопределяющих ионов.

* Единицы измерения «мВ/дек» характеризуют наклон электродной функции ионоселективных электродов. Они означают изменение концентрации/активности потенциалопределяющего иона на порядок (в 10 раз).

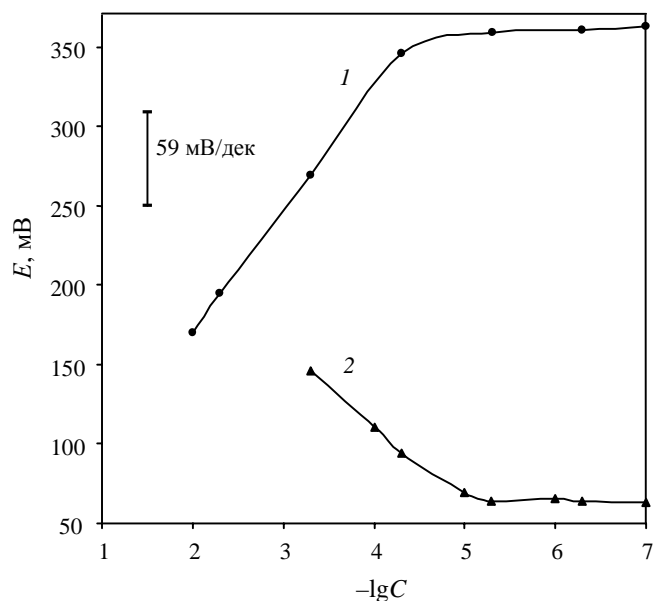


Рис. 3. Потенциометрический отклик планарного электрода, модифицированного поливинилхлоридной мембраной на основе бис(трифлил)имида додецилэтилдифенилфосфония в растворах додецилсульфата натрия (1) (анионная функция) и бромид цетилпиридиния (2) (катионная функция)

Разработанные ионоселективные электроды пригодны для изучения равновесий в водных растворах ПАВ. Так, с помощью сенсоров на основе $(C_{12}H_{25})(C_2H_5)(C_6H_5)_2PTf_2N$ определена критическая концентрация мицеллообразования ионогенных ПАВ [78, 79].

В работе [80] ионные жидкости, содержащие катионы 1-октил-3-додецилимидазолия и 1,3-дигексадецилимидазолия и нитрат-ион, использовали как электродно-активные компоненты поливинилхлоридных мембран, пластифицированных *o*-нитрофенилоктиловым эфиром. Благодаря наличию нитрат-иона в составе ионных жидкостей, сенсоры чувствительны к нитрат-ионам и не требуют длительного предварительного кондиционирования для получения электродно-активного ассоциата. По чувствительности (угловой коэффициент электродной функции) и селективности разработанные сенсоры не уступают коммерческим, а по таким параметрам, как время отклика и предел обнаружения, превосходят их: микромолярные содержания нитрат-иона определяются с хорошей воспроизводимостью.

Интересные возможности ионных жидкостей для создания потенциометрических сенсоров представлены в работе [81]. Рабочие электроды готовили из графитовых паст с использованием в качестве связующих гексафторофосфатов 1-бутил-3-метилимидазолия и N-октилпиридиния. Зафиксирован потенциометрический отклик на некоторые неорганические катионы (Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+}). Однако только в случае растворов Ag^+ угловой коэффициент электродной функции близок к теоретическому; можно определять ионы Ag^+ вплоть до микромолярных содержаний. Отмечается

высокая стабильность потенциала в широком интервале pH. Сравнение связующих графитовых паст — ионных жидкостей и парафина — показало, что потенциометрическая селективность электродов из графитовых паст, содержащих парафин, не определяется липофильностью, в то время как для электродов на основе ионных жидкостей представляется возможным предсказывать селективность.

Подчеркнем еще раз, что ионные жидкости еще не нашли широкого применения в конструировании потенциометрических сенсоров. Тем не менее есть ряд примеров успешного их использования в мембранах ионоселективных электродов. Ограниченность использования ионных жидкостей часто обусловлена недостаточной липофильностью распространенных ионных жидкостей. Очевидно, необходим поиск и исследование высокогидрофобных ионных жидкостей. При этом следует учитывать необходимость сохранения ионообменных, пластифицирующих и токопроводящих свойств. Именно в этом случае ионные жидкости и материалы на их основе могут быть успешно использованы в качестве электродно-активных компонентов, ионогенных добавок, ионообменников в мембранных композициях, для получения токопроводящих полимеров и трансдьюсоров твердоконтактных ионоселективных электродов.

Ионные жидкости в вольтамперметрии

Можно выделить несколько направлений использования ионных жидкостей в вольтамперметрии: в качестве растворителей для проведения электрохимических превращений в широком интервале потенциалов; для модифицирования поверхности электродов и внедрения композиционных полимерных и углеродных материалов на основе ионных жидкостей в практику создания вольтамперметрических сенсоров для анализа водных растворов. Рассмотрим возможности ионных жидкостей и материалов на их основе для модифицирования поверхности индикаторных электродов (применение ионных жидкостей в качестве токопроводящих органических сред описано выше).

Такую возможность предоставляют соединения ферроценилзамещенного имидазолия, в частности, гексафторофосфат 1,3-диферроценилимидазолия [82]. Поясним модифицирующее действие этой ионной жидкости.

Было показано, что хлорид-, бромид-, нитрат- и гидросульфат-анионы способны связываться с катионом имидазолия за счет образования водородных связей $C-H \cdots An^-$ с протоном в положении 2 имидазольного кольца. Методами ПМР-титрования и рентгеновской дифракции изучены координация анионов и составы получаемых комплексов. Циклическая вольтамперметрия использована для изучения влияния аниона на характеристики вольтамперограмм. Модифицированный ферроценилсодержащей ионной жидкостью Pt-электрод в качестве рабочего и Ag^+/Ag -электрод в качестве квазиэлектрода сравнения погружали в ацетонитрильный раствор гексафторофосфата тетрабутиламмония, после

чего вводили добавки тетрабутиламмониевых солей изучаемых анионов. Присутствие анионов, координированных за счет водородных связей, вызывает смещение пиков анодного окисления редокс-пары ферроценил/ферроцен. Величина смещения индивидуальна для каждого из исследованных анионов. Таким образом, ферроценилсодержащая имидазолиевая ионная жидкость может выступать в качестве рецептора анионов, способных к образованию водородных связей с незамещенным водородом имидазольного кольца, что открывает определенные перспективы для создания вольтамперметрического сенсора на анионы.

Способность ионных жидкостей координировать анионы водного раствора использована и авторами [83]. В этой работе *трет*-бутилферроцен растворяли в ионной жидкости (1-Bu-3-MeImPF₆ и 1-Decyl-3-MeImTf₂N) и полученным раствором модифицировали пористую поверхность электрода на основе силикат-углеродной керамики. Авторы отмечают влияние вязкости ионных жидкостей на эффективность электродного процесса.

Как известно, ионные жидкости не только сами обладают каталитической активностью, но и в некоторых случаях способны сохранять и увеличивать биологическую активность ферментов. Этот факт использован для создания биосенсора [84]. Путем гидролиза тетраэтилсиликата в среде 1-Bu-3-MeImBF₄ получали золь-гель систему, которую использовали для иммобилизации пероксидазы из корней хрена на поверхности электрода. Так был сконструирован амперметрический биосенсор для определения пероксида водорода с высокой селективностью. В работе [85] для иммобилизации пероксидазы из корней хрена использовали полимерный композиционный материал на основе нафтона и 1-Bu-3-MeImPF₆. Покрытие поверхности стеклоуглеродного электрода этой композицией достаточно прочно и может служить в качестве чувствительного элемента пероксидазного амперметрического биосенсора. Для создания биосенсора, чувствительного к глюкозе, иммобилизовали глюкозооксидазу частицами скоагулированной полимерной ионной жидкости на основе диалкилимидазолиевого катиона [86]. Авторы отмечают превосходные характеристики созданного ими биосенсора и подчеркивают, что они напрямую зависят от типа выбранного противоиона.

Использование системы «полиэлектrolит—ионная жидкость» позволяет проводить электрохимический анализ водных растворов без применения фоновых электролитов [87]. При исследовании электроокисления гидрохинона как модельного электроактивного неионного соединения установлено, что композиционный материал типа «полиэлектrolит—ионная жидкость» эффективно модифицирует поверхность рабочего электрода. Это позволяет создавать проточные амперметрические детекторы для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Модифицирование электродов гелями на основе ионных жидкостей и углеродных нанотрубок активно

используют при разработке биосенсоров и чувствительных датчиков для определения различных соединений в биологических жидкостях. Так, сочетание гексафторофосфата 1-октил-3-метилимидазолия и углеродных нанотрубок (с последующим модифицированием стеклоуглеродного электрода полученным гелем) позволило разработать датчик, чувствительный к аденину и мочевой кислоте [88]; пределы обнаружения $2,0 \cdot 10^{-6}$ М и $9,0 \cdot 10^{-8}$ М, соответственно.

Иммобилизация лакказы (фермент из класса оксидоредуктаз) в гелях «ионная жидкость—углеродные нанотрубки» на поверхности графитового электрода использована для создания амперометрического сенсора, высокочувствительного к кислороду, а также к ионам-ингибиторам: фторид-, хлорид- и бромид-ионам [89]. Электрохимические свойства гемоглобина и фермента каталазы, адсорбированных на геле «1-Bu-3-MeImPF₆—углеродные нанотрубки», реализованы в биосенсоре для определения кислорода и пероксида водорода [90]. Описан биосенсор на глюкозу, в котором также используется глюкозооксидаза, адсорбированная на поверхности стеклоуглеродного электрода, модифицированного гелем на основе нанотрубок и ионных жидкостей [91]. Предварительное накопление в течение 3 мин на аналогичном электроде позволяет детектировать содержание мочевины с наномолярным пределом обнаружения [92]. В работе отмечается, что поверхность электрода легко очищается электрохимически и электрод готов к повторному измерению уже через несколько минут. Предложен [93] вольтамперометрический биосенсор, пригодный для селективного и чувствительного определения допамина в моче ($C_{\text{мин}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ М) в присутствии мочевой и аскорбиновой кислот. Рекомендуется проводить измерение в дифференциальном импульсном режиме с использованием фосфатного буферного раствора.

Как можно видеть, сочетание «ионные жидкости—углеродные нанотрубки» — многообещающее направление разработки простых и чувствительных вольтамперометрических сенсоров.

Использование модифицирующих композиций на основе ионных жидкостей и иных углеродных материалов также представляет значительный интерес. Так, ионные жидкости могут служить в качестве токопроводящих связующих графитовых паст. На основе подобных композиций сконструирован угольно-пастовой электрод, содержащий полиоксомолибдат в качестве катализатора восстановления нитрита [94]. В работе [95] отмечаются преимущества угольно-пастовых электродов на основе 1-Bu-3-MeImPF₆ и 1-октил-3-MeImPF₆ в качестве связующих, альтернативных обычно используемым (например, парафину), для вольтамперометрического определения различных электроактивных соединений. Показана применимость графитовых паст на основе ионных жидкостей для создания электродов, пригодных для вольтамперометрического определения микромолярных содержаний допамина, мочевой и аскорбиновой кислот в моче [96], а также для количественного определения фе-

нольных соединений [97]. В работе [98] использовали графитовые пасты на основе 1-Bu-3-MeIm для модифицирования Au-электрода и количественного определения прометамина вплоть до концентраций $n \cdot 10^{-8}$ М.

Нами изучались аналитические возможности определения природных и синтетических катехоламинов с помощью планарных электродов («Элком», Россия), сочетающих в одной плоскости индикаторный, вспомогательный электроды и электрод сравнения. Поверхность индикаторных электродов модифицировали графитовыми пастами на основе ионных жидкостей (соотношение «ионная жидкость : графит» = 3:2 [99]). Установлено, что допамин, адреналин и их синтетический аналог, лекарственный препарат добутамин, в протонированной форме накапливаются в слое модификатора вследствие протекания катионообменной экстракции. Предварительное накопление при перемешивании анализируемого раствора существенно увеличивает чувствительность определения катехоламинов (рис. 4).

Существенное влияние на чувствительность определения на печатных электродах, приготовленных из композиций графитовых паст и ионных жидкостей, оказывают свойства ионных жидкостей (вязкость, гидрофобность и т.д.). Подбором оптимальных ионных жидкостей (а также концентрации фонового электролита, pH, скорости развертки потенциала, времени предварительного накопления и т.д.) удалось добиться высокой чувствительности определения. Градуировочный график линейен в интервале концентраций $6,1 \cdot 10^{-7}$ — $1,0 \cdot 10^{-4}$ М для допамина (рис. 5), $2,9 \cdot 10^{-7}$ — $1,0 \cdot 10^{-4}$ М для адреналина и $1,7 \cdot 10^{-7}$ — $1,0 \cdot 10^{-4}$ М для добутамина (пределы обнаружения составляют $(4,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$ М, $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$ М и $(8,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$ М, соответственно).

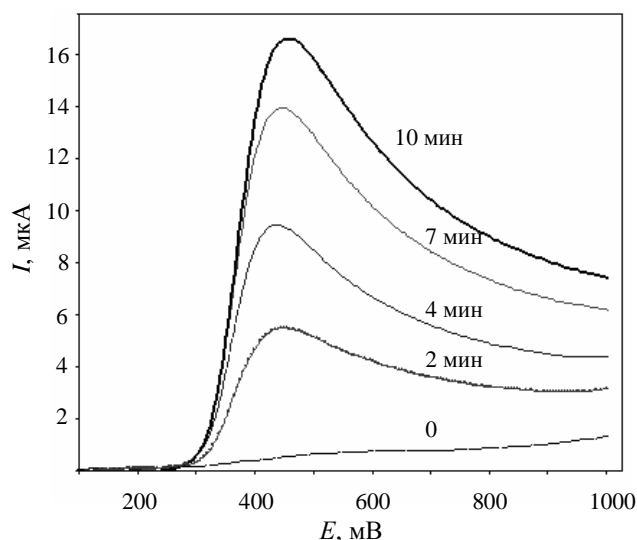


Рис. 4. Зависимость тока окисления $1 \cdot 10^{-3}$ М допамина от времени его накопления на планарном электроде, модифицированном графитовой пастой на основе бис(трифлил)имида додецилэтилдифенилфосфония.

Фон 0,01 М KCl + 0,01 М H₂SO₄; скорость развертки потенциала 100 мВ/с

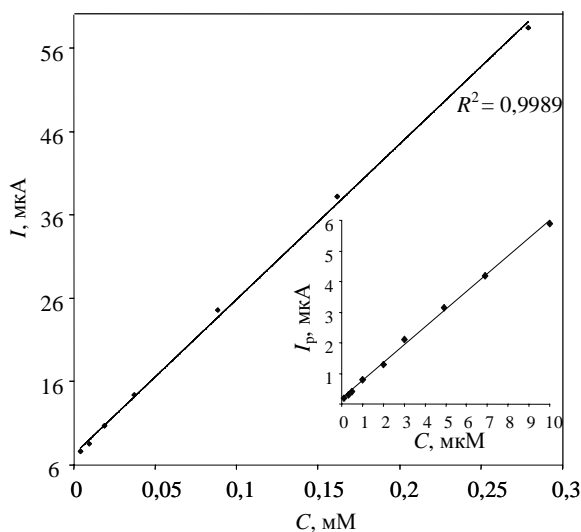


Рис. 5. Градуировочный график определения допамина с помощью планарного электрода, модифицированного графитовой пастой на основе бис(трифлил)имида 1-бутил-2,3-диметилимидазолия.

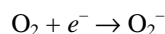
Фон 0,01 М КСl + 0,01 М Н₂SO₄; скорость развертки потенциала 100 мВ/с

Газовые сенсоры

Отдельного обсуждения заслуживает возможность применения ионных жидкостей в электрохимических сенсорах, чувствительных к газам в атмосфере и газовом потоке. В работе [100] бис(трифлил)имида 1-этил-3-метилимидазолия и гексилтриэтиламмония были исследованы в качестве токопроводящих органических сред для проведения электрохимических превращений растворенных газов. Несомненными преимуществами ионных жидкостей, используемых для модифицирования электродов газовых сенсоров, являются практическое отсутствие давления насыщенных паров и высокая термическая стабильность. Несколько ограничивает возможности ионных жидкостей чувствительность к влажности атмосферного воздуха. Это вынуждает использовать проточные ячейки особой конструкции [101] и проводить электрохимические измерения в атмосфере высушенного аргона (рис. 6).

В представленной на рис. 6 электрохимической ячейке поверхность микродискового электрода модифицировали тонким слоем ионной жидкости в легколетучем растворителе, который затем испаряли под вакуумом (в качестве квазиэлектрода сравнения использовали Ag-проволоку, погруженную в слой ионной жидкости).

Подобные системы использовали для изучения электрохимического восстановления кислорода. Молекулярный кислород способен восстанавливаться до супероксида



В присутствии воды супероксид, будучи сильным нуклеофилом, диспропорционирует

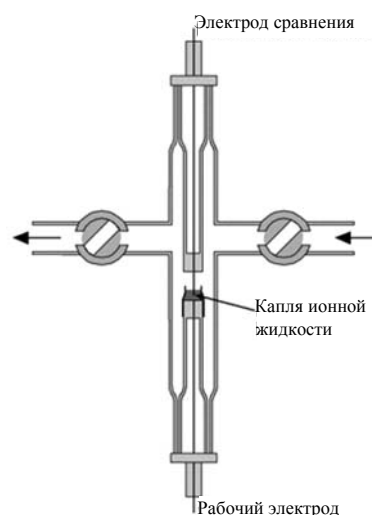
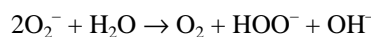
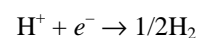
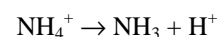
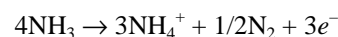


Рис. 6. Проточная ячейка для исследования электрохимических превращений газов [101]

Поэтому электровосстановление кислорода следует проводить в неводных апротонных средах, таких, как традиционно используемый диметилформамид или ионные жидкости.

В работе [102] исследовали электрохимическое восстановление кислорода на электродах, модифицированных бис(трифлил)имидными ионными жидкостями на основе катионов 1-этил-3-метилимидазолия и гексилтриметиламмония. Отмечено, что существенным недостатком ионных жидкостей является их высокая вязкость. Однако, несмотря на малые коэффициенты диффузии и большее время отклика электрода, модифицирование тонким слоем ионной жидкости и отсутствие необходимости использования мембранных технологий и специальных фоновых электролитов позволяют добиваться электрохимических характеристик, сопоставимых с рабочими параметрами коммерчески доступных газовых сенсоров. Кроме того, для повышения чувствительности определения анализ можно проводить при высоких рабочих температурах, что недопустимо в случае традиционных летучих растворителей. В работах [103, 104] показана возможность одновременного количественного определения кислорода и диоксида углерода при их совместном присутствии.

Изучение процесса электрохимического окисления аммиака в среде ионной жидкости [105, 106] показало, что вид циклической вольтамперограммы определяют следующие процессы:



Это подтверждают данные электрохимического окисления гексафторофосфата аммония в диметилформамиде и в среде ионной жидкости. Кроме того, изучено взаимодействие гидрохинона и аммиака в среде апротонной ионной жидкости. Установлено, что аммиак

обратимо присоединяет протон гидрохинона, что смещает потенциалы пиков редокс-пары хинон/гидрохинон. Авторы [105, 106] отмечают определенные перспективы использования подобных кислотно-основных взаимодействий в среде ионных жидкостей для разработки сенсорных устройств, чувствительных к аммиаку.

Исследования, направленные на разработку газовых сенсоров с использованием электродов, модифицированных мембранными композициями «полимер—ионная жидкость», для определения кислорода представлены также в работах [107—109]. Ионные жидкости применяли как электролиты для электрохимического детектирования диоксида серы в дифференциальном импульсном режиме [110], а также для разработки электрохимического сенсора, чувствительного к парам этанола [111, 112].

Заключение

В последние годы ионные жидкости стали предметом активного изучения, в том числе и в аналитической химии. В электрохимических методах анализа ионные жидкости смогут найти несколько приложений. В первую очередь это среда (электролиты) для электрохимических превращений, а также материал для создания потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров, газовых сенсоров. Широкие перспективы для создания чувствительных, высокоселективных электрохимических датчиков, позволяющих решать разнообразные аналитические задачи, открывают разнообразные композиционные материалы на основе ионных жидкостей (пластифицированные мембраны, токопроводящие гели, полиэлектролиты, гели на основе углеродных нанотрубок и т.п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Baker G.A., Baker S.N., Pandey S., Bright F.V. *Analyst*, 2005, v.130, p.800—808.
2. Pandey S. *Anal. chim. acta*, 2006, v.556, p. 38 — 45.
3. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A. *Inorg. Chem.*, 1982, v.21, p. 1263—1264.
4. Ito Y., Nohira T. *Electrochim. acta*, 2000, v.45, p. 2611 — 2622.
5. Suarez P.A.Z., Selbach V.M., Dullius J.E.L. e. a. *Ibid.*, 1997, v. 42, № 16, p. 2533—2535.
6. Hagiwara R., Ito Y. *J. Fluorine Chem.*, 2002, v.105, p. 221—227.
7. Hultgren V.M., Mariotti A.W.A., Bond A.M., Wedd A.G. *Anal. Chem.*, 2002, v.74, p. 3151—3156.
8. Zhang J., Bond A.M. *Anal. Chem.*, 2003, v.75, p. 2694—2702.
9. *Ionic Liquids in Synthesis*. Eds P. Wasserscheid, T. Welton. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, p. 103—126.
10. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2004, т. 48, № 6, с. 59—73.
11. Schröder U., Wadhawan J.D., Compton R.G. e. a. *New J. Chem.*, 2000, v.24, p. 1009—1015.
12. Evans R.G., Klymenko O.V., Hardacre C., Seddon K.R., Compton R.G. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, v.556, p. 179—188.
13. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. В сб.: *Ионные жидкости в ряду растворителей*. Изд-во Моск. ун-та, 2005, с.77—88.
14. Every H., Bishop A.G., Forsyth M., MacFarlane D.R. *Electrochim. acta*, 2000, v. 45, p. 1279—1284.
15. Ito K., Nishina N., Ohno H. *Ibid.*, 2000, v. 45, p. 1295—1298.
16. MacFarlane D.R., Sun J., Golding J., Meakin J., Forsyth M. *Ibid.*, 2000, v. 45, p. 1271—1278.
17. Sun J., MacFarlane D.R., Forsyth M. *Ibid.*, 2003, v. 48, p. 1707.
18. Sun J., Forsyth M., MacFarlane D.R. *J. Phys. Chem. B*, 1998, v.102, p. 8858—8864.
19. Yoshizawa M., Hirao M., Ito-Akita K., Ohno H. *J. Mater. Chemistry*, 2001, v. 4, p. 1057—1062.
20. Fung Y.S., Zhang W.B. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, v. 27, p. 857.
21. Zhao Y., VanderNoot T.J. *Electrochim. acta*, 1997, v. 42, № 11, p. 1639—1643.
22. Ali M.R., Nishikata A., Tsuru T. *Ibid.*, 1997, v. 42, № 12, p. 1819.
23. Chen P.U., Sun I.W. *Ibid.*, 1999, v. 45, p. 441—450.
24. Murase K., Nitta K., Hirato T., Awakura Y. *J. Appl. Electrochem.*, 2001, v. 31, p. 1089—1094.
25. Chen P.U., Sun I.W. *Electrochim. acta*, 2000, v.45, p. 3163—3170.
26. Sweeny B.K., Peters D.G. *Electrochem. Commun.*, 2001, v. 3, Is. 12, p. 712—715.
27. Bhatt A.I., May I., Volkovich V.A. e. a. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, p. 4532—4534.
28. Wadhawan J.D., Schröder U., Neudeck A., Wilkins S.J., Compton R.G. e. a. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, v. 493, p. 75—83.
29. Kawano R., Watanabe M. *Chem. Commun.*, 2003, p. 330—331.
30. Zhang J., Bond A.M. *Anal. Chem.*, 2003, v.75, p. 6938—6948.
31. Zhang J., Bond A.M. e. a. *Inorg. Chem.*, 2005, v. 44, p. 5123.
32. Zhang J., Bond A.M. *Analyst*, 2005, v. 130, p. 1132—1147.
33. Karpinski Z.J., Nanjundiah C., Osteryoung R.A. *Inorg. Chem.*, 1984, v. 23, p. 3358—3364.
34. Nagy L., Gyetvai G., Kollar L., Nagy G. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 2006, v. 69, № 1-2, p. 121—132.
35. Compton D.L., Laszlo J.A. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, v. 520, p. 71—78.
36. Wang S.F., Chen T., Zhang Z.L., Shen X.C., Lu Z.X., Pang D.W., Wong K.Y. *Langmuir*, 2005, v. 21, № 20, p. 9260—9266.
37. Villagran C., Aldous L., Lagunas M.C., Compton R.G., Hardacre C. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, v. 588, p. 27—31.
38. Khachatryan K.S., Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I., Shvedene N.V., Formanovsky A.A., Pletnev I.V. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, v. 381, p. 464—470.
39. Хачатрян К.С. Дисс. ... канд. хим. наук, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006.
40. Chang D.M., Chen J.P., Chang Y.M., Chau C.H. *Fluid Phase Equilib.*, 2002, v. 184, p. 1089—1095.
41. Dietz M.L., Dzielawa J. *Chem. Comm.*, 2001, p. 2124—2125.
42. Shvedene N.V., Borovskaya S.V., Sviridov V.V., Ismailova E.R., Pletnev I.V. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, v. 381, p. 427—430.
43. Quinn B.M., Ding Z., Moulton R., Bard A.J. *Langmuir*, 2002, v. 18, p. 1734—1742.
44. Sviridov V.V., Shvedene N.V., Raeva A.A., Zautsev N.K., Pletnev I.V. *Int. Congr. Analytical Sciences, Moscow*, 2006, p. 261.
45. Nishi N., Kawakami T., Shigematsu F., Yamamoto M., Kakiuchi T. *Green Chem.*, 2006, v. 8, p. 349—355.
46. Tsujioka N., Imakura S., Nishi N., Kakiuchi T. *Anal. Sci.*, 2006, v. 22, № 5, p. 667—671.
47. Tsujioka N., Kakiuchi T. *Electrochem. Comm.*, 2003, v. 5, p. 253—256.
48. Kakiuchi T., Tsujioka N., Kurita S., Iwami Y. *Ibid.*, 2003, v. 5, p. 159—164.
49. Kakiuchi T., Nishi N. *Electrochemistry*, 2006, v.74, № 12, p. 942—948.
50. Kakiuchi T., Tsujioka N. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, v. 599, p. 209—212.

51. *Murakami H., Imakura S., Nishi N., Kakiuchi T.* Int. Congr. Analytical Sciences, Moscow, 2006, p. 243.
52. *Rozniecka E., Niedziolka J., Sirieix-Plenet J. e. a.* J. Electroanal. Chem., 2006, v. 587, № 1, p. 133—139.
53. *Freemantle M.* Chemical & Engineering News, 2004, p.26—29.
54. *Scott M.P., Brazel C.S., Benton M.G., Mays J.W., Holbrey J.D., Rogers R.D.* Chem. Comm., 2002, p. 1370—1371.
55. *Chernyshov D.V., Baulin V.E., Shvedene N.V.* Electroanalytica-2005, Ekaterinburg, 2005, p. 285.
56. *Watanabe M., Yamada S.I., Ogata N.* Electrochim. acta, 1995, v. 40, № 13-14, p. 2285—2288.
57. *Fuller J., Breda A.C., Carlin R.T.* J. Electrochem. Soc., 1997, v. 144, № 4, p.67—70.
58. *Watanabe M., Mizumura T.* Solid State Ionics, 1996, v. 86—88, p. 353—356.
59. *Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D.R., Sun J., Forsyth M.* Polymer, 2004, v. 45, № 5, p. 1447—1453.
60. *Li Z., Liu H., Liu Y., He P., Li P.* J. Phys. Chem. B, 2004, v. 108, № 45, p. 17512—17518.
61. *Zhou D., Spinks G.M., Wallace G.G., Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D.R., Forsyth M., Sun J.* Electrochim. acta, 2003, v. 48, p. 2355—2359.
62. *Fukushima T., Asaka K., Kosaka A., Aida T.* Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, p. 2410—2413.
63. *Wei D., Kvarnstrom C., Lindfors T., Ivaska A.* Electrochem. Comm., 2006, № 8, p. 1563—1566.
64. *Bennett M., Leo D.* Proc. SPIE – The Int. Society for Optical Engineering, 2006, v. 6170, № 617022.
65. *Nah C., Kwak S.K. e. a.* Key Engineering Materials, 2007, v. 334-335 II, p. 1001—1004.
66. *Bennett M., Leo D.* Sensors and Actuators A: Physical, 2004, v. 115, № 1, p. 79—90.
67. *Fukushima T., Kosaka A. e. a.* Science, 2003, v. 300, № 5628, p. 2072—2074.
68. *Freemantle M.* Chemical & Engineering News, 2003, v. 81, № 26, p. 7.
69. US Patent № 20050156144, 2005.
70. Eur. Patent EP № 1555242, 2005.
71. *Katakabe T., Kaneko T., Watanabe M., Fukushima T., Aida T.* J. Electrochem. Soc., 2005, v. 152, № 10, p. A1913—A1916.
72. *Tao W., Pan D., Liu Q., Yao S., Nie Z., Han B.* Electroanalysis, 2006, v. 18, № 17, p.1681—1688.
73. *Barisci J.N., Wallace G.G., MacFarlane D.R., Baughman R.H.* Electrochem. Comm., 2004, v. 6, p. 22—27.
74. *Zhao F., Wu X. e. a.* Anal. Chem., 2004, v.76, p. 4960—4967.
75. *Wei D., Kvarnstrom C., Lindfors T., Ivaska A.* Electrochem. Comm., 2007, v. 9, p. 206—210.
76. *Coll C., Labrador R.H. e. a.* Chem. Comm., 2005, p. 3033—3035.
77. *Hofmeister F.* Arch. Exp. Patol. Pharmakol., 1888, v. 24, p. 247.
78. *Shvedene N.V., Chernyshov D.V., Khrenova M.G., Formanovsky A.A., Baulin V.E., Pletnev I.V.* Electroanalysis, 2006, v. 18, № 13-14, p. 1416—1421.
79. *Чернышев Д.В., Хренова М.Г., Плетнёв И.В., Баулин В.Е., Шведене Н.В.* Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 2007, т.48, №1, с.56—59.
80. *Свиридов В.В., Авраменко О.А., Раева А.А., Плетнёв И.В., Баулин В.Е., Шведене Н.В.* Там же, 2007, т.48, №4, с.245—249.
81. *Safavi A., Maleki N. e. a.* Electroanalysis, 2007, v.19, № 5, p. 582—586.
82. *Thomas J.L., Howarth J., Kennedy A.M.* Molecules, 2002, №7, p.816—866.
83. *Rozniecka E., Shul G., Sirieix-Plenet J., Gaillon L., Opallo M.* Electrochem. Comm., 2005, v. 7, № 3, p. 299—304.
84. *Liu Y., Shi L., Wang M., Li Z., Liu H., Li J.* Green Chem., 2005, № 7, p. 655—658.
85. *Chen H., Wang Y., Liu Y., Wang Y., Qi L., Dong S.* Electrochemistry Communications, 2007, v. 9, № 3, p. 469—474.
86. *Marcilla R., Sanchez-Paniagua M. e. a.* J. Polym. Sci. Pt. A: Polymer Chemistry, 2006, v. 44, № 13, p. 3958—3965.
87. *Shen Y., Zhang Y., Qiu X., Guo H., Niu L., Ivaska A.* Green Chem. 2007, first published on the web 15 March 2007.
88. *Zhao Y., Ye T., Liu H., Kou Y., Li M., Shao Y., Zhu Z., Zhuang Q.* Front. Biosci., 2006, v. 11, p. 2976—2982.
89. *Liu Y., Huang L., Dong S.* Biosens Bioelectron, 2007, v. 30, p. 35—41.
90. *Zhao Q., Zhan D e. a.* Front. Biosci., 2005, № 10, p. 326—34.
91. *Liu Y., Liu L., Dong S.* Electroanalysis, v. 19, № 1, p. 55—59.
92. *Yan Q., Zhao F., Li G., Zeng B.* Ibid., 2006, v. 18, № 11, p. 1075—1080.
93. *Zhao Y., Gao Y. e. a.* Talanta, 2005, v. 66, p. 51—57.
94. *Liu H., He P., Li Z. e. a.* Electrochem. Comm., 2005, v. 7, № 12, p.1357—1363.
95. *Maleki N., Safavi A., Tajabadi F.* Anal. Chem., 2006, v. 78, p. 3820—3826.
96. *Safavi A., Maleki N., Moradlou O., Tajabadi F.* Anal. Biochem., 2006, v. 359, p. 224—229.
97. *Safavi A., Maleki N., Tajabadi F.* Analyst, 2007, v. 132, p. 54—58.
98. *Li J., Zhao F., Zeng B.* Microchimica acta, 2007, v. 157, № 1—2, p. 27—33.
99. *Chernyshov D.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V.* Int. Congr. Analytical Sciences, Moscow, 2006, p.284.
100. *Silvester D.S., Compton R.G.* Z. Phys. Chem., Bd. 220, № 10—11, S. 1247—1274.
101. US Patent № 20060249382, 2006.
102. *Buzzeo M.C., Klymenko O.V., Wadhawan J.D., Hardacre C., Seddon K.R., Compton R.G.* J. Phys. Chem. A, 2003, v. 107, № 42, p. 8872—8878.
103. *Buzzeo M.C., Klymenko O.V., Wadhawan J.D., Hardacre C., Seddon K.R., Compton R.G.* J. Phys. Chem. B, 2004, v. 108, № 12, p. 3947—3954.
104. *Buzzeo M.C., Hardacre C., Compton R.G.* Anal. Chem., 2004, v. 76, № 15, p. 4583—4588.
105. *Giovanelli D., Buzzeo M.C., Lawrence N.S., Hardacre C., Seddon K.R., Compton R.G.* Talanta, 2004, v. 62, № 5, p. 904—911.
106. *Giovanelli D., Buzzeo M.C., Lawrence N.S., Hardacre C., Seddon K.R., Compton R.G.* Electroanalysis, 2004, v. 16, № 11, p. 888—896.
107. *Hoyano W.R., Ohsaka T.* Chem. Lett., 2004, v. 33, pt. 1, p. 6—7.
108. *Wang R., Okajima T., Kitamura F., Ohsaka T.* Electroanalysis, 2004, v. 16, № 1-2, p. 66—72.
109. *Wang R., Hoyano O. S., Okajima T., Kitamura F., Ohsaka T.* Chemical Sensors, 2004, v. 20 (Suppl. A), p. 151—153.
110. *Cai Q., Xian Y.Z., Li H., Zhang Y.M., Tang J., Jin L.T.* Huadong Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 2001, № 3, p. 57—60.
111. *Lee Y.G., Chou T.C.* Biosens. Bioelectron., 2004, v. 20, № 1, p. 33—40.
112. *Seyama M., Iwasaki Y., Tate A., Sugimoto I.* Chemistry of Materials, 2006, v. 18, № 11, p. 2656—2662.