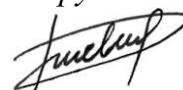


На правах рукописи



Ржевская Александра Вячеславовна

**ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ
НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Шведене Наталья Викторовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кулапина Елена Григорьевна
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии

доктор химических наук, профессор
Зайцев Николай Конкордиевич
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова», кафедра аналитической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Защита состоится 13 мая в 15 ч 00 мин в аудитории 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «__» марта 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Моногарова О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из тенденций современной науки является поиск новых материалов, обладающих полезными физико-химическими свойствами и являющихся недорогими и доступными. С этой точки зрения вызывают интерес ионные жидкости (ИЖ) – органические соли с температурой плавления ниже 100°C. Благодаря своим уникальным свойствам, таким, как термическая устойчивость, негорючесть, нелетучесть, ионная природа, данные соединения находят применение в различных областях науки и техники. В последние годы ионные жидкости все шире используются в аналитической химии. На наш взгляд, эти соединения имеют очевидные перспективы при создании ионочувствительной мембраны ионселективных электродов (ИСЭ).

В настоящее время исследование новых типов ИСЭ и новых материалов для них является активно развивающейся областью аналитической химии. Появляются работы по созданию миниатюрных твердотельных потенциометрических сенсоров на основе планарных печатных электродов. Такие электроды обладают рядом важных достоинств – это миниатюрность, простота и дешевизна изготовления, удобство использования – и представляют удачную альтернативу многим более сложным и дорогостоящим аналитическим методам.

При конструировании мембранных потенциометрических сенсоров чрезвычайно значимы такие свойства ионных жидкостей, как гидрофобность, малая растворимость в воде, ионная проводимость, пластифицирующие и ионообменные свойства. Важнейшим преимуществом ИЖ является возможность варьирования их физико-химических свойств путем замены анионной или катионной части соли.

Среди ИЖ можно выделить те соединения, которые плавятся при температуре выше комнатной, или низкоплавкие ионные материалы (НПИМ). Эти ИЖ могут выступать одновременно и в роли электродноактивного соединения мембраны, и в роли твердой матрицы, не требуя использования других веществ (полимера, пластификатора), что чрезвычайно привлекательно при изготовлении твердотельных датчиков. Соединения, не проявляющие ионообменных свойств, могут быть использованы для иммобилизации активного компонента, ответственного за потенциометрический отклик.

Цель работы – создание твердотельных ионселективных электродов на основе ионных жидкостей, твердых при комнатной температуре, для определения неорганических и органических анионов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить возможность использования ИЖ в качестве ионочувствительной мембраны твердотельных ИСЭ, провести поиск потенциалопределяющих ионов,

подобрать оптимальный состав композиции мембран, оценить электрохимические и эксплуатационные характеристики ИСЭ;

- изучить селективность мембран, её связь со строением электродноактивного соединения и составом мембранной композиции;
- исследовать влияние на характеристики сенсоров допирования ИЖ-мембраны дополнительными реагентами;
- изучить возможность использования ИЖ только в качестве матрицы, не проявляющей собственного отклика к целевому иону, но позволяющей иммобилизовать какое-либо электродноактивное соединение;
- применить разработанные ИСЭ для анализа реальных объектов;
- изучить влияние природы токоотвода твердотельного ИСЭ на его электрохимические характеристики. Провести поиск подходящего материала-медиатора между токоотводом и ионочувствительной мембраной для улучшения электрохимических характеристик;
- создать потенциметрическую мультисенсорную систему на основе твердотельных ИСЭ, модифицированных ИЖ.

Научная новизна. Ионные жидкости, твердые при комнатной температуре, использованы для создания твердотельных потенциметрических сенсоров. Определены характеристики твердотельных ИСЭ с мембранами на основе ИЖ, состоящих из катионов замещенных фосфония, аммония и имидазолия, по отношению к неорганическим и органическим анионам.

Обнаружено, что твердотельный сенсор, модифицированный композицией из соли на основе катиона четвертичного фосфония и аниона гексафторфосфата, а также комплекса фталоцианина кобальта (III), обладает высокой селективностью к иодид-иону в присутствии более гидрофобных анионов.

Установлено, что твердотельные электроды на основе ИЖ с катионом тетраоктиламмония и анионом лауроилсаркозината проявляют потенциметрический отклик по отношению к моно-нитрофенолам и некоторым аминокислотам. Для продления времени службы сенсора предложена твердая мембрана, состоящая из двух ИЖ, где одна выступает в роли матрицы, а вторая – обеспечивает отклик к целевому аниону.

Получены твердотельные сенсоры на основе ИЖ с катионом 1,3-дигексадецилимидазолия и неорганическими анионами хлорида, бромиды, иодида и тиоцианата и обнаружено, что эти ИСЭ проявляют устойчивый потенциметрический отклик к собственным анионам и обладают уникальной селективностью в присутствии гидрофобных анионов. Выявлено существенное различие селективности твердотельного и жидкостного ИСЭ с пластифицированной мембраной. Установлена связь селективности с природой электродноактивного

соединения и конструктивными особенностями сенсора, оценена кристалличность ИЖ.

Подобран оптимальный вариант токоотвода на основании изучения электрохимических и эксплуатационных свойств твердотельных электродов. Показано, что использование графена в качестве медиатора между токоотводом и ионочувствительной мембраной значительно улучшает электрохимические характеристики ИСЭ.

Массив ИСЭ использован для создания мультисенсорной системы для анализа сложных смесей.

Практическая значимость. Созданы миниатюрные твердотельные анион-селективные электроды, характеризующиеся простотой изготовления, высокой селективностью, чувствительностью, стабильностью потенциометрического отклика и низкой стоимостью.

Разработанные ИСЭ на основе ИЖ с катионом дизамещенного имидазолия использованы для определения неорганических анионов – бромиды, иодида и тиоцианата, в объектах пищевой, фармацевтической промышленности, а также в биологических жидкостях.

Для ИСЭ на основе ИЖ с катионом дизамещенного имидазолия оценены параметры перекрестной чувствительности и разработана мультисенсорная система для определения анионов в многокомпонентных модельных смесях. С использованием массива из трех твердотельных сенсоров методом главных компонент проведено распознавание минеральных вод.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследования ИЖ на основе катионов дизамещенного имидазолия, тетразамещенных аммония и фосфония в качестве ионочувствительной мембраны и/или матрицы твердотельных ИСЭ.
2. Данные по селективности твердотельного ИСЭ с ИЖ на основе катиона дизамещенного имидазолия и неорганических анионов и ее связи со строением соединения.
3. Данные о влиянии материала токоотвода на характеристики твердотельных ИСЭ типа «покрытая проволока» и выполненных с помощью технологии трафаретной печати.
4. Результаты по использованию графена для улучшения отклика твердотельных сенсоров.
5. Аналитическое применение предложенных ИСЭ для определения неорганических анионов в объектах пищевой и фармацевтической промышленности, биологических образцах.

б. Результаты применения мультисенсорной системы на основе твердотельных ИСЭ.

Апробация работы. Результаты работы доложены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011» (2011, Москва, Россия); VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012» (2012, Уфа, Абзаково, Россия); Международной конференции «Ломоносов-2013» (2013, Москва, Россия); 5th Congress on Ionic Liquids, COIL-5 (2013, Алгарви, Португалия); Втором съезде аналитиков России (2013, Москва, Россия); IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014» (2014, Светлогорск, Россия).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в российских и зарубежных журналах и 7 тезисов докладов.

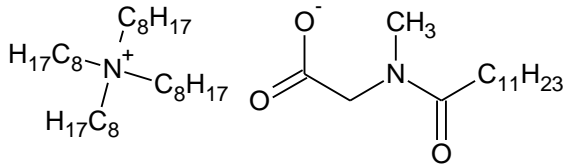
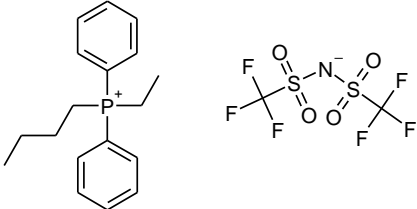
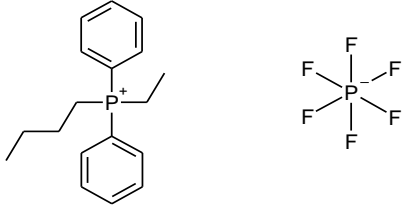
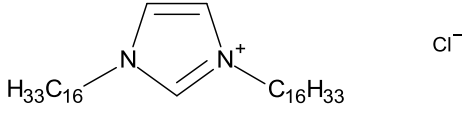
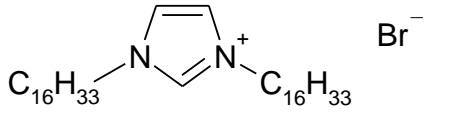
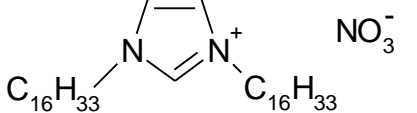
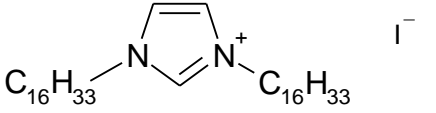
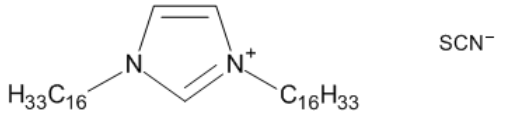
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 5 глав экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 157 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 28 таблиц, в списке цитируемой литературы 170 источников. Приложение включает 5 таблиц и 3 методики на 5 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** приведен обзор литературы, состоящий из четырех частей. В первой части рассмотрены и обобщены данные о физико-химических свойствах ИЖ, а также возможности их применения в методах аналитической химии, подчеркиваются достоинства использования ИЖ при создании электрохимических сенсоров. Следующая часть посвящена описанию твердотельных ионселективных электродов типа «покрытая проволока» и миниатюрных печатных сенсоров. Обсуждаются способы повышения стабильности сигнала ИСЭ, в частности, рассмотрены соединения, вводимые в состав ИСЭ для улучшения перехода от ионной проводимости в мембране к электронной в токоотводе; отдельный раздел посвящен использованию графена в составе твердотельных ИСЭ. Сформулированы основные преимущества использования ионных жидкостей в составе мембраны твердотельного ИСЭ. В третьей части описаны потенциометрические сенсоры для определения неорганических анионов, особое внимание уделено селективности электродов. Приведены данные о коммерчески доступных ИСЭ на бромид-ион, отмечены их достоинства и недостатки. В последней части обзора литературы содержится информация о мультисенсорных системах на основе ИСЭ, обладающих перекрестной чувствительностью. Рассмотрены преимущества и недостатки использования таких систем для распознавания и классификации образцов, анализа многокомпонентной смеси, приведена информация о методах обработки сигналов.

Во **второй главе** описаны реагенты, аппаратура, использованные в работе, а также техника эксперимента. Ионная жидкость тетраоктиламмония лауроилсаркозинат синтезирована в научной группе д.х.н. И.В. Плетнёва. Ионные жидкости с катионом дифенилбутилэтилфосфония и анионами бис(трифлил)имида и гексафторфосфата, а также с катионом 1,3-дигексадецилимидазолия и анионами хлорида, бромида, нитрата, иодида и тиоцианата синтезированы в ИФХЭ РАН автором под руководством д.х.н. Баулина В.Е. (табл. 1).

Таблица 1. Ионные жидкости, исследуемые в работе

Название ИЖ	Структурная формула	Обозначение	T _{пл.} , °C
Тетраоктиламмония лауроилсаркозинат		TOALS	26
Дифенилбутилэтилфосфония бис(трифлил)имид		DPBEPTf ₂ N	72
Дифенилбутилэтилфосфония гексафторфосфат		DPBEPPF ₆	130
1,3-Дигексадецилимидазолия хлорид		DHDIm Cl	68
1,3-Дигексадецилимидазолия бромид		DHDIm Br	78
1,3-Дигексадецилимидазолия нитрат		DHDIm NO ₃	69
1,3-Дигексадецилимидазолия иодид		DHDIm I	64
1,3-Дигексадецилимидазолия тиоцианат		DHDIm SCN	59

Тетра-трет-бутил-фталоцинанина иодид кобальта(III) синтезирован на кафедре органической химии химического факультета МГУ д.х.н. Л.Г. Томиловой с сотр. Оксид графена, необходимый для получения восстановленного оксида графена (ВОГ), синтезирован на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ к.х.н. Барановым А.Н. с сотр. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду. Исходные растворы определяемых соединений готовили растворением точной навески соли квалификации не ниже ч.д.а.; рабочие растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением. Аналогичным образом готовили растворы органических и неорганических солей для изучения потенциометрической селективности.

Пластифицированные пленочные мембраны ИСЭ ($m=0,2\text{г}$) готовили путем растворения ПВХ, пластификатора (о-нитрофенилоктиловый эфир) и электродноактивного соединения (ЭАС) в тетрагидрофуране при перемешивании. Содержание ЭАС составляло 5% от массы мембраны; соотношение ПВХ-пластификатор составляло 1:2 по массе.

В качестве токоотводов для получения твердотельных электродов использовали: планарные электроды, полученные методом трафаретной печати, с рабочими поверхностями из графитовой пасты, платины, серебра, золота фирм «Элком», «Rusens» (Россия), «BVT» (Чехия); серебряную проволоку; платиновый электрод ЭПВ-1; хлоридсеребряный электрод. Модифицировали планарные печатные электроды путём нанесения на индикаторную поверхность мембранной композиции с последующим плавлением и охлаждением при комнатной температуре. Для получения восстановленного оксида графена в качестве промежуточного слоя наносили оксид графена на индикаторную поверхность печатного электрода либо методом накапывания с последующим восстановлением аскорбиновой кислотой, либо с помощью циклической вольтамперометрии, затем наносили ИЖ и проводили ее плавление.

Электрохимические свойства мембран изучали путём измерения э.д.с. гальванической цепи с переносом:

*Ag/AgCl | внутр. раствор сравнения | пластифицированная мембрана | исследуемый раствор | AgCl/Ag
токоотвод | твердотельная мембрана | исследуемый раствор | AgCl/Ag
токоотвод | ВОГ | твердотельная мембрана | исследуемый раствор | AgCl/Ag*

Потенциометрические измерения проводили на иономере «Эксперт 001» («Эконикс Эксперт», Россия).

Для электрохимического осаждения ВОГ использовали потенциостат фирмы PalmSens (Нидерланды). Для определения растворимости ИЖ в воде использовали ионометрию и кондуктометрию («Эконикс Эксперт», «Эксперт 002», Россия). Для

проведения кулонометрического титрования использовали кулонометрический анализатор «Эксперт-006».

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) с вращающимся анодом в режиме отражения с использованием CuK_α излучения и графитового монохроматора. При использовании мультисенсорных систем отклик, полученный от нескольких электродов, обрабатывали с помощью многомерного регрессионного анализа с применением метода наименьших квадратов и метода главных компонент.

Третья глава посвящена изучению ИЖ на основе катиона четвертичного фосфония и анионов бис(трифлил)имида ($\text{DPBERTf}_2\text{N}$) и гексафторфосфата (DPBERPF_6) в качестве компонентов мембран твердотельных ИСЭ. Установлено, что электрод на основе $\text{DPBERTf}_2\text{N}$ проявляет слабый суб-нернстовский отклик как по отношению к катионам, так и к анионам. По-видимому, подобное поведение ИЖ связано с высокой гидрофобностью входящих в ее состав катиона фосфония и аниона бис(трифлил)имида, а также с сильной ассоциацией этих ионов, что отрицательно сказывается на способности данного соединения к ионному обмену.

Обнаружено, что твердотельный ИСЭ, содержащий DPBERPF_6 , обладает чувствительностью по отношению к иодиду, однако при этом наблюдается неполная анионная функция (рис. 1). Для улучшения свойств сенсора использовали тетра-трет-бутил-фталоцианина иодид кобальта(III) ($\text{Pc}^t\text{Co}^{\text{III}}\text{I}$). Твердотельную конструкцию получали, модифицируя индикаторную поверхность печатного электрода композицией, состоящей из DPBERPF_6 и $\text{Pc}^t\text{Co}^{\text{III}}\text{I}$, взятых в соотношении 4:1. В данном случае DPBERPF_6 может играть роль матрицы, обладающей слабовыраженными анионообменными свойствами, а $\text{Pc}^t\text{Co}^{\text{III}}\text{I}$ проявлять присущие ему свойства рецептора анионов, обеспечивая специфические взаимодействия с целевым ионом. В целом, использование металлокомплекса фталоцианина значительно улучшило характеристики ИСЭ (табл. 2).

Таблица 2. Электрохимические характеристики твердотельных иодид-селективных электродов ($n = 3$, $R = 0,95$)

Электрохимические характеристики	Состав модификатора	
	DPBERPF_6	80% DPBERPF_6 +20% $\text{Pc}^t\text{Co}^{\text{III}}\text{I}$
<i>Наклон</i> , мВ/дек	-37 ± 5	-58 ± 1
<i>Предел обнаружения</i> , М	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
<i>Интервал линейности</i> , М	$10^{-1} - 10^{-3}$	$10^{-1} - 10^{-4}$
<i>Время отклика</i> , с	50	20

Установлено, что исследуемый электрод обладает анти-Гофмейстерской селективностью к иодиду в присутствии ряда посторонних анионов (рис.2). Все коэффициенты селективности имеют значения ниже $n \cdot 10^{-3}$.

Для сравнения электрохимических характеристик приготовлен жидкостной ИСЭ с пластифицированной ПВХ-мембраной на основе композиции DPBEPF₆:Pc^tCo^{III}I того же состава (4:1 по массе). Селективность этого сенсора в целом соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера (рис. 2). Очевидно, что введение Pc^tCo^{III}I и DPBEPF₆ в композицию пластифицированной матрицы ИСЭ не обеспечивает проявления специфических взаимодействий между целевым анионом и фталоцианином Со(III), т.к. определяющую роль в данном случае играет присутствие пластификатора. Для твердотельного электрода четко проявляется роль Pc^tCo^{III}I, определяющая его селективность.

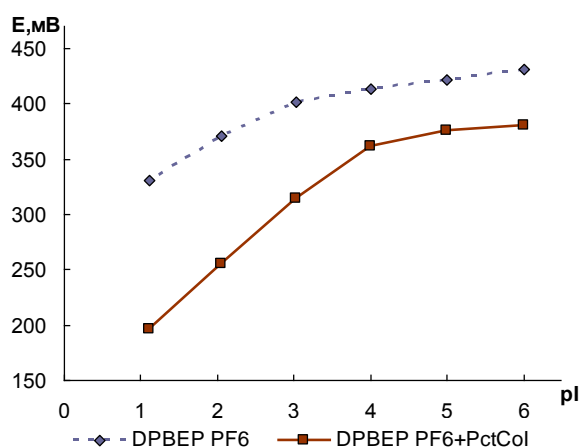


Рис.1. Функции твердотельных электродов на основе композиции DPBEPF₆ + Pc^tCo^{III}I в растворе йодида

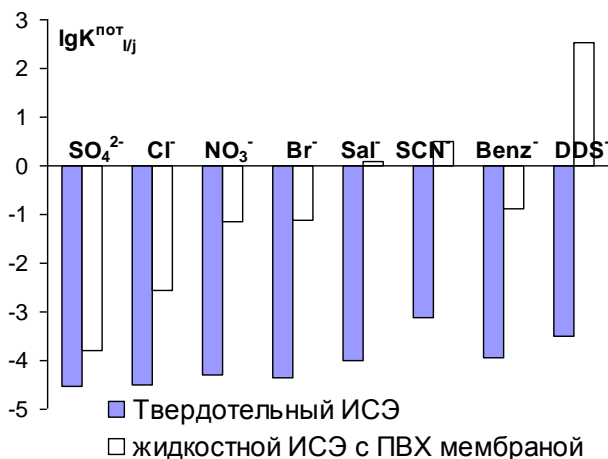


Рис.2. Селективность твердотельного и жидкостного ИСЭ на основе композиции DPBEPF₆ + Pc^tCo^{III}I по отношению к йодиду в присутствии посторонних анионов

Четвертая глава посвящена исследованию ИЖ лауроилсаркозината тетраоктиламмония в конструкции твердотельного ИСЭ на органические анионы. Обладая высокой экстракционной способностью, TOALS способна образовывать с нитрофенолят-ионом (и другими анионами) соединение, участвующее далее в обменном процессе между фазой мембраны и водным раствором, формируя потенциометрический отклик. Электрохимические характеристики твердотельного ИСЭ изучены в растворах 4-нитрофенола, где доминирует анионная форма соединения. Электрод, модифицированный TOALS, обладает теоретической крутизной электродной функции, хорошей воспроизводимостью потенциала, малым временем отклика. Однако со временем характеристики электрода ухудшаются (рис. 3), что связано с постепенным вымыванием ИЖ с поверхности электрода при контактировании с водным раствором.

Изучено поведение твердотельного электрода, модифицированного TOALS, в растворах аминокислот фенилаланина, триптофана и глицина при pH существования их анионной формы. Обнаружено наличие анионного отклика, однако значения потенциала оказались неустойчивы, наклон электродной функции гораздо ниже

нернстовского. Для улучшения электродных характеристик предварительно кондиционировали ИСЭ в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ М CuSO_4 в течение часа. Поскольку TOALS хорошо экстрагирует из водных растворов ряд металлов, в том числе и Cu^{2+} , ожидалось, что после образования металлокомплексного соединения с TOALS в мембране, последнее будет связывать карбоксильные группы определяемых аминокислот. Действительно, после кондиционирования ИСЭ в растворе соли меди предел обнаружения фенилаланина снизился на порядок, чувствительность возросла, наклон электродной функции приблизился к нернстовскому (рис. 4).

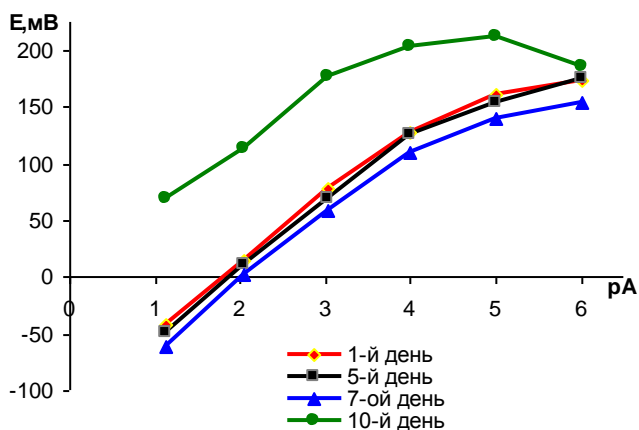


Рис. 3. Потенциометрический отклик твердотельного ИСЭ, модифицированного TOALS, в растворе 4-нитрофенола

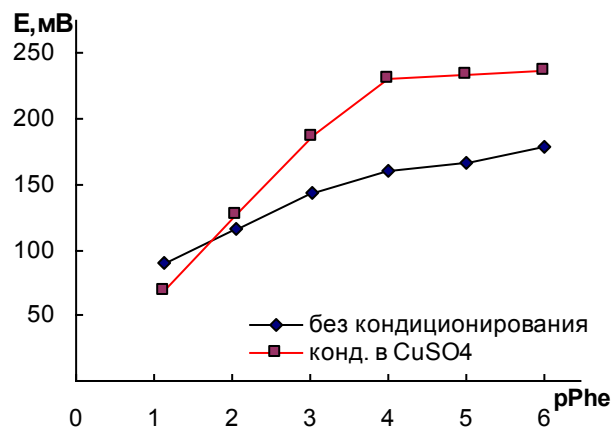


Рис. 4. Функция твердотельного ИСЭ, модифицированного TOALS, в растворе фенилаланина

Для триптофана и глицина наблюдается суб-нернстовский анионный отклик, что можно объяснить необходимостью использования сильно щелочных растворов, рН ~ 11,5, что, очевидно, сказывается на всех сложных равновесиях, описанных выше.

Таблица 3. Характеристики твердотельных ИСЭ, модифицированных смесью TOALS+DHDImBr, взятых в различных соотношениях (n=3, P=0,95)

Характеристики	TOALS:DHDImBr			
	1:0	1:1	1:4	1:9
Наклон, мВ/дек	-56 ± 2	-58 ± 2	-27 ± 3	-18 ± 3
Предел обнаружения, М	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Интервал линейности, М	$10^{-1} - 10^{-4}$	$10^{-1} - 10^{-4}$	–	$10^{-1} - 10^{-3}$
Время отклика, с	15	15	25	30

Эксплуатационный ресурс электрода на фенилаланин составлял 8-9 дней. Для продления срока службы электрода в качестве матрицы использовали более тугоплавкую и гидрофобную ИЖ – бромид 1,3-дигексадецилимидазолия (DHDImBr), которая не проявляет собственного отклика к фенилаланину. Расплавленную смесь двух ИЖ в различных соотношениях наносили на индикаторную поверхность электрода. Лучшие характеристики электрода достигаются при соотношении TOALS:DHDImBr, равном 1:1 (табл. 3). Полученный датчик обладает близкой к теоретической крутизной электродной функции, низким пределом обнаружения и

малым временем отклика, продолжительность его службы составляет более пяти месяцев.

Отметим, что здесь впервые показана возможность одновременного использования двух ионных жидкостей для получения миниатюрного твердотельного ИСЭ. При этом одна ИЖ выступает в роли инертной матрицы, в которой иммобилизована вторая ИЖ, обеспечивающая связывание аналита и формирование потенциометрического отклика.

Ионные жидкости на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия (DHDIm^+) и анионов хлорида (Cl^-), бромиды (Br^-), иодида (I^-) и тиоцианата (SCN^-) рассмотрены в роли ЭАС ИСЭ в **пятой главе**. Методами прямой потенциометрии с использованием ИСЭ и кондуктометрии определены растворимости DHDImBr и DHDImI в воде (табл. 4). Для этой цели использовали пластифицированные мембраны на основе ионообменников тетрафенилбората натрия и бромиды трибутилгексадецилфосфония. Данные ионометрии и кондуктометрии согласуются между собой.

Таблица 4. Растворимость ИЖ, определенная методами ионометрии и кондуктометрии ($n=3$, $P=0,95$)

Ионная жидкость	Растворимость, мкмоль	
	ионометрия	кондуктометрия
DHDImBr	6 ± 1	5 ± 2
DHDImI	3 ± 2	$1,8 \pm 0,6$

Сопоставлены свойства жидкостного и твердотельного ИСЭ на основе ИЖ DHDImBr . Для электрода с пластифицированной мембраной характерны: близкая к теоретической крутизна $-(63 \pm 1)$ мВ/дек, широкий интервал линейности функции ($1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$) М, достаточно низкий предел обнаружения ($C_{\text{min}} = 5,7 \cdot 10^{-6}$ М).

Твердотельный электрод на основе DHDImBr проявлял стабильный, хорошо воспроизводимый отклик с наклоном электродной функции $-(58,5 \pm 0,7)$ мВ/дек и пределом обнаружения $1,6 \cdot 10^{-5}$ М. Время отклика сенсора не превысило 15 с. В интервале рН 2–11 потенциал датчика не зависел от кислотности исследуемого раствора. Суммарное время, в течение которого исследуемый ИСЭ пригоден для измерений, составляет около 700 часов; общий период эксплуатации более двух лет. После измерений электрод хранили в сухом состоянии.

С помощью метода бионных потенциалов сопоставлена селективность жидкостного и твердотельного электродов на основе DHDImBr (рис. 5). В таблице 5 представлены коэффициенты потенциометрической селективности двух ИСЭ, а также справочные данные по энергии гидратации и ионным радиусам анионов. Для жидкостного ИСЭ селективность пластифицированной мембраны соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера: гидрофобные неорганические и органические анионы существенно влияют на работу жидкостного ИСЭ. Твердотельный сенсор, содержащий ту же ИЖ, обладает уникальными свойствами – объемные гидрофобные

анионы, такие как бензоат, додецилсульфат и другие, не влияют на отклик к бромиду. Например, в присутствии аниона тетрафенилбората выигрыш в селективности для твердотельного электрода достигает 9 порядков.

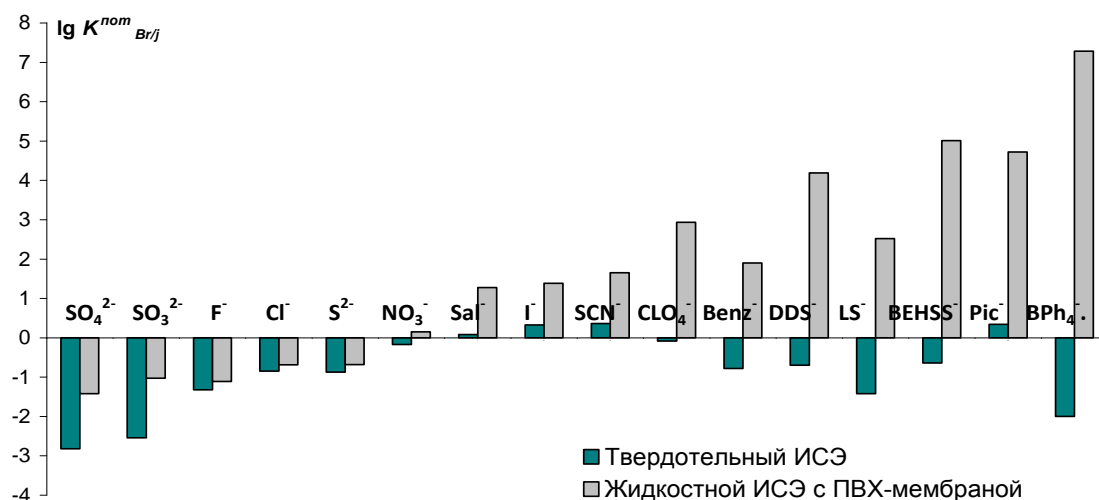


Рис. 5. Потенциометрическая селективность твердотельного и жидкостного ИСЭ, модифицированных DHDImBr, к бромиду.

Таблица 5. Коэффициенты потенциометрической селективности ИСЭ с двумя типами мембран на основе DHDImBr, а также энергии гидратации $\Delta G_h(X)$ и размеры изучаемых анионов. Термодинамические радиусы R (Å), и данные по гидратации взяты из работы¹; в случае их отсутствия в литературе оценены с помощью метода Межова и соавт.²

Анион (X)	$\lg k^{\text{pot}}_{\text{Br}/X}$		$\Delta G_h(X),$ кДж моль ⁻¹	$R(X), \text{Å}$
	Твердотельный ИСЭ	Жидкостной ИСЭ		
S ²⁻	-0,87	-0,68	-1315	1,91
SO ₃ ²⁻	-2,54	-1,4	-1295	2,00
SO ₄ ²⁻	-2,82	-1,43	-1080	2,30
F ⁻	-1,32	-1,12	-465	1,26
Cl ⁻	-0,85	-0,69	-340	1,72
Бензоат, Benz ⁻	-0,78	1,9	-320*	—
Br ⁻	0	0	-315	1,88
NO ₃ ⁻	-0,17	0,16	-300	1,96
Салицилат, Sal ⁻	0,08	1,28	-282*	—
SCN ⁻	0,36	1,65	-280	2,13
I ⁻	0,33	1,38	-275	2,10
ClO ₄ ⁻	-0,08	2,93	-205	2,4
Пикрат, Pic ⁻	0,34	4,72	-190	3,29
Додецилсульфат, DDS ⁻	-0,7	4,19	-165*	—
Бис(2-этилгексил) сульфосукцинат), BEHSS ⁻	-0,64	5,01	-131*	—
Тетрафенилборат, BPh ₄ ⁻	-2	7,28	50	4,21
N-лауроилсаркозинат, LS ⁻	-1,42	1,87	—	—

* – Данные, полученные с помощью жидкость-жидкостной экстракции

¹ Moyer B.A., Bonnesen P.V., in: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-Espana(Eds.), *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaa, New York, NY, 1997, P. 1–44.

² Межов Э.А., Реймаров Г.А. // *Радиохимия*. 1992. Т.34, №1. С.5–40.

Наиболее вероятное объяснение такого поведения твердотельного ИСЭ заключается в том, что более объемные анионы дискриминируются из-за стерических ограничений, накладываемых твердым ионным материалом, что возможно вследствие его кристалличности. Рентгенофазовый анализ подтверждает наличие кристаллической структуры у данной твердой ИЖ DHDImBr (рис. 6).

Таким образом, обнаруженные различия в свойствах мембран непосредственно связаны с механизмом формирования потенциометрического отклика. В составе пластифицированной мембраны исследуемая ИЖ функционирует как классический ионообменник, тогда как в составе твердотельного электрода проявляет свойства кристаллической матрицы. Отметим, что твердотельный сенсор имеет очевидные преимущества и перед известными ИСЭ на бромид с кристаллической мембраной, образованной малорастворимыми соединениями серебра и ртути. Прежде всего, это связано с селективностью электрода к бромиду в присутствии серосодержащих анионов, наличие которых в исследуемом растворе ограничивает использование таких ИСЭ.

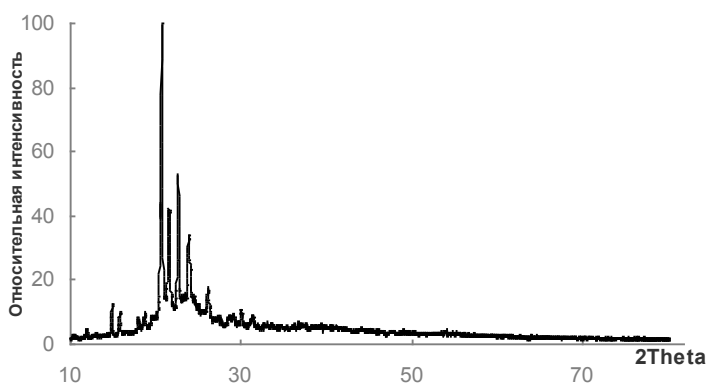


Рис. 6. Порошковая дифрактограмма ИЖ DHDImBr

Изучено влияние материала токоотвода на электрохимические характеристики ИСЭ на основе DHDImBr. Использовали следующие материалы: Ag, AgCl/Ag, Pt, а также печатные электроды с индикаторной поверхностью из графитовой пасты, платины, серебра и золота. Все сенсоры демонстрируют хорошо воспроизводимый анионный отклик по отношению к бромиду (табл. 6). Электроды, полученные с использованием металлических токоотводов, не уступают по характеристикам их печатным аналогам, а по отдельным свойствам (предел обнаружения, интервал линейности) превосходят их. Следует отметить, что среди печатных электродов с металлическими токоотводами лучшими свойствами обладает планарный электрод с токоотводом из золота. К сожалению, все ИСЭ с металлическими токоотводами имеют один существенный недостаток – это малый эксплуатационный ресурс, что, возможно, связано с низкой адгезией ионной жидкости к металлу. Сенсоры, полученные при использовании печатных электродов с индикаторной поверхностью из графита,

демонстрируют не только удовлетворительные электрохимические характеристики, но и длительный эксплуатационный ресурс.

Таблица 6. Сравнительные характеристики твердотельных электродов с токоотводами различной природы (n=3, P=0,95)

Электрод	Токоотвод	Предел обнаружения, М	Наклон, мВ/дек	Срок эксплуатации	Интервал линейности, М
Планарные печатные	Графит («Элком»)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$-58,5 \pm 0,7$	2 года	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$
	Графит («Rusens»)	$1,0 \cdot 10^{-5}$	-62 ± 1	около года	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$
	Графит («BVT»)	$2,0 \cdot 10^{-5}$	-63 ± 1	5 месяцев	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$
	Серебро («BVT»)	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$-61,4 \pm 0,8$	1 месяц	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$
	Платина («BVT»)	$2,0 \cdot 10^{-5}$	-57 ± 1	1 неделя	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$
	Золото («BVT»)	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$-56,2 \pm 0,8$	1 неделя	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$
Металлические	Серебряный	$2,2 \cdot 10^{-5}$	-59 ± 1	1 месяц	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$
	Хлорид-серебряный	$9,0 \cdot 10^{-5}$	-58 ± 1	1 неделя	$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4}$
	Платиновый	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$-56,8 \pm 0,8$	1-2 дня	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$

Проведенное исследование показало, что природа материала токоотвода слабо влияет на отклик ИЖ к бромид-иону. Однако использование токоотводов различной природы позволяет оптимизировать характеристики твердотельного датчика, ориентируясь на конкретную задачу, и повышает доступность его изготовления.

Для улучшения электрохимических характеристик, таких как воспроизводимость и стабильность потенциала, твердотельных электродов в качестве промежуточного слоя (медиатора) между поверхностью токоотвода и слоем электродноактивного вещества использовали восстановленный оксид графена. Из литературы известно, что графен и его производные при введении в конструкцию твердотельного датчика позволяют улучшить его электрохимические характеристики за счет обеспечения более плавного перехода от ионной к электронной проводимости (рис. 7).



Рис. 7. Схема строения твердотельного электрода с использованием ВОГ

Восстановленный оксид графена получали химическим и электрохимическим методами. Для химического восстановления использовали аскорбиновую кислоту.

Электрохимическое восстановление графена на поверхность печатного электрода осуществляли с помощью циклической вольтамперометрии непосредственно из раствора ОГ.

Таблица 7. Сравнение характеристик твердотельных электродов на бромид-ион с использованием ВОГ ($n = 5, P = 0,95$)

Характеристики электродов	ИЖ	ИЖ + ВОГ	ИЖ + ЭВОГ
<i>Наклон, мВ/дек</i>	$-58,5 \pm 0,7$	$-63,2 \pm 0,8$	$-60,7 \pm 0,4$
<i>Предел обнаружения, М</i>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
<i>Интервал линейности, М</i>	$10^{-1} - 10^{-4}$	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-1} - 10^{-5}$
<i>Время отклика, с</i>	15	15	15

При сравнении электродов, модифицированных ИЖ без ВОГ и с нанесенным ВОГ, можно отметить, что его введение положительно повлияло на работу электродов (табл. 7). В частности, наклон электродной функции ИСЭ стал близким к теоретическому, улучшилась воспроизводимость потенциала, снизился предел обнаружения, расширился диапазон линейности электродной функции.

Сенсор, полученный с использованием в качестве промежуточного слоя электрохимически восстановленного оксида графена (ЭВОГ) по всем характеристикам имеет преимущества по сравнению с ВОГ, полученным при восстановлении аскорбиновой кислотой, что очевидно связано с более полным восстановлением ОГ в данном случае.

В следующем разделе пятой главы приведены результаты изучения ионных жидкостей состава $DHDI\text{m}^+X^-$ (где X^- - хлорид, иодид или тиоцианат) в конструкции твердотельных электродов. Все полученные электроды проявили отклик к целевым анионам (рис. 8, табл. 8). По воспроизводимости и времени отклика лучшими параметрами обладает иодид-селективный сенсор, немного уступают ему сенсоры на хлорид и тиоцианат. Для $SCN-CЭ$ характерно достаточно большое время отклика, но этот электрод демонстрирует наибольший интервал линейности электродной функции, и, как следствие, низкий предел обнаружения. Условия получения, хранения и эксплуатации, а также время службы изучаемых ИСЭ не отличаются от таковых для бромид-селективного твердотельного электрода.

Таблица 8. Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ на основе $DHDI\text{m}^+X^-$, где $X^- = Cl, I, SCN$ ($n=3, P=0,95$)

Электрохимические характеристики при определении	хлорида	иодида	тиоцианата
<i>Наклон, мВ/дек</i>	-58 ± 1	-59 ± 1	-61 ± 2
<i>Предел обнаружения, М</i>	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
<i>Интервал линейности, М</i>	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$
<i>Интервал рН</i>	3 – 9	3 – 9	2 – 10
<i>Время отклика, с</i>	30	15	50

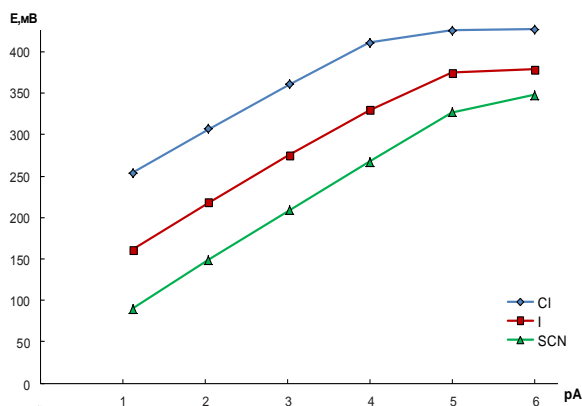


Рис. 8. Вид функций твердотельных ИСЭ на основе DHDImCl, DHDImI, DHDImSCN в растворах солей соответствующих анионов

Электрод на основе DHDImI селективен к иодиду в присутствии всех остальных рассматриваемых анионов. Ряд селективности электрода на иодид выглядит таким образом: $\text{SO}_4^{2-} < \text{DDS}^- < \text{Benz}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \approx \text{NO}_3^- < \text{SCN}^-$.

Электроды, модифицированные DHDImCl и DHDImSCN, проявляют анти-Гофмейстерскую селективность: их работе не мешает присутствие сульфата, нитрата и органических анионов. Так же, как и для рассмотренного выше твердотельного электрода на бромид, селективность определяется стерическими ограничениями. Все исследуемые твердые мембраны, вероятно, обладают свойствами кристаллической матрицы. Дифрактограммы, полученные методом рентгенофазового анализа, подтверждают высказанное предположение.

В шестой главе описано практическое применение разработанных ИСЭ. Твердотельный электрод на основе DHDImBr использовали для определения бромида в красном полусладком вине «Изабелла» производства ООО «Виктория». Полученные данные подтверждены двумя независимыми методами: кулонометрическим титрованием бромида электрогенерированными ионами серебра и ионной хроматографией (табл. 9).

Таблица 9. Определение бромид-ионов в вине «Изабелла» (n = 3, P = 0,95)

Название вина	Ионометрия с модифицированным твердотельным электродом	Кулонометрическое титрование	Ионная хроматография
«Изабелла»	(2,0 ± 0,1) мг/л	(2,00 ± 0,05) мг/л	(2,0 ± 0,1) мг/л

Твердотельный ИСЭ, модифицированный DHDImSCN, использован для определения тиоцианата в смешанной слюне человека. По литературным данным, концентрация SCN^- в слюне курящего табак человека заметно выше по сравнению с таковой в слюне некурящего.

Таблица 10. Определение тиоцианат-ионов в слюне курящего и некурящего человека (n=3, P=0,95)

№ образца	Ионометрия с модифицированным твердотельным электродом	Спектрофотометрия ($\lambda=447$ нм)	Литературные данные ³
Образец 1 (Курящий)	(2,5 ± 0,1) мМ	(2,48 ± 0,03) мМ	Курящий 2-6 мМ
Образец 2 (Некурящий)	(1,7 ± 0,1) мМ	(1,63 ± 0,04) мМ	Некурящий 0,5-2 мМ

Полученные данные контролировали спектрофотометрически по окраске комплекса трехвалентного железа с тиоцианат-ионом. Результаты определения хорошо согласуются между собой, а также с литературными данными по среднему содержанию тиоцианата в слюне курящего и некурящего табак человека (табл. 10).

В качестве объектов для определения иодид-иона были выбраны лекарственные препараты «Калия йодид 200» (для приёма внутрь) и «Йодиол» (для наружного применения). Определение проводили с помощью твердотельного ИСЭ на основе DHDImI. Полученные данные соответствуют заявленным, что говорит о надежной работе нашего датчика (табл. 11).

Таблица 11. Определение содержания иодид-ионов в лекарственных препаратах (n=3, P=0,95)

Название фарм. препарата	Найдено иодида	Содержание иодида по данным производителя
«Калия йодид 200»	(200 ± 8) мкг	200 мкг
«Йодиол»	(2,9 ± 0,1) г/л	3 г/л

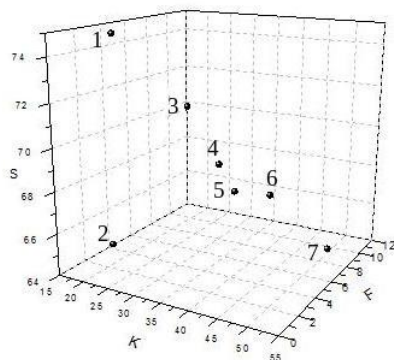
Сенсоры на основе ИЖ DHDIm⁺X⁻ (где X⁻=Cl, Br, NO₃, I) использовали для создания потенциометрической мультисенсорной системы типа «электронный язык» для анализа многокомпонентных смесей анионов. Всего было изготовлено семь жидкостных и твердотельных сенсоров.

Для получения «электронного языка» необходим определенный набор ИСЭ, обладающих перекрёстной чувствительностью к определяемым компонентам, которая характеризуется тремя параметрами: средним наклоном электродной функции S , фактором воспроизводимости K и фактором неселективности F^4 .

Все изготовленные электроды удовлетворяют необходимым требованиям ($S>60$, $K>2$, $F>0,5$; рис. 9) и могут быть использованы для создания мультисенсорной системы на соответствующие анионы.

³ Tenovuo J. In Human Saliva: Clinical Chemistry and Microbiology, V. II; Tenovuo, J., Ed.; CRC: Boca Raton, FL, 1989, P. 55–91.

⁴ Vlasov Yu., Legin A., Rudnitskaya A. Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions // Sens. Actuators, B. 1997. V.44. P.532-537.



- Электроды:
 1 – П-Br;
 2 – Т-Br;
 3 – Т-Cl;
 4 – П-NO₃;
 5 – Т-I;
 6 – Т-NO₃;
 7 – П-I.

Рис. 9. Трёхмерная диаграмма распределения электродов по параметрам *S*, *K* и *F* перекрёстной чувствительности (сокращения: анион обозначает ИЖ с соответствующим анионом; буквы – тип мембран: П – пластифицированная, Т – твердотельная)

Оценена возможность применения массива ИСЭ для анализа смеси хлорида, нитрата, бромида и иодида. Концентрации варьировали в диапазоне: для NO₃⁻-иона 1,0·10⁻⁴ – 1·10⁻³ М, для Cl⁻-иона 5,0·10⁻⁴ – 5,0·10⁻³ М, для Br⁻-иона 5,0·10⁻⁵ – 5,0·10⁻⁴ М, для I⁻-иона 5,0·10⁻⁵ – 5,0·10⁻⁴ М. На первом этапе калибровали мультисенсорную систему: измеряли отклик электродов в серии 27 калибровочных растворов с чередованием концентраций определяемых компонентов. Для поддержания постоянной ионной силы в раствор вводили фоновый электролит фторид натрия. Затем измеряли потенциалы массива ИСЭ в модельных растворах. Результаты представлены в таблице 12.

Таблица 12. Результаты определения содержания иодида (М) и хлорида (М) в четырёхкомпонентных проверочных смесях

№	Введено		Найдено			
	c(Cl ⁻), М	c(I ⁻), М	c(Cl ⁻), М	δ, %	c(I ⁻), М	δ, %
1	8,0·10 ⁻⁴	8,0·10 ⁻⁵	9,76·10 ⁻⁴	22,0	7,92·10 ⁻⁵	-1,0
2	1,0·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	1,05·10 ⁻³	5,0	2,2·10 ⁻⁴	10,0
3	4,0·10 ⁻³	6,0·10 ⁻⁵	3,09·10 ⁻³	-22,8	6,2·10 ⁻⁵	3,3

Погрешность определения нитрат- и бромид-ионов высока и составляет более 40 %. Возможно, из-за близости ионных радиусов Br⁻ и NO₃⁻ система принимает их за один компонент; тогда как погрешность определения хлорид- и особенно иодид-ионов сравнительно небольшая.

Проведено распознавание минеральных вод с помощью описанной выше системы сенсоров. Исследовали минеральные воды торговых марок «Славяновская», «Наша семья», «Святой источник», «Аква Минерале», «Липецкий бювет», «Ессентуки 4» от трех производителей. Результаты измерений обрабатывали с помощью метода анализа главных компонент.

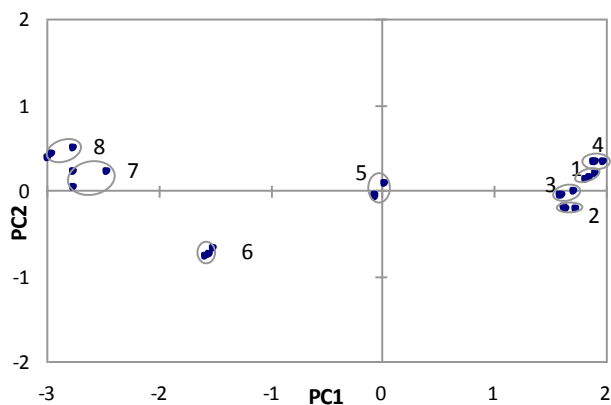


Рис. 10. Графики счетов двух первых главных компонент (PC1 и PC2), построенные на основе сигналов трех сенсоров (T-Cl, T-Br, T-NO₃).

1 – «Аква Минерале», 2 – «Наша семья»,
 3 – «Святой источник», 4 – «Липецкий бювет», 5 – «Славяновская», «Ессентуки 4»:
 6 – пр. ЗАО «Старый источник»,
 7 – пр. «Ессентуки Аква»,
 8 – пр. «Кавказская здравница».

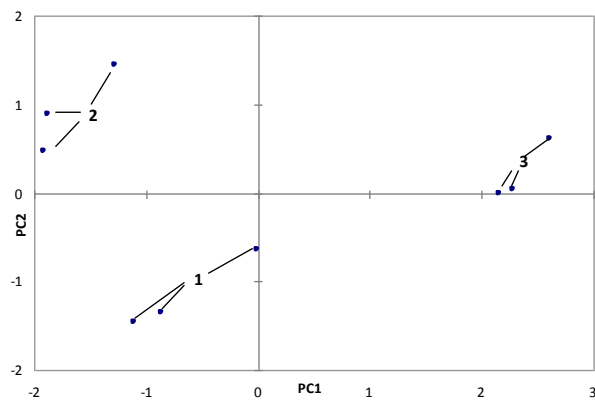


Рис. 11. Графики счетов двух первых главных компонент (PC1 и PC2), построенные на основе сигналов трех сенсоров (T-Cl, T-Br, T-NO₃). «Ессентуки 4»:

1 – пр. «Ессентуки Аква»,
 2 – пр. «Кавказская здравница»,
 3 – пр. ЗАО «Старый источник»)

На рисунке 10 вдоль первой главной компоненты образцы распределились в соответствии со значениями содержания хлорид-иона на воды, содержащие наибольшее количество хлорид-иона (образцы 7 и 8), среднее (образцы 5 и 6) и наименьшее (образцы 1 – 4). В соответствии с этим, образцы минеральных вод 7 и 8 расположились в левой части диаграммы, а воды 1 – 4, содержащие сравнительно небольшие количества хлорида и других ионов, оказались близки по свойствам и расположились в правой части диаграммы.

Проведено распознавание образцов минеральной воды «Ессентуки 4» от 3 разных производителей (рис. 11). Если в предыдущем эксперименте системе удалось различить воды разных торговых марок, то здесь проведено дифференцирование очень близких по свойствам вод. Несмотря на указанный производителями одинаковый интервал содержания основных компонентов, воды из одной скважины под номерами 1 и 2 различаются массивом сенсоров. Образец №3 содержит меньшие количества хлорида и гидрокарбоната среди трех образцов, что система четко распознала, в результате образец оказался в правой части диаграммы.

Таким образом, на конкретном примере показано, что предложенный массив сенсоров позволяет классифицировать сорта минеральной воды по торговой марке, а также распознавать минеральные воды одной марки, но от разных производителей.

ВЫВОДЫ

1. Ряд известных и впервые синтезированных ионных жидкостей на основе замещенных катионов имидазолия, фосфония и аммония, имеющих температуру плавления выше комнатной, использован для создания твердотельных анион-селективных электродов.
2. Разработан высокоселективный твердотельный сенсор на иодид, модифицированный композицией на основе гексафторфосфата дифенилбутилэтилфосфония и фталоцианина кобальта (III): определению не мешают тысячекратные количества посторонних анионов, в том числе и гидрофобных.
3. С использованием ИЖ лауроилсаркозината тетраоктиламмония получен ИСЭ, проявляющий отклик к анионным формам аминокислот. Введение в композицию более тугоплавкой ИЖ (бромиды 1,3-дигексадецилимидазолия) позволило понизить предел обнаружения фенилаланина в несколько раз ($C_{\min}=2,7 \cdot 10^{-5} \text{M}$) и существенно увеличить эксплуатационный ресурс ИСЭ. Показана возможность использования двух ИЖ, где одна служит инертной матрицей для иммобилизации второй ИЖ, обеспечивающей формирование потенциометрического отклика.
4. Твердотельный ИСЭ на основе 1,3-дигексадецилимидазолия бромиды проявляет нернстовский отклик к бромиду, обладает высокой анти-Гофмейстерской селективностью к бромиду благодаря кристаллическим свойствам матрицы и имеет преимущества перед большинством описанных в литературе и коммерчески доступных ИСЭ на бромид. Разработанный сенсор использован для определения бромид-ионов в красном столовом полусладком вине «Изабелла» методом двойной стандартной добавки.
5. Показано, что оптимальными электрохимическими и эксплуатационными характеристиками обладает печатный ИСЭ с графитовым токоотводом. Использование восстановленного оксида графена в качестве медиатора между токоотводом и ионочувствительной мембраной позволило значительно улучшить характеристики сенсора: предел обнаружения снизился на порядок, улучшилась воспроизводимость потенциала.
6. Изготовлены твердотельные ИСЭ на основе 1,3-дигексадецилимидазолия хлорида, иодида, тиоцианата; обнаружена высокая анти-Гофмейстерская селективность датчиков к целевым анионам. Сенсоры использованы для определения методом добавок иодида в фармацевтических препаратах и тиоцианата в слюне человека.
7. Мультисенсорная система из жидкостных и твердотельных ИСЭ, полученных на основе ИЖ с катионом 1,3-дигексадецилимидазолия и неорганическими анионами, применена для дифференцированного определения хлорида и иодида в четырехкомпонентных модельных смесях.

8. С использованием массива из трех твердотельных сенсоров методом главных компонент проведены классификация минеральных вод по торговой марке, а также распознавание минеральных вод одной марки, но от разных производителей.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Н.В. Шведене, а также д.х.н. И.В. Плетневу за постоянное внимание к работе и помощь в обсуждении результатов; д.х.н. В.Е. Баулину за синтез ионных жидкостей; д.х.н., проф. А.А. Карякину за ценные советы и предоставленные печатные электроды; д.х.н., профессору Л.Г. Томиловой за предоставленный фталоцианин Со (III); а также Д.Д. Фролову и проф. А.В. Яценко за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Шведене Н.В., Краснов С.А., Немилова М.Ю., Григорьева А.В., Сотнезова К.М., Плетнев И.В. Ионные жидкости с анионом N-лауроилсаркозината в мембранах ионоселективного электрода. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 1–9.
2. Shvedene N.V., Rzhavskaia A.V., Pletnev I.V. Ionic liquids based on quaternary phosphonium cation as active components of solid-state iodide selective electrode. // Talanta. 2012. V. 102. P. 123-127.
3. Rzhavskaia A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V. Solidified ionic liquid as crystalline sensing element of the bromide selective electrode // Sens. Actuators B, Chem. 2014. V. 193. P. 563-567.
4. Шведене Н.В., Ржевская А.В., Анучин Н.М., Капитанова О.О., Баранов А.Н., Плетнев И.В. Восстановленный оксид графена в конструкции твердотельного бромид-селективного электрода // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 3. С. 330-335.
5. Григорьева А.В., Суманов В.Д. Твердотельный ионоселективный электрод на бромид-ион. / Материалы конференции «Ломоносов-2011», Москва, 11-15 апреля 2011.
6. Шведене Н.В., Ржевская А.В., Баулин В.Е., Плетнев И.В. Твердотельные ионоселективные электроды на основе ионных жидкостей, твердых при комнатной температуре. / Материалы VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2012", Уфа-Абзаково 3-9 июня 2012 г., С. 29.
7. Ржевская А.В., Шведене Н.В. Твердотельный ионоселективный электрод на бромид-анион. / Материалы VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2012", Уфа-Абзаково, 3-9 июня 2012 г., С. 124.
8. Ржевская А.В. Твердотельные сенсоры на основе ионных жидкостей, затвердевающих при комнатной температуре. / Материалы конференции «Ломоносов-2013», Москва, 8-12 апреля 2013.

9. *Rzhevskaja A.V., Shvedene N.V., Baulin V.E., Pletnev I.V.* Solid-state ion-selective electrodes based on ionic liquids that melt slightly above room temperature. / 5th Congress on Ionic Liquid «COIL-5», Algarve - Portugal, 21-25 April 2013, P.264.

10. *Шведене Н.В., Ржевская А.В., Анучин Н.М., Капитанова О.О., Плетнев И.В.* Использование оксида графена для создания твердотельного ИСЭ на бромид с мембраной на основе ИЖ. / Материалы «Второго съезда аналитиков России», Москва, 23-27 сентября 2013, С. 314.

11. *Ржевская А.В., Шведене Н.В., Плетнев И.В., Гармаш А.В.* Мультисенсорная система с использованием ионоселективных электродов на основе ионных жидкостей. / Материалы IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014», Светлогорск, 23-28 июня 2014, С. 192.