

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**

*На правах рукописи*

**Ржевская Александра Вячеславовна**

**ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ  
НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Специальность 02.00.02 – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
к.х.н., доц. Шведене Н.В.

Москва 2015

# Содержание

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1. Свойства и применение ионных жидкостей	9
1.1.1. Физические и химические свойства ионных жидкостей	9
1.1.2. Применение ионных жидкостей в аналитической химии	16
1.2. Твердотельные электроды в потенциометрии	28
1.2.1. ИСЭ типа «покрытая проволока»	28
1.2.2. ИСЭ на основе печатных планарных электродов	32
1.2.3. Использование графена в конструкции твердотельных ИСЭ	36
1.3. Применение ионселективных электродов для определения неорганических анионов	43
1.4. Мультисенсорные системы на основе ИСЭ	53
Глава 2. Оборудование, материалы, техника эксперимента	61
2.1. Реагенты и растворы	61
2.2. Приготовление мембран и конструкция ионселективных электродов	65
2.3. Аппаратура и техника эксперимента	69
Результаты и их обсуждение	75
Глава 3. Ионные жидкости на основе катиона четвертичного фосфония и анионов бис(трифлил)имида и гексафторфосфата в составе мембран твердотельных ИСЭ	75
Глава 4. Использование ионной жидкости лауроилсаркозината тетраоктиламмония для создания твердотельного ИСЭ на органические анионы	82
4.1. Изучение отклика ИСЭ на 4-нитрофенол	82
4.2. Изучение отклика ИСЭ на аминокислоты	85
Глава 5. Ионные жидкости на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия и неорганических анионов в качестве активных соединений мембран ИСЭ	92
5.1. Определение растворимости ионных жидкостей на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия и неорганических ионов	92
5.2. Ионная жидкость 1,3-дигексадецилимидазолия бромид в мембранах бромид-селективных электродов	94
5.2.1. Потенциометрические характеристики жидкостного ИСЭ	95
5.2.2. Отклик и селективность твердотельного ИСЭ	96

5.2.3. Влияние материала токоотвода на характеристики твердотельного бромид-селективного электрода	104
5.2.4. Использование графена в конструкции твердотельного бромид-селективного электрода	109
5.3. Ионные жидкости на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия и анионов хлорида, иодида и тиоцианата в составе мембраны твердотельных ИСЭ	114
Глава 6. Практическое применение твердотельных ИСЭ на основе ИЖ	120
6.1. Применение ИСЭ на основе 1,3-дигексадецилимидазолия бромида для определения бромидов в красном вине «Изабелла»	120
6.2. Применение ИСЭ на основе 1,3-дигексадецилимидазолия тиоцианата для определения тиоцианата в слюне человека	121
6.3. Применение ИСЭ на основе 1,3-дигексадецилимидазолия иодида для определения иодида в лекарственных препаратах «Калия йодид 200» и «Йодиол»	122
6.4. Мультисенсорная система для анализа смесей анионов	124
Выводы	136
Литература	138
Приложение	153

## Список сокращений

ИСЭ	- ионселективный электрод
ИЖ	- ионная жидкость
НПИМ	- низкоплавкие ионные материалы
ОГ	- оксид графена
ВОГ	- восстановленный оксид графена
ЭАС	- электродноактивное соединение
ПВХ	- поливинилхлорид
ТГФ	- тетрагидрофуран
TOALS	- тетраоктиламмония лауроилсаркозинат
DPBERTf <sub>2</sub> N	- дифенилбутилэтилфосфония бис(трифлил)имид
DPBERPF <sub>6</sub>	- дифенилбутилэтилфосфония гексафторфосфат
DHDIImCl	- 1,3-дигексадецилимидазолия хлорид
DHDIImBr	- 1,3-дигексадецилимидазолия бромид
DHDIImNO <sub>3</sub>	- 1,3-дигексадецилимидазолия нитрат
DHDIImI	- 1,3-дигексадецилимидазолия иодид
DHDIImSCN	- 1,3-дигексадецилимидазолия тиоцианат
Pc <sup>t</sup> Co <sup>III</sup> I	- тетра-трет-бутил-фталоцинанина иодид кобальта (III)
TBGDP	- трибутилгексадецилфосфония бромид
BPh <sub>4</sub>	- натрия тетрафенилборат

## **Введение**

**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 потенциометрическую мультисенсорную систему на основе твердотельных ИСЭ, модифицированных ИЖ.

**Научная новизна.** Ионные жидкости, твердые при комнатной температуре, использованы для создания твердотельных потенциометрических 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 потенциометрический 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 потенциометрический 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.
6. 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.



# Глава 1. Литературный обзор

## 1.1 Свойства и применение ионных жидкостей

### 1.1.1 Физические и химические свойства ионных жидкостей

Ионные жидкости – это расплавы органических солей, находящиеся в жидком состоянии в широком температурном диапазоне и состоящие из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Несимметричное строение молекулы и изолированность зарядов препятствует их организации в кристаллическую структуру и обуславливает ионный характер молекулы.

Катионы, как правило, асимметричные, превосходящие по размеру анионы. В качестве катионов наиболее часто используют ионы алкиламмония (I), алкилфосфония (II), алкилпиридиния (III), N,N'-диалкилимидазолия (IV), гексаалкилгуанидиния (V), N,N'-диалкилпиразолия (VI), N-алкилпиридазиния (VII), N-алкилпиримидиния (VIII), и N-алкилпиразиния (IX), тетраалкиламмония (X), тетраалкилфосфония (XI) (рис. 1).

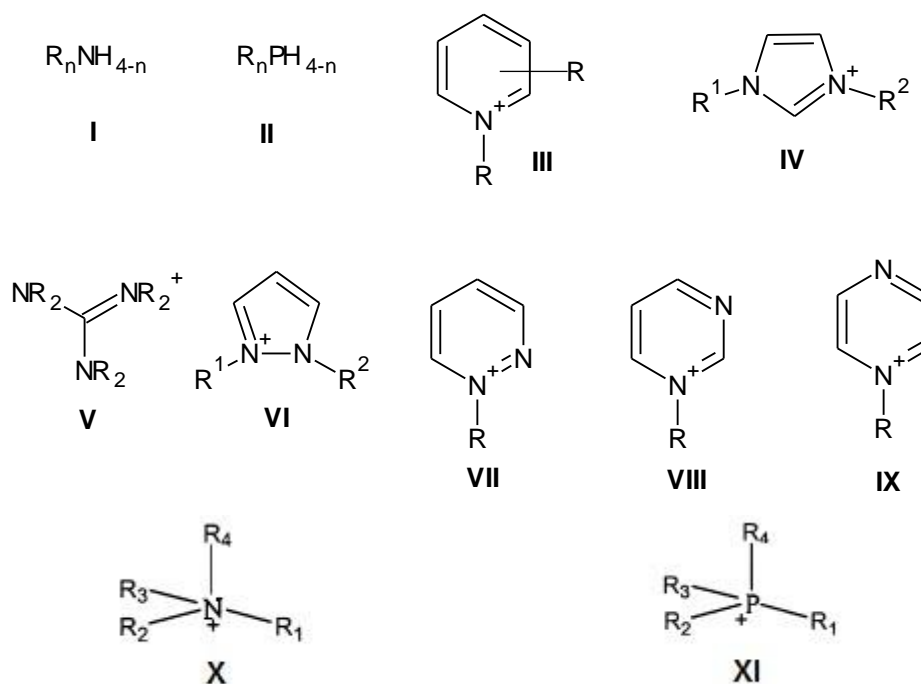
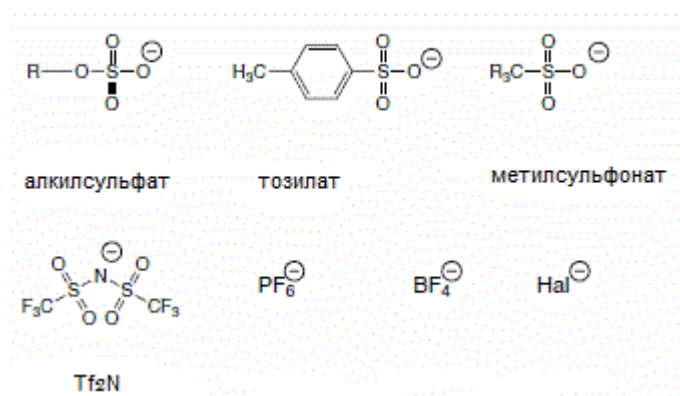


Рис. 1. Наиболее часто используемые катионы ионных жидкостей

В качестве аниона в ИЖ могут входить  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $C(CN)_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $RCOO^-$  и др. (рис. 2)



**Рис. 2.** Некоторые органические анионы ионных жидкостей

Ионные жидкости имеют удивительно длинный путь с момента их открытия до широкого применения. Первая ИЖ – нитрат этиламмония  $C_2H_5NH_3^+NO_3^-$  с  $T_{пл}=12^\circ C$  была синтезирована Вальденом в 1914 году [1]. О новом классе соединений сообщили Уилкс и др. [2], однако полученные ими соединения оказались неустойчивыми и не вызвали интереса в научном обществе. Настоящее развитие ИЖ получили с появлением воздухо- и влагоустойчивых соединений на основе солей имидазолия с анионами  $BF_4^-$  и  $CH_3COO^-$  в 1992 году [3], когда ученые Уилкс и Заворотко искали новые материалы для электролитических батарей. После этого началось активное изучение ионных жидкостей. Всплеск массового интереса к ИЖ приходится на 2000-2010 гг. – 90% всего объема информации по ИЖ опубликовано за последние 8 лет, туда же входит и ряд работ по аналитической химии.

Важнейшие свойства ионных жидкостей обусловлены их ионным строением. В литературе большое число работ посвящено попыткам установить связь между ионной структурой ИЖ и её физико-химическими свойствами. С этой целью создаются новые ИЖ из разнообразных комбинаций катионов и анионов [4]. В работе Токуда и соавт. ионная природа ИЖ определяется как отношение молярных проводимостей  $\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ , где  $\Lambda_{imp}$  – это молярная проводимость, измеренная методом электрохимического импеданса, а  $\Lambda_{NMR}$  – проводимость, оцененная с использованием ионных коэффициентов самодиффузии и соотношения Нернста-Эйнштейна. Отношение  $\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$  иллюстрирует степень катионно-анионной агрегации в ИЖ и позволяет рассчитать значение эффективной ионной концентрации  $C_{eff}$ . В свою очередь, эффективная ионная концентрация характеризует электростатические силы ИЖ, позволяет оценивать насыщенное давление паров и предсказывать другие физические свойства ИЖ.

Известно, что природа, как катиона, так и аниона, оказывает существенное влияние на свойства ИЖ. Путём подбора составляющих частей можно добиться от ИЖ требуемого сочетания физико–химических свойств. В одной из работ [5] сделана попытка объяснения зависимости химических свойств от структурного состава ИЖ. Показано, что анион ионной жидкости в значительной степени определяет её свойства, например, химическую стабильность соли по отношению к воздуху и воде. Наличие того или иного аниона может придавать ИЖ кислотные, основные или нейтральные свойства. Причиной того, что большинство ионных жидкостей не кристаллизуются при комнатной температуре, как правило, является относительно большой размер органического катиона.

### ***Температура плавления (ТП)***

Принципиальное различие между ионными жидкостями и расплавами солей заключается в том, что ИЖ, как правило, содержат крупные асимметричные органические катионы, благодаря чему имеют относительно низкие температуры плавления.

Можно выделить следующие факторы, от которых зависит температура плавления ИЖ [5]:

- Размер аниона – ТП уменьшается с ростом его размера.

Однако для солей с большими органическими анионами (например, тетрафенилборат), точка плавления может увеличиваться за счёт дополнительных  $\pi$ – $\pi$  взаимодействий заместителей [6];

- степень взаимодействия между ионами, составляющими ИЖ.
- конформационная гибкость - чем она выше, тем ниже ТП;
- коэффициент упаковки молекулы (плотность) – его уменьшение понижает ТП.
- симметрия ионов: чем выше симметрия катиона в составе ИЖ, тем выше ТП.

### ***Термическая стабильность***

Ионные жидкости при нагревании не разлагаются и не имеют измеримого давления паров. Большинство ИЖ термически стабильны и, как определено с помощью термогравиметрического и дифференциального термического анализа, начинают разлагаться лишь при температуре 350–400°C [7]. Термическая устойчивость практически не меняется для разных ионных жидкостей с одинаковыми катионами, но резко падает по мере увеличения гидрофильности аниона. Относительная стабильность уменьшается в ряду  $\text{Tf}_2\text{N}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{Hal}^-$  [8].

## ***Плотность***

Большинство ионных жидкостей обладают довольно высокой плотностью, что объясняется их упорядоченным строением. Как правило, молярная масса аниона значительно влияет на значение плотности. Например, соль, содержащая в составе анион бис(метилсульфонил)амид ( $\text{Ms}_2\text{N}^-$ ) обладает плотностью меньше, чем в случае  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  (бис(трифторметилсульфонил)имида или бис(трифлил)имида) аниона, хотя их молекулярные объемы одинаковы, а молярная масса фтора больше [9].

## ***Вязкость***

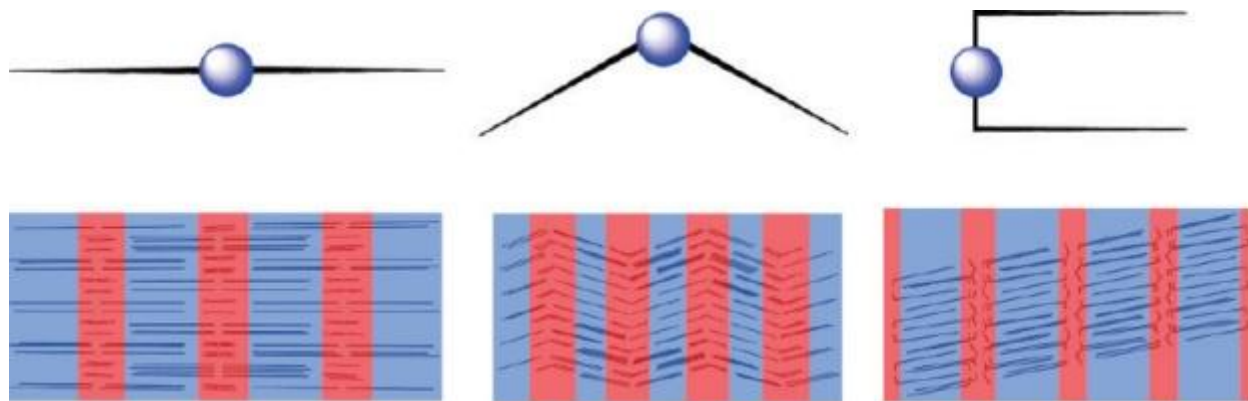
В большинстве случаев вязкость ИЖ выше, чем у воды, и по своим значениям сравнима с вязкостью масел, уменьшается при повышении температуры. Увеличение вязкости ИЖ связано с такой заменой катиона или аниона в составе соединения, при которой происходит увеличение силы ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Существенное влияние на вязкость ИЖ оказывает симметрия составляющих её ионов. Так, для асимметричных ИЖ значения вязкости оказались больше, чем для симметричных, однако плотности всех изучаемых ИЖ были практически одинаковы [10].

Важно отметить, что на физические свойства ИЖ сильно влияет наличие примесей. В частности, было изучено поведение ИЖ при добавлениях к ним воды, хлоридов и различных органических растворителей [11]. Присутствие хлоридов повышает вязкость ИЖ, а наличие воды – наоборот. Вязкость смеси ионной жидкости с органическим растворителем зависит от диэлектрической проницаемости добавки. В работе [12] исследовали электрохимическое окисление N,N,N',N'-тетраметил-п-фенилендиамина в среде осушенной ионной жидкости 1-метил-3-[2,6-(S)-диметилпикто-2-ил]имидазолия тетрафторбората и содержащей до 5 масс.% воды. Результаты показали, что во втором случае ток окисления значительно выше, при этом повышается коэффициент диффузии, и как следствие улучшается чувствительность определения.

## ***Кристаллические свойства ионных жидкостей***

В то время как некоторые ИЖ существуют в стеклообразном состоянии и их трудно кристаллизовать, многие другие могут кристаллизоваться в одну или несколько полиморфных модификаций. Однако для получения кристаллов, подходящих для анализа, необходим высокоточный контроль температуры, достигаемый с помощью зонной кристаллизации или сканирующей калориметрии.

Как правило, кристаллы ИЖ с маленькими, жесткими анионами легче получить, чем кристаллы, содержащие более объемные, гибкие анионы. Ванг и соавт. изучали структуры ИЖ на основе катиона дидодецилимидазолия и различных анионов:  $\Gamma^-$ ,  $I_3^-$ ,  $I_5^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $C(CN)_3^-$ ,  $B(CN)_4^-$ ,  $SbF_6^-$  [13]. Для всех ИЖ выращены кристаллы и установлена их геометрия. Катион, образующий ИЖ, состоит из двух фрагментов: полярного (кольцо имидазолия) и неполярного (алкильные цепочки). В кристаллической решетке анионы вместе с кольцом имидазолия образуют гидрофильные участки, а неполярные цепочки  $C_{12}$  – гидрофобные. Оказалось, что молекулярная структура и упаковка катиона ИЖ может принимать три различные конформации: стержневую, V- и U- образную формы (рис. 3), но именно форма аниона определяет, какую конформацию примет ИЖ. Согласно анализу Хиршефельда, межмолекулярные взаимодействия состоят, в основном, из неполярных Ван-дер-Ваальсовых и полярных водородных связей. Водородные связи вносят существенный вклад в расположение ионов в кристаллической структуре, а также могут управлять молекулярной конформацией катиона. Тем не менее, в зависимости от геометрии аниона будет меняться сила водородных связей, поэтому предсказать какую конформацию примет катион в составе ИЖ с неисследованными анионами пока невозможно.



**Рис 3.** Возможные конформации кристаллов ИЖ [13] (полярные области отмечены красным цветом, неполярные – голубым).

Строение катиона также влияет на кристаллические свойства ИЖ. В работе [14] рассмотрено влияние симметрии алкильных заместителей катиона на строение и физико-химические свойства ИЖ. Изучались ИЖ  $(C_{N/2})_2Im^+$  и  $C_{N-1}C_1Im^+$  ( $N = 2, 4, 6, 8, 10$ ) с одинаковым  $N$ , различающихся по симметрии катиона и анионом бис(трифлил)имида. Как и следовало ожидать, в случае несимметричного катиона наблюдались большие структурные неоднородности, чем у симметричного. Симметричные ИЖ с короткоцепочечными катионными заместителями легко

кристаллизовались, но удлинение цепи и асимметричность препятствовали кристаллизации.

В последние годы в литературе появился термин ионные жидкие кристаллы (ionic liquid crystals) для обозначения соединений, которые сочетают в себе свойства жидких кристаллов и ионных жидкостей [15]. Биннеман в своей работе проводит обзор о термотропных ионных жидких кристаллах, которые являются связующим звеном между ИЖ и жидкими кристаллами, и обладают свойствами обоих классов.

### ***Гидрофобность***

Гидрофобность ИЖ, в основном, определяется анионом. Если в состав ИЖ входят гидрофильные анионы, то ИЖ могут смешиваться с водой в любых соотношениях, при этом наблюдается зависимость физических свойств ИЖ от количества воды, содержащейся в ИЖ. С другой стороны, такие анионы, как  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ , дают гидрофобные ИЖ, практически не смешивающиеся с водой, и удаление воды из них в меньшей степени влияет на их свойства.

Многие ИЖ, нерастворимые в воде, гигроскопичны и способны поглощать воду из атмосферы. Изучение ИЖ с различными анионами показало, что молекулы воды существуют в ИЖ в виде Н-связанных комплексов вида: анион – НОН – анион [16]. Присутствие воды оказывает определяющее влияние на реакционную способность субстратов при использовании ИЖ в качестве реакционной среды во многих процессах синтеза (например, в биотехнологии). Установлено, что на взаимную растворимость ИЖ и воды оказывает влияние, как длина алкильного радикала, так и температура [6].

В работе [17], выполненной в нашей научной группе, изучали растворимость имидазолиевых ИЖ. Отчетливо проявляется влияние на растворимость природы аниона. Так, гидрофобность анионов растет в ряду  $\text{PF}_6^- < \text{Tf}_2\text{N}^- < (\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ , в этой же последовательности понижается растворимость ИЖ. Например, замена  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  на  $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$  при сохранении такого же катиона  $\text{C}_1\text{C}_6\text{Im}^+$  приводит к понижению растворимости более чем в 20 раз.

### ***Пластифицирующие свойства***

Ионные жидкости могут играть роль пластификаторов для полимеров, тем самым улучшая их свойства: повышается термическая стабильность, снижается температуры стеклования. Известно, что ИЖ на основе катиона имидазолия отлично пластифицируют полиметилметакрилат (ПММА). При этом по сравнению с традиционными пластификаторами наблюдается более высокая термическая стабильность, низкая

летучесть, температура стеклования снижается до  $0^{\circ}\text{C}$ , и как следствие, продлевается срок эксплуатации материала [18].

Установлены пластифицирующие свойства для ИЖ на основе катиона четвертичного фосфония  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$  по отношению к поливинилхлориду и полиметилметакрилату [19]. По физическим характеристикам полимеры, пластифицированные ионными жидкостями, сопоставимы с полимерами, пластифицированными традиционными пластификаторами (например, диоктилфталатом), но следует отметить гораздо более высокую термическую стабильность таких материалов.

### *Электрохимические свойства ионных жидкостей*

Можно выделить ряд свойств, которые делают привлекательным использование ионных жидкостей в электрохимии. Сюда следует отнести ионную проводимость, электрохимическую стабильность, широкое электрохимическое “окно”.

Типичные значения проводимости ионных жидкостей лежат в диапазоне от 1 до 10 мСм/см. Недавно были описаны ИЖ на основе катиона 1-этил-3-метилимидазолия и анионов тиоцианата и дицианамиды, имеющие проводимость около 20 мСм/см [20]. Собрав данные по проводимостям более ста ИЖ, авторы пришли к выводу, что проводимость ИЖ зависит от размера и типа катиона и не зависит от параметров аниона. С ростом размера катиона значение проводимости понижается, вероятнее всего из-за снижения подвижности катиона. В случае с анионами таких корреляций не наблюдается. Например, для ИЖ с большим анионом  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  часто характерны высокие значения проводимости по сравнению с ИЖ с меньшим по размерам анионом  $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$  [20].

Другим важным свойством ИЖ является их высокая электрохимическая стабильность, которая характеризуется значением электрохимического “окна.” Под электрохимическим “окном” принято понимать разницу между предельным анодным и катодным потенциалами окислительно-восстановительного процесса фонового электролита [21]. Это свойство характеризует электрохимическую устойчивость катиона и аниона ИЖ, что, в свою очередь, определяет диапазон потенциалов, доступных для электрохимических измерений. Очевидно, что чем шире электрохимическое “окно”, тем больше диапазон потенциалов, при которых возможно проведение электрохимических превращений. Основное влияние на электрохимическое “окно” оказывает природа

составляющих ионов. Также на значения предельных потенциалов влияют материал индикаторного электрода, условия измерения и чистота ионной жидкости.

Как правило, катодный предел “окна” ограничен восстановлением катионов, а анодный – окислением анионов. Однако, недавние эксперименты показали, что это не всегда так. В работе [22] изучен диапазон доступных катодно – анодных потенциалов шести ИЖ с катионами имидазолия [BMIm] и пирролидиния [Pyr] и анионами тетрафторбората, гексафторфосфата и бис(трифлил)имида. С помощью теории функционала плотности Онг и соавт. получили информацию о вкладе каждой из частиц, составляющих ИЖ, в процессе её разложения. С помощью расчетов удалось предсказать, что катион имидазолия менее стабилен в анодной области, чем соответствующие анионы в ИЖ [BMIm]PF<sub>6</sub> и [BMIm]BF<sub>4</sub>, а катион пирролидиния – чем анион PF<sub>6</sub> в ИЖ [Pyr]PF<sub>6</sub>. Также авторы отмечают, что измеренное электрохимическое “окно” сильно зависит от условий измерения.

Чаще всего “окно” определяют с помощью вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с использованием инертных электродов (Pt или Au). Тем не менее, данные по электрохимическому “окну” для определенных ИЖ, представленные в литературе, часто существенно различаются. Это связано, очевидно, с различными условиями измерений. Используются разные типы электродов, а также произвольные значения тока, служащего для оценки начала окислительно-восстановительных процессов в анодной и катодной областях потенциалов. Кроме того ситуация усугубляется чувствительностью ИЖ к воде, воздуху и другим примесям [23].

### **1.1.2 Применение ионных жидкостей в аналитической химии**

В настоящее время перечень областей химии и технологии, в которых находят применение ИЖ, довольно широк. Это органический синтез и катализ, синтез биополимеров, аналитическая химия. С учетом всего комплекса свойств ИЖ, можно говорить о том, что на данный момент они являются одними из лучших растворителей для ряда биополимеров, например, целлюлозы [24]. Также, в среде ИЖ проводят различные органические реакции электрофильного и нуклеофильного замещения, реакцию Дильса-Альдера [25] и другие.

Благодаря высокой термической стабильности и низкому давлению насыщенных паров ионных жидкостей появляется возможность использовать их при изготовлении гелеобразных композитов с другими материалами, например, с углеродными



нанотрубками [26]. Ионные жидкости также могут применяться и в качестве смазочных материалов в электронике и производстве компьютерных комплектующих.

В последние годы ионные жидкости находят все более широкое применение в аналитической химии, поскольку они обладают рядом полезных свойств, необходимых в тех или иных методах: низкое давление насыщенных паров, нелетучесть, термическая стабильность, возможность варьирования вязкости, смешиваемость с различными органическими растворителями, ионная проводимость, устойчивость к окислительно-восстановительным процессам, способность пластифицировать некоторые полимеры.

### **Экстракция**

Высокая гидрофобность и ионообменные свойства ИЖ позволяют использовать их в качестве экстрагентов и растворителей в экстракции. Как правило, это ионные жидкости на основе катионов имидазолия и аммония. Традиционные органические растворители, как правило, летучие, горючие и токсичные соединения, а ИЖ, как правило, лишены этих недостатков. Высокая растворимость в них органических веществ, отсутствие давления пара (нелетучесть), воздухо- и влагуустойчивость, несмешиваемость с водой – все эти свойства способствуют широкому применению ИЖ для создания новых эффективных процессов разделения.

Для экстракции ионов металлов в ИЖ практически всегда, как и в случае органических растворителей, требуется подходящий комплексообразующий реагент с достаточной гидрофобностью. В одной из первых работ [27] была проведена экстракция Sr(II) из азотнокислых растворов в ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолия с использованием краун-эфира дициклогексил-18-краун-6 в качестве хелатообразующего реагента.

Большие перспективы открывает синтез и использование различных производных ионных жидкостей, содержащих функциональные группы, способные к специфическому комплексообразованию. В работе [28] авторы применили для экстракции ионов Hg(II) и Cd(II) специально синтезированные ИЖ на основе катионов алкилимидазолия с дополнительными комплексообразующими группами – тиоэфирной, тиокарбамидной и карбамидной. Использование ИЖ в качестве растворителей, как отдельно, так и в смеси с менее дорогими ИЖ, позволило повысить степень извлечения ионов тяжелых металлов в ИЖ из воды. Отметим, что авторы впервые продемонстрировали возможность использования для извлечения ионов металлов комплексообразующих ИЖ вместо комбинации ИЖ+комплексообразующий агент.

Следует отметить, что экстракция в ИЖ органических соединений изучена лучше, чем экстракция ионов металлов. Была исследована экстракция фенолов, кетонов, кислот, аминов, катехоламинов в  $\text{BMImPF}_6$  [29]. Все изучаемые фенолы эффективно извлекались в области  $\text{pH} < \text{pK}_a$ ; высокие степени извлечения достигнуты для гидрофобных фенолов (90-95%). Показано, что катехоламины в катионной форме хорошо извлекаются в ИЖ (в области  $\text{pH}$  1-7).

В другой работе авторы использовали ИЖ на основе катиона имидазолия для экстракции больших биомолекул, как например, белки и ДНК [30, 31]. Было отмечено, что взаимодействие между катионом  $[\text{BMIm}^+]$  ИЖ и Р-О связью фосфатной группы ДНК играет решающую роль при разделении. Этот подход превосходит существующий метод экстракции с использованием смеси хлороформ/фенол и позволяет избежать денатурации ДНК.

Одним из развивающихся направлений является использование ИЖ в жидкостной и твердофазной микроэкстракции [32]. Сорбционная микроэкстракция в сочетании с ИЖ упрощает процесс пробоподготовки, сокращает время и трудоемкость анализа, при этом снижается расход реагентов и образцов. Автоматизация техники микроэкстракции и внедрение в производство является одним из ключевых путей развития анализа в будущем.

## **Хроматография**

Ионные жидкости нашли применение в таких хроматографических методах, как газовая хроматография (ГХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), капиллярный электрофорез.

Работы последних лет в области ГХ направлены на разработку новых неподвижных фаз, позволяющих повысить селективность и эффективность хроматографического разделения. Ионные жидкости привлекли внимание в качестве неподвижных фаз ГХ благодаря своей нелетучести, термостойкости, возможности варьирования вязкости и растворимости за счет сочетания комбинаций катион/анион. В отличие от традиционных стационарных фаз ИЖ способны подвергаться многократным электростатическим взаимодействиям, обеспечивая тем самым уникальную селективность по отношению к широкому кругу органических аналитов с различными функциональными группами. В работе изучено 15 ИЖ, состоящих из катионов пиридиния, аммония, имидазолия, пирролидиния и др., а также анионов трис(пентафторэтил)трифторофосфата  $[\text{FAP}^-]$ ,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $[\text{C}(\text{CN})_3^-]$ ,  $[\text{B}(\text{CN})_4^-]$  и

бис(оксалато)бората [33]. В качестве аналитов использовали 46 соединений с различными функциональными группами. Показано, что использование ИЖ на основе катиона пиперидиния в качестве неподвижной фазы позволяет селективно разделять нафтаден и бензонитрил, нафтаден и бутиральдегид.

В работе [34] авторы показали возможность использования ИЖ  $[\text{BuMIm}][\text{PF}_6]$  и  $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$  в роли неполярных модификаторов неподвижной фазы ГХ при разделении различных классов органических веществ. Оказалось, что основное влияние на селективность неподвижной фазы оказывает природа аниона ИЖ: молекулы, не содержащие протоно-донорных или акцепторных групп (алифатические, ароматические соединения, альдегиды, кетоны), прочнее удерживаются на стационарной фазе с  $[\text{BuMIm}][\text{PF}_6]$ , а протоно-донорные соединения (спирты, фенолы, карбоновые кислоты) сильнее взаимодействуют с  $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ . Таким образом, ГХ с использованием ИЖ является эффективным способом изучения ионных взаимодействий органических соединений.

В ВЭЖХ ИЖ могут быть использованы как в качестве подвижной, так и неподвижной фаз. Например, в работе [35] используют ИЖ тетрафтороборат 1-этил-3-метилимидазолия в роли добавки к подвижной фазе (октанолу) для определения 27 различных нейтральных или отрицательно заряженных лекарственных препаратов, таких как атропин, кофеин, диазепам и др. При использовании колонок с полярными сорбентами происходят "силанофильные" взаимодействия между анализируемым веществом и доступными силанольными группами на поверхности сорбента, что отрицательно влияет на удерживание. Добавление ИЖ к октанолу уменьшает время удерживания лекарственных препаратов за счёт снижения "силанофильных" взаимодействий.

В литературе описан способ разделения антиретровирусных препаратов, где ИЖ на основе катиона имидазолия и различных анионов применяли в обращено-фазовой жидкостной хроматографии в качестве добавки к активной фазе [36]. При добавлении ИЖ к смеси с уксусной кислоты и метанола в качестве подвижной фазы было достигнуто разделение смеси из восьми наиболее распространенных антиретровирусных препаратов. Изучено влияние добавки различных ИЖ на время удерживания, разрешение и форму пиков. При использовании ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторобората время удерживания всех препаратов было снижено за счет

хаотропного характера аниона  $\text{BF}_4^-$ , улучшающего растворимость гидрофобных соединений в подвижной фазе.

Что касается, использования ИЖ в качестве неподвижной фазы ВЭЖХ, то последние исследования суммированы в работе Киу и соавт. [37]. Чаще всего ИЖ на основе замещенного катиона имидазолия используют в качестве модификаторов поверхности силикагелей. Важным преимуществом ИЖ здесь является возможность варьирования их состава путем замены катиона или аниона, что дает возможность подбирать подходящую по свойствам структуру ИЖ для модифицирования неподвижной фазы.

### **Масс-спектрометрия**

Существует вариант масс-спектрометрии, который в англоязычной литературе обозначается аббревиатурой MALDI TOF-MS (Matrix – assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry). Селективность матрицы в этом метода имеет ключевое значение. Такой вариант метода включает десорбцию, диссоциацию и ионизацию аналита и матрицы при условиях работы лазера и предполагает использование нелетучей и нерастворимой матрицы. Этим требованиям во многом соответствуют ионные жидкости – они имеют низкое давление паров и высокую термическую стабильность, и являются хорошими растворителями для целого ряда неорганических, органических и полимерных соединений.

Распространенные ИЖ на основе катионов имидазолия или фосфония не подходят для твердых матриц MALDI, поскольку не обеспечивают должным образом ионизацию образца. Обнаружено, что матрицы на основе специально синтезированных ИЖ, состоящих из анионов, производных  $\alpha$ -циано-4-гидроксициннамата, 2,5-дигидроксибензоата или 3-гидроксипиколината, были успешно использованы для определения пептидов и белков с высокой точностью и хорошей воспроизводимостью [38]. Авторы отмечают, что по сравнению с твердыми матрицами на основе циано-4-гидроксикоричной или синапиновой кислот, для которых наблюдались трещины и неоднородности, для матриц на основе подобных ИЖ характерно отсутствие таких дефектов. Кроме того, твердые матрицы на основе ИЖ могут дольше использоваться в условиях высокого вакуума по сравнению с матрицами на основе вышеназванных кислот [38]. Подобные матрицы успешно использованы для анализа полимеров [39] и олигосахаридов [40].

## Электрохимические методы анализа

Хорошая растворяющая способность, нелетучесть, высокая проводимость, термоустойчивость, широкое электрохимическое “окно” и электрохимическая стабильность – все это делает ионные жидкости привлекательными для использования в электрохимических методах анализа.

Можно выделить следующие направления по использованию ИЖ [41]:

- в качестве органических электролитов, для изучения электрохимических процессов, реализовать которые в обычных растворителях затруднительно;
- при разработке композиционных материалов, для создания электрохимических сенсоров (токопроводящие полимеры, проводящие гели и т.д.);
- для модифицирования мембран электродов.

В последнее время появляется все больше публикаций по применению ионных жидкостей в вольтамперометрии. Проводятся исследования по использованию ИЖ в качестве сред для изучения сложных электрохимических процессов. В одной из ранних работ [42] для изучения перераспределения гидрофильных ионов между водой и ионной жидкостью были осуществлены электропревращения редокс-пары  $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$  в среде ИЖ 1-метил-3-[2,6-(S)-диметилотени-2-ил]имидазолия тетрафторбората. Было найдено, что распределение зависит от типа иона, силы его взаимодействия с ионной жидкостью и концентрации фонового электролита.

В литературе описан метод циклической вольтамперометрии на графитовом электроде для изучения электрохимических свойств бис-фталоцианина лютеция ( $LuPc_2$ ) в среде ионной жидкости - бромид тетраоктилфосфония [43]. На графитовый электрод наносили смесь ИЖ и  $LuPc_2$ , после высыхания на поверхности электрода образовывалась пленка. Бромид тетраоктилфосфония представлял собой вязкую, гелеобразную ионную жидкость и выступал здесь в роли матрицы, содержащей  $LuPc_2$ . Модифицированный электрод погружали в водный раствор, содержащий анионы  $ClO_4^-$ ,  $Br^-$  или  $Cl^-$ . Показано, что потенциал электропревращения  $LuPc_2$  зависит от природы и концентрации аниона водного раствора, что связано с тем, что ИЖ является анионообменником. Проведенные исследования с использованием электрода, модифицированного пленкой ИЖ +  $LuPc_2$ , позволили установить, что скорость-определяющей стадией электропревращения  $LuPc_2$  на границе раздела органическая фаза - водный раствор является ионный перенос из водной фазы в ИЖ.

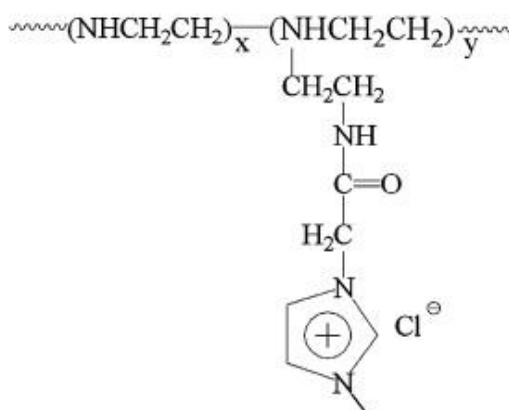
За последнее десятилетие ИЖ все чаще находят применение в качестве матриц при создании амперометрических сенсоров. Обычно исследователи используют ИЖ в сочетании с различными соединениями: полимерами, целлюлозой, углеродными нанотрубками, наночастицами металлов, графеном.

Первая работа с описанием композита на основе ИЖ и углеродных нанотрубок появилась в 2003 году [44]. Как правило, нанотрубки собираются в пучки, которые переплетаются друг с другом и образуют 3D сетки. Благодаря такой структуре нанотрубки обладают уникальными свойствами (высокая механическая прочность, сверхпроводимость, электронные и магнитные свойства), но при этом работа с ними усложняется. Японские ученые обнаружили, что при смешивании нанотрубок с имидазолиевыми ИЖ образуются гели, в которых запутанные пучки нанотрубок распутываются, образуя более упорядоченные структуры. Гели оказались прочными, термически стабильными, и не высыхали даже при пониженном давлении благодаря нелетучести ИЖ. Также при добавлении к такому гелю абсорбирующих реагентов он легко переходил в твердое состояние.

Сейчас количество публикаций по данной тематике существенно возросло. В одной из последних работ разработан электрохимический датчик на основе  $PbO_2$ , углеродных нанотрубок и ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфата для одновременного определения гуанина и аденина [45]. При дифференциально-импульсном определении гуанина и аденина с использованием данного электрода увеличились максимальные токи окисления по сравнению с обычным угольно-пастовым электродом, что привело к значительному улучшению чувствительности определения.

Способность ионных жидкостей к каталитической активности успешно используется при создании биосенсоров. В работе [46] авторы провели гидролиз тетраэтил-орто-силиката в среде 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората и полученную вязкую систему (золь-гель) использовали для иммобилизации пероксидазы из корней хрена. Отмечается высокая стабильность фермента, иммобилизованного таким способом. На основе данного композиционного материала был сконструирован амперометрический биосенсор для определения  $H_2O_2$ , характеристики которого изучались методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Авторы подчеркивают возможность использования предложенного ими биосенсора для определения в потоке.

Предложен композит для создания глюкозного биосенсора на основе полиэтиленimina с привитой ИЖ, углеродными нанотрубками и наночастицами золота [47]. Разработанную композицию наносили на стеклоуглеродный электрод в виде тонкой пленки. Как подчеркивают авторы, полиэтиленimin с привитой ИЖ (рис.4) сочетает в себе отдельные преимущества каждой его функциональной части. Это - как высокая ионная проводимость и сольватационные свойства, обусловленные присутствием ИЖ; так и надежная иммобилизация и высокая стабильность пленки благодаря полиэтиленимину - что суммарно играет важную роль при создании биосенсора.



**Рис. 4.** Структура полиэтиленимина с привитой ионной жидкостью [47]

В работе, выполненной в нашей научной группе, для определения катехоламинов с помощью циклической вольтамперометрии использовали печатные электроды, модифицированные композицией из ИЖ и графитовой пасты [48]. Ионные жидкости состояли из катионов замещенного имидазолия и анионов  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ . Установлено, что в составе модифицирующей композиции ИЖ выполняла двойную роль: связующего вещества, а также ионообменника, способного экстрагировать протонированные формы катехоламинов. Оказалось, что строение ИЖ влияет на аналитический сигнал, и с ростом гидрофобности ИЖ его величина уменьшается. Подобное явление можно объяснить тем, что чем более гидрофобен катион ИЖ, тем слабее способность к катионному обмену катехоламинов. Однако использование наименее гидрофобной ИЖ ограничено ввиду ее растворимости в воде, поэтому оптимальный вариант - бис(трифлил)имид бутилдиметилимидазолия, имеющий достаточно низкую растворимость и подходящую вязкость, что позволяет ускорить процесс экстракции катехоламинов в модифицирующий слой.

Ионные жидкости нашли применение в роли стабильных нелетучих электролитов при создании амперометрических газовых сенсоров, что дает возможность работать в экстремальных условиях, (например, при температуре до 300<sup>0</sup>С) без опасности испарения или разложения растворителя [49].

Ванг и соавт. предложили электрохимическую ячейку Кларка, состоящую платинового электрода и ИЖ в роли электролита, для амперометрического определения кислорода [50]. В сравнении с традиционными амперометрическими сенсорами полученный датчик демонстрировал более стабильный сигнал. Предел обнаружения составил 0,05 об. %, время работы около 90 дней.

С помощью амперометрических газовых сенсоров в среде ИЖ возможно определение CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NO [51].

### **Ионные жидкости в потенциометрии**

Ряд свойств ИЖ, таких как гидрофобность, ионная проводимость, нелетучесть, способность пластифицировать некоторые полимерные материалы, а также ионообменные свойства, открывают возможности по их применению в составе ионселективных электродов (ИСЭ). Тем не менее, использование ИЖ в потенциометрии не столь широко, как в случае вольтамперометрии.

Впервые возможность применения ионной жидкости в качестве компонента мембраны ИСЭ была показана в работе группы испанских исследователей [52] Гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия использовали в качестве ионногенной добавки пластифицированной ПВХ-мембраны жидкостного электрода на сульфат-ион. В качестве электродноактивного компонента мембраны применили производное полиазоциклоалкана. Разработанный ИСЭ демонстрировал высокую селективность по отношению к гидрофильному сульфату. Авторы объясняют подобное поведение образованием прочного комплекса между полиазоциклоалканом и сульфатом, и увеличением диэлектрической проницаемости мембраны за счет введения ИЖ.

Во всех последующих работах зарубежные авторы используют ИЖ прежде всего в качестве ионногенного соединения, повышающего проводимость мембранной фазы, либо как некое связующее, обеспечивающее размещение электродноактивного компонента [53-56].

Твердоконтактный ИСЭ на катионы металлов ((K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) описан в работе [53], где исследованы свойства мембран на основе трехблочного сополимера (полистирен-полибутадиен-полистирен), обладающего самопластифицирующими



свойствами. Мембраны содержали различные катионообменники и ионофоры на целевой катион; кроме того в мембранную композицию вводили ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат, 1-бутил-3-метилимидазолия 2-(2-метоксиэтокси)этил сульфат или 1-метил-3-октилимидазолия хлорид и изучали их совместимость с сополимером. Показано, что ИСЭ с использованием токоотвода из золота обладают нернстовским откликом к катионам, как в присутствии, так и в отсутствие в составе мембраны ИЖ, однако в последнем случае электрод имеет малый эксплуатационный ресурс вследствие быстрого вымывания ИЖ из мембраны.

В другой работе 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат использовали при изготовлении сенсора на  $\text{Cd}^{2+}$ , характеризующегося низким пределом обнаружения ( $2 \cdot 10^{-9}\text{M}$ ) [54]. Твердотельный ИСЭ изготовлен из композиции, состоящей из ИЖ, многослойных углеродных нанотрубок, наночастиц кремния и ионофора (Бисмарк коричневый R). По мнению авторов, ИЖ в составе смеси работает не только как связующий агент, обеспечивающий механическую прочность композиции, но и заполняет пустоты между компонентами и способствует переносу заряда.

Вардак и соавт. предложили использовать ИЖ хлориды 1-алкил-3-метилимидазолия в качестве ионной добавки мембраны твердотельного  $\text{Cu}^{2+}$  - селективного электрода [55]. Проведено сравнение свойств мембран ИСЭ, содержащих ИЖ и липофильную добавку тетракис(п-хлорфенил) борат калия (КТр-СІВ). Лучший отклик демонстрировал ИСЭ, содержащий 1-этил-3-метилимидазолия хлорид, однако каких-либо объяснений выявленных закономерностей в работе не приводится. Сенсор на основе ИЖ показал стабильный сигнал, низкий предел обнаружения  $3,2 \cdot 10^{-8}\text{M}$ , высокую селективность в присутствии ряда ионов щелочных, щелочноземельных, переходных металлов. Тем не менее, не совсем понятно, каким образом при наличии в мембране ИЖ с липофильным катионом в количестве 20% обеспечивается катионная чувствительность сенсора.

При разработке жидкостного  $\text{Zn}^{2+}$ -селективного электрода авторы сравнивали мембраны, содержащие дибензо-24-краун-8 в качестве нейтрального переносчика, пластификатор диоктилфталат, а также либо ИЖ тетраоктиламмония додецилбензосульфат, либо КТр-СІВ [56]. Оба электрода демонстрировали близкие по значениям характеристики, только в случае использования ИЖ наблюдалась лучшая селективность. Подобное различие объясняется способностью ИЖ экстрагировать ион

цинка из водного раствора в мембрану, тем самым увеличивая скорость взаимодействия с нейтральным переносчиком дибензо-24-краун-8.

В наших работах по ионометрии ионные жидкости впервые использованы в качестве электродноактивных компонентов [19, 57, 58] мембран жидкостной и твердотельной конструкции. В работе [19] предложили использовать ИЖ  $\text{VMIIm}^+\text{PF}_6^-$ ,  $\text{VDMIIm}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$  и додецилдифенилэтилфосфония бис(трифлил)имид ( $\text{DEDPP}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) в качестве компонентов пластифицированных полимерных мембран ИСЭ с жидкостным заполнением. Изучено 18 различных комбинаций ИЖ и полимеров. Показано, что многие сенсоры на основе ИЖ обладают широким интервалом рН-функционирования, хорошей воспроизводимостью, малым временем отклика (менее 20 с). Мембрана на основе  $\text{VDMIIm}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$  - ПММА демонстрировала чувствительность к катионным ПАВ. Так, в растворах хлорида цетилпиридиния был получен близкий к теоретическому катионный отклик ( $56 \pm 3$ ) мВ/дек. Мембрана  $\text{DEDPP}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$  - ПВХ показала близкий к нернстовскому отклик и к катионам, и к анионам с поверхностно-активными свойствами.

Исследованы ИЖ с катионами замещенных имидазолия, пиридиния, пирролидиния и гидрофобными фторсодержащими анионами в качестве электродноактивных компонентов пластифицированных мембран ИСЭ на катионные ПАВ [57]. Предложенные ИСЭ проявили отклик к катионам бензиламмония, тетрадецилтриметиламмония, цетилтриметиламмония, при этом крутизна электродной функции близка к теоретической, предел обнаружения составляет не выше  $n \cdot 10^{-6}$  М. Разработанный электрод на анионы на основе ИЖ – салицилата триоктилметиламмония – проявил потенциометрический отклик к салицилат-иону в широком диапазоне концентраций. Селективность по отношению к салицилату соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера.

В работе [58] изучены ИЖ на основе катионов четвертичного аммония и аниона бис(салицилато)бората  $\text{TOA}^+\text{BSB}^-$ ,  $\text{TNA}^+\text{BSB}^-$  и  $\text{TOMA}^+\text{BSB}^-$ , твердые при комнатной температуре, как электродноактивные соединения ИСЭ для определения ионов в водных растворах. Было проведено сравнение электрохимических характеристик жидкостного и твердотельного ИСЭ на основе данных ИЖ, которое показало, что твердотельные электроды ничуть не уступают по характеристикам электродам с пластифицированной мембраной. Для улучшения селективности твердотельного электрода на иодид-ион ИЖ  $\text{TOA}^+\text{BSB}^-$  использовали как матрицу для активного

компонента тетра-трет-бутил-фталоцианин хлорида алюминия (III). В результате наблюдалась анти-Гофмейстерская селективность по отношению к иодиду, определению сильнее всего мешает только додецилсульфат-ион.

Гуришетти и соавт. провели изучение анион-селективных электродов, в которых в качестве ионообменников использовали семь ИЖ с катионом тригексилтетрадецилфосфония и различными по липофильности анионами [59]. Показано, что наклоны электродных функций исследуемых сенсоров находятся в прямой зависимости от ионообменной способности ИЖ. С понижением липофильности аниона ИЖ значение крутизны электродной функции приближается к теоретическому. При этом полная нернстовская функция была получена лишь для достаточно гидрофобных аналитов. Кроме того, уменьшение содержания ИЖ в мембране также приводит к снижению гипер-нернстовских угловых коэффициентов электродной функции.

По общепринятому определению температура плавления ИЖ составляет не более 100<sup>0</sup>С. Среди ионных жидкостей можно выделить те, которые являются жидкими при комнатной температуре и те, которые плавятся чуть выше комнатной температуры - низкоплавкие ионные материалы (НПИМ). Именно они, на наш взгляд, имеют очевидные перспективы использования в качестве ионочувствительного соединения в составе ИСЭ. К ним относятся:

- Ионная проводимость, ионообменные свойства ИЖ
- Возможность варьирования свойств путем подбора катиона или аниона ИЖ
- НПИМ легко переводятся в жидкое состояние путем плавления
- НПИМ можно при необходимости допировать дополнительными реагентами.

На данный момент ионные жидкости всё чаще находят применение в электрохимических методах анализа, в частности, в вольтамперометрии. На наш взгляд, преимущества по использованию ИЖ в потенциометрии недооценены, поэтому исследование этой темы заслуживает особого внимания. С нашей точки зрения это направление весьма перспективно, так как позволяет реализовывать новые подходы к конструированию ИСЭ.

## 1.2 Твердотельные электроды в ионометрии

### 1.2.1 ИСЭ типа «покрытая проволока»

Ионселективные электроды широко используются при анализе реальных объектов, например, в клиническом анализе, при мониторинге объектов окружающей среды, в ряде случаев необходимы миниатюрные детектирующие устройства. Кроме того, среди ИСЭ особое внимание привлекают твердотельные электроды. К ним относятся электроды типа покрытой проволоки, в которых ионочувствительную мембрану наносят на металлический проводник [60]. Они имеют ряд преимуществ перед традиционными ИСЭ с жидкостным заполнением:

- Твердотельные электроды можно легко размещать в пространстве в любом удобном положении, они могут выдержать вращение, перемешивание, УЗИ и даже состояние невесомости;
- Некоторые твердотельные ИСЭ могут использоваться при температурах выше  $100^{\circ}\text{C}$  и ниже  $0^{\circ}\text{C}$ ;
- Конструирование твердотельных ИСЭ открывает возможности к миниатюризации потенциометрических датчиков.

Чаще всего, в конструкции твердотельных электродов ионочувствительная мембрана представляет собой полимерную матрицу, в которую вводят электродноактивный компонент [61]. А в качестве токоотводов помимо распространенных металлических проводников, таких как платиновая, медная, серебряная проволоки, используются угольно-пастовые, стеклоуглеродные и даже стеклянные носители. К сожалению, покрытые проволочные электроды недолговечны, имеют малый эксплуатационный ресурс, обладают низкой стабильностью потенциала вследствие блокирования передачи сигнала от мембраны к токоотводу, а именно, отсутствия плавного перехода от ионной проводимости в мембране к электронной в токоотводе. Поэтому подобные ИСЭ не получили широкого распространения и практического применения.

В работе [62] обсуждается несколько возможностей повышения стабильности потенциала твердотельных ИСЭ. С точки зрения авторов, важнейшим является обеспечение стабильного перехода от ионной к электронной проводимости. Решение этой проблемы возможно при использовании материала с подходящими электронными свойствами в качестве промежуточного слоя (трансдьюсера, медиатора) между

электропроводящим токоотводом и ионопроводящей мембраной. Многообещающим оказалось введение в состав электрода промежуточного слоя электроактивных полимеров, таких как: полианилин (ПАНИ), полипиррол (ПП), поли(3,4-этилен)диокситиофен (ПЭДОТ) или полиоктилтиофен (ПОТ), что значительно улучшило стабильность работы сенсора, ускорив перенос заряда между токоотводом и мембраной.

Использованию проводящих полимеров посвящено большинство работ по созданию твердотельных ИСЭ, причем чаще всего эти работы описывают катион-селективные ИСЭ [63 - 65]. В статье [63] проведено сравнение двух электродов, где в качестве трансдьюсера использовали ПЭДОТ и ПП. Эти соединения электрохимически осаждали на поверхность стеклоглеродного электрода, а затем наносили ПВХ-мембрану, содержащую ионофор на  $K^+$ . Оказалось, что электрод, изготовленный с использованием ПЭДОТ, менее чувствителен к присутствию  $O_2$  и  $CO_2$  в растворе, чем в случае ПП, тем не менее, оба полимера повышают стабильность потенциала твердотельного ИСЭ. В работах [64, 65] отмечается, что введение электроактивного полимера способствовало повышению стабильности сигнала, снижению предела обнаружения  $K^+$ ,  $Ag^+$  до  $10^{-7}M$  и  $10^{-9}M$  соответственно, однако в процессе эксплуатации наблюдался незначительный дрейф потенциала и постепенное ухудшение характеристик электрода.

Ряд исследований посвящен выявлению недостатков применения электроактивных полимеров в составе твердотельных ИСЭ, и в некоторых случаях авторы предлагают способы их устранения. Так Линдфорс изучил чувствительность к свету и стабильность потенциала электродов на  $K^+$ , с использованием электроактивных полимеров ПАНИ, ПП, ПОТ, ПЭДОТ [66]. Пленки полимеров изготавливались либо электрохимическим осаждением, либо нанесением раствора полимера на поверхность стеклоглеродного электрода. Установлено, что лучшая стабильность потенциала характерна для электрода с ПП, но механическая прочность пленки мала, что с течением времени приводит к образованию водного слоя между ПП и токоотводом и в результате ухудшает характеристики сенсора. Все полимеры за исключением ПАНИ оказались чувствительны к интенсивному свету ( $\geq 5 \cdot 10^4$  люкс). Так, интенсивность света в помещении составляет  $\sim 150$  люкс, а в яркий солнечный день на улице достигает  $3 \cdot 10^4 - 10^5$  люкс. Особенно заметная чувствительность к свету характерна для пленок ПОТ, что накладывает определенные ограничения на их использование в составе ИСЭ. Таким

образом, при выборе трансдьюсера-полимера необходимо заранее продумывать условия эксперимента, чтобы сделать правильный выбор.

По мнению Ведера и соавторов возможным решением для подавления образования водной пленки является использование гидрофобной чувствительной мембраны на основе полиметиметилметакрилата и водоотталкивающего проводящего полимера ПОТ в составе твердотельного ИСЭ [67]. Эти же авторы предложили и прямо противоположный подход: использование гидрофильного ПЭДОТ-поли(стиренсульфонат) (ПСС) в сочетании с гидрофобной мембраной ИСЭ [68]. Исследование показало, что введение ПЭДОТ-ПСС способно предотвращать образование слоя воды между токоотводом и мембраной. В данном случае гидрофильный полимер при контакте с водой работает как губка, впитывая воду и образуя при этом гидрогель. Впрочем, при длительном применении гидрогеля ПЭДОТ-ПСС, содержащего воду и ионы, попавшие в результате трансмембранного переноса, возникают ложные трансмембранные потоки, ухудшающие характеристики твердотельного электрода.

Химическая и фотохимическая чувствительность проводящих полимеров стимулировала поиск и исследование других материалов для роли преобразователей ионной проводимости в электронную. Так, при разработке ИСЭ на  $\text{Cd}^{2+}$  в качестве промежуточного слоя между твердым токоотводом и мембраной был использован  $\alpha$ -гексатиофен [69]. Это соединение является гидрофобным полупроводником, активно используемым в электронике. В составе твердотельного ИСЭ оно обеспечивает высокую стабильность потенциала, предотвращая образование водного слоя между токоотводом и мембраной. Предел обнаружения данного ИСЭ составлял  $1,3 \cdot 10^{-8} \text{M}$ .

Джаворска с соавт. предложили использовать в качестве медиатора в составе твердотельного ИСЭ наночастицы золота [70]. Разработанный сенсор на калий демонстрировал стабильный отклик, однако получить какие-либо выдающиеся характеристики не удалось.

Мусави и соавт. сравнили использование многослойных углеродных нанотрубок и ПОТ в качестве трансдьюсеров твердотельного  $\text{K}^+$ -селективного электрода [71]. При изготовлении электродов нанотрубки наносились как отдельно в качестве промежуточного слоя между ионочувствительной мембраной и токоотводом, так и в составе мембранной композиции; полимер ПОТ использовался только в составе ПВХ-мембраны. Установлено, что электроды на основе ПОТ и нанотрубок проявили

практически одинаковую чувствительность и селективность к катиону калия. Тем не менее, данные спектроскопии электрохимического импеданса и потенциометрии свидетельствуют, что электрод с использованием нанотрубок обладает более низким сопротивлением и демонстрирует более воспроизводимый отклик по сравнению с электродами с использованием ПОТ.

В работе [72] в качестве промежуточного слоя твердотельного ИСЭ использован фуллерен  $C_{60}$ . На стеклоуглеродный электрод был нанесен раствор фуллерена в толуоле, а затем мембранная композиция на основе ПВХ, содержащая валиномицин – ионофор на  $K^+$ . Параллельно был изготовлен такой же электрод, но без использования фуллерена в качестве промежуточного слоя. В течение 12 дней изучения характеристик двух ИСЭ наклон электрода, содержащего фуллерен, был стабилен и близок к теоретическому, в то время как наклон второго упал до значения 46 мВ/дек. Использование  $C_{60}$  в составе сенсора понижает его общее сопротивление, что, очевидно, продлевает время его стабильной работы.

Американским исследователям удалось добиться значительного снижения пределов обнаружения калия ( $1,6 \cdot 10^{-7} M$ ) и серебра ( $4,0 \cdot 10^{-11} M$ ) при использовании в качестве медиатора твердотельного ИСЭ трехмерно ориентированного макропористого (ЗДОМ)-углерода [73]. Все измерения проводили в полипропиленовой посуде, чтобы сохранить чистоту растворов. Соединение ЗДОМ-углерод состоит из сетклоуглеродного скелета, окруженного однородными сферическими пораами, соединенными во всех трех измерениях. Электрод на основе ЗДОМ-углерода оказался фото- и химически устойчивым, демонстрировал стабильный сигнал с дрейфом потенциала 11,7  $\mu V/час$ .

Таким образом, на сегодняшний день описаны различные варианты твердотельных ИСЭ с использованием подходящих медиаторов. Несомненно, что их наличие в составе твердотельных ИСЭ улучшает стабильность сигнала. Однако нельзя не отметить и ряд недостатков подобных разработок. К ним можно отнести: высокую стоимость и сложность синтеза некоторых соединений, чувствительность медиаторов к свету и растворенным газам, их недостаточную адгезию к поверхности токоотвода, вследствие чего происходит образование водной пленки, блокирующей передачу сигнала от мембраны к токоотводу. Поэтому задача поиска и изучения медиаторов, обеспечивающих переход от электронной к ионной проводимости, по-прежнему актуальна.

## 1.2.2 ИСЭ на основе печатных планарных электродов

Твердотельные печатные электроды – относительно новое направление в электрохимии. Эти электроды изготавливают методом трафаретной печати на полимерной или керамической основе. Широкое применение печатные электроды нашли в методах вольтамперометрии, однако в последнее десятилетие появляются работы по их использованию для создания потенциометрических датчиков.

Твердотельные планарные электроды сочетают в себе достоинства, характерные для обычных твердотельных ИСЭ, также обладая рядом дополнительных преимуществ:

- миниатюрность конструкции
- малые объемы анализируемых проб (до 50 мкл)
- удобство транспортировки и эксплуатации
- возможность массового производства.

Как правило, печатный электрод модифицируют полимерной пленкой, содержащей активный компонент, обладающий высокой селективностью к тому или иному иону.

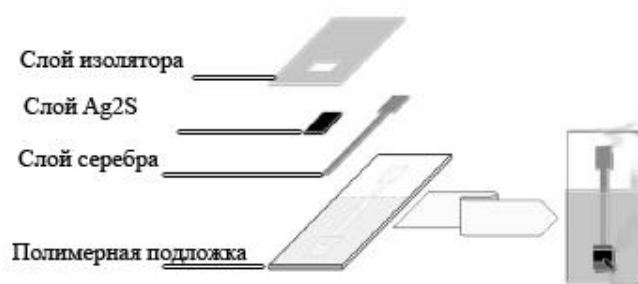
Ряд работ посвящен описанию катион-селективных электродов. Так, в статье [74] авторы предложили ИСЭ на  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  на основе печатного электрода. Для получения отклика к данным катионам авторы покрывали индикаторную поверхность электрода пластифицированной плёнкой, содержащей в качестве активного компонента на катионы калия тетраакис(4-хлорфенил)борат калия, на катионы кальция тетраакис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия. В качестве проводящего полимера на индикаторную поверхность наносили тонкий слой ПЭДОТ. Было показано, что по характеристикам данный электрод не уступает традиционному ИСЭ жидкостной конструкции. К сожалению, датчик обладал недостатками, усложняющими его постоянное использование: время отклика составило 2 мин., срок эксплуатации – около 3 дней.

В другой работе для создания сенсора на  $\text{K}^+$  [75] использовали электрод сложной конструкции. Поверхность индикаторного электрода, представляющую собой пасту, содержащую Pd, Ag и AgCl, сформированную на керамической подложке, покрывали полимерной мембраной, состоящей из полиуретана, о-нитрофенилоктилового эфира и валиномицина. После приготовления полученный электрод кондиционировали в растворе  $10^{-2}\text{M}$  KCl в течение 24 часов. Электрод показал хорошие электрохимические



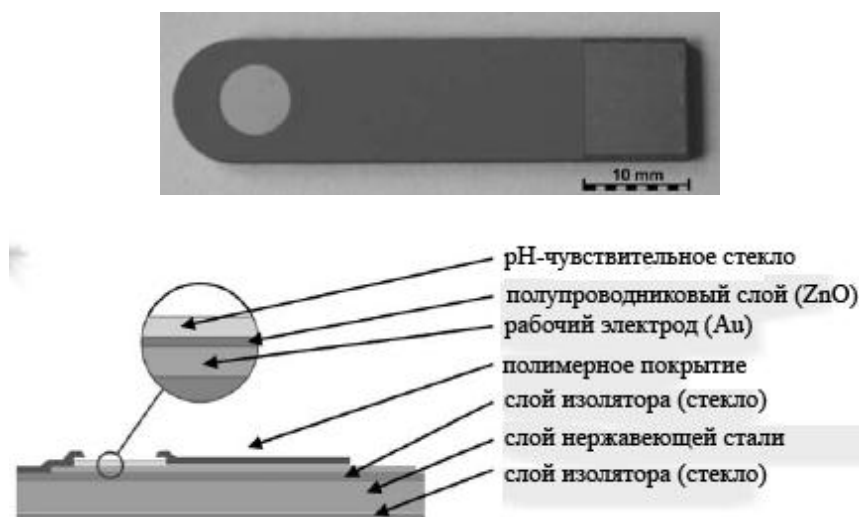
характеристики. Недосток, состоящий в значительном дрейфе потенциала, авторы нивелировали большим количеством измерений и статистической обработкой данных.

Иной вариант модифицирования поверхности печатного электрода представлен в работе [76]. Процесс изготовления электрода состоял из трех этапов: печать слоя серебра, затем наложение спрессованного порошка сульфида определяемого катиона и сверху защитный слой из полиэфирной пленки. В качестве модификатора поверхности датчиков авторы использовали  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Этот электрод обладал высокой селективностью, низким пределом обнаружения, хорошей воспроизводимостью, и по всем характеристикам не уступал традиционному ИСЭ на  $\text{Ag}^+$ . Электрод был применён для аргентометрического титрования и рекомендован для проточно-инжекционного анализа.



**Рис. 5.** Строение печатного сенсора из работы [76]

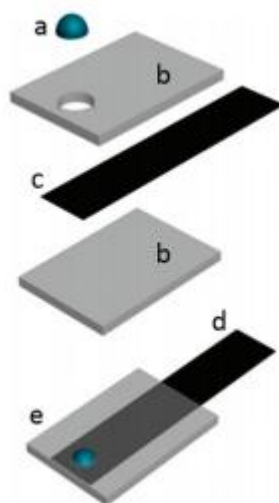
Одной из последних разработок является попытка создания миниатюрного стеклянного электрода [77] для определения рН. Для изготовления подобного датчика рабочую поверхность электрода (Au) покрывали полупроводниковым слоем ZnO толщиной 1 мкм и рН-чувствительным стеклом:



Разработанный электрод позволял проводить измерения в интервале рН 1–9, при этом наклон электродной функции был равен 59 мВ/дек. Эксплуатационный период электрода составил 40 дней.

В работе [78] разработан печатный электрод для определения хрома (VI). Поверхность датчика была модифицирована смесью графита, дифенилкарбазида и эпоксидной смолы. Время отклика сенсора составило менее 20 с, минимальная определяемая концентрация Cr (VI) –  $2,1 \cdot 10^{-7}$  М.

Предложен интересный подход по созданию миниатюрного сенсора на основе фильтровальной бумаги для определения  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$  [79]. Строение сенсора изображено на рисунке 6. Чернила, содержащие нанотрубки, наносили на полоску фильтровальной бумаги  $0,5 \times 2,0$  см, высохнув, она становилась основой электрода. В качестве ЭАК использовали: валиномицин (ионофор на  $K^+$ ), нонактин (ионофор на  $NH_4^+$ ), тридодециламин (ионофор на  $H^+$ ). Все сенсоры показали близкий к нернстовскому, хорошо воспроизводимый отклик к целевым катионам, однако после двух недель эксплуатации наблюдалось повышение предела обнаружения более чем на порядок и увеличение дрейфа потенциала.



**Рис. 6.** Строение потенциометрического сенсора на основе бумаги: а) ионочувствительная мембрана, б) пластиковое покрытие, с) проводящая бумага, содержащая углеродные нанотрубки, д) область токоотвода, е) общий вид сенсора.

Для решения задач фармакологии создан твердотельный сенсор на декстрометорфан – синтетический аналог морфина, использующийся в средствах для подавления кашля и при лечении некоторых хронических нейродегенеративных заболеваний [80]. Датчик предназначен для определения декстрометорфана в фармацевтических препаратах. В качестве активного компонента использовали декстраметорфана тетрафенилборат. Напечатанный планарный электрод с использованием углеродных чернил оставляли в растворе определяемого иона в течение 24 часов. Датчик обладал хорошими характеристиками, предел обнаружения составлял

$6 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , срок службы – более 8 месяцев. Показана возможность применения при потенциометрическом титровании и в проточно-инжекционном анализе.

В литературе также встречаются отдельные работы по описанию твердотельных миниатюрных электродов на анионы. Авторы работы [81] предложили печатный электрод для определения аскорбиновой кислоты, где в качестве ионочувствительных соединений использовали ряд ионофоров. Наилучший отклик к аскорбат-аниону проявляла ПВХ-мембрана, в качестве ЭАС использовали трифенилхлорид олова (IV). Время отклика электрода составило около 5 минут, наклон функции сверхтеоретический, предел обнаружения достаточно высок и был равен  $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .

На основе планарного электрода, модифицированного ионофором 1,2-(орто-[1-фенилтиоуреил])-бензилтиоэтаном, разработан датчик на гидрофосфат-анион [82]. На полимерную основу наносили композицию, состоящую из ПВХ, о-НФОЭ, графитового порошка и ЭАС. Важно отметить, что ИСЭ традиционной конструкции по электрохимическим характеристикам уступает предложенному твердотельному датчику. В частности, для твердотельного электрода наклон функции равен 32,8 мВ/дек, предел обнаружения  $4 \cdot 10^{-6} \text{M}$ . Потенциал ИСЭ зависел от pH, поэтому все потенциометрические измерения проводили при pH=7,2. Для датчика характерно малое время отклика, срок службы составил около 4 месяцев. Показано, что изготовленные электроды могут быть применены для потенциометрического титрования  $\text{HPO}_4^{2-}$  солями  $\text{Ba}^{2+}$ .

Предложен способ диагностики заболевания муковисцидоза (кистозного фиброза) путем определения содержания хлорида в человеческом поте [83]. Разработанный датчик состоит из катода и анода, для стимуляции выделения пота, электрода сравнения в виде покрытия Ag/AgCl и рабочего электрода, представляющего собой слой Ag/AgCl, покрытый ПВХ-пластифицированной мембраной с пилокарпином, электродноактивным компонентом на СГ. Для датчика характерна низкая селективность в присутствии других галогенидов таких, как бромид и иодид. Погрешность определения составляет около 8%.

В работе, выполненной в нашей лаборатории, на поверхность планарного печатного электрода наносили пластифицированные ПВХ-, ПММА-мембраны, содержащие различные ионные жидкости на основе аниона бис(трифлил)имида ( $\text{Tf}_2\text{N}$ ) и катионов додецилэтилдифенилфосфония и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия [84]. Оказалось, что полученные сенсоры проявляют чувствительность лишь к гидрофобным

ионам – катиону цетилпиридиния и аниону додецилсульфата, что обусловлено, вероятно, высокой липофильностью ионов, образующих данные ИЖ. Разработанные ИСЭ обладают близким к теоретическому наклоном электродной функции, высокой селективностью, низким пределом обнаружения.

В другой работе в качестве ЭАК твердотельных печатных ИСЭ изучали ИЖ гексафторфосфат 1-додецил-3-метилимидазолия  $\text{DDMImPF}_6$  и нитрат 1,3-дигексадецилимидазолия  $\text{DHDIImNO}_3$ , твердые при комнатной температуре [85]. Изучены электрохимические характеристики полученных ИСЭ в растворе KI: ИСЭ на основе  $\text{DHDIImNO}_3$  демонстрировал гипер-нернстовскую функцию, а сенсор, модифицированный  $\text{DDMImPF}_6$ , - плохо воспроизводимый отклик с наклоном  $-(20 \pm 10)$  мВ/дек. Поэтому для улучшения сигнала печатные электроды модифицировали композицией из трет-бутил-фталоцинанина иодида кобальта (III) ( $\text{Pc}^t\text{Co}^{\text{III}}\text{I}$ ), обеспечивающего селективное связывание иодид-иона, и одной из двух ИЖ. Лучший отклик к иодиду показал твердотельный датчик на основе композиции  $\text{DDMImPF}_6$  и  $\text{Pc}^t\text{Co}^{\text{III}}\text{I}$ : наклон электродной функции составил  $-(58,3 \pm 0,5)$  мВ/дек, предел обнаружения  $8 \cdot 10^{-6}$  М, область рН-функционирования 2,0-11,5. Для этого ИСЭ характерна высокая селективность к иодиду: его определение возможно в присутствии тысячекратных количеств перхлората и более чем стократных количеств салицилата и тиоцианата. Разработанные электроды использовали для прямого потенциометрического определения иодида в лекарственных препаратах.

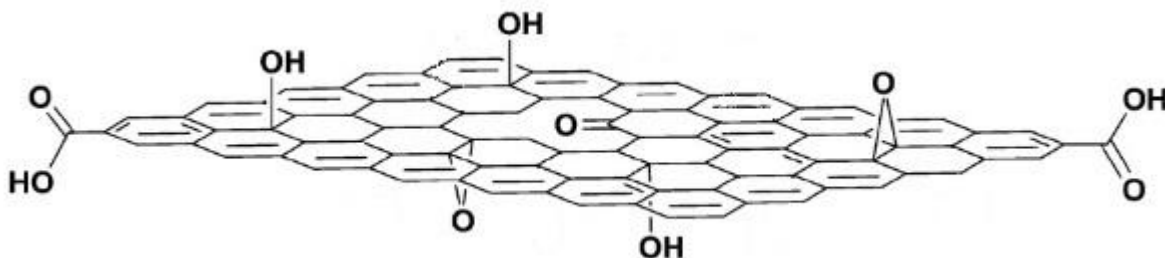
Как видно из анализа литературных данных, миниатюризация ИСЭ – область, открывающая большие возможности для развития ионометрии. Количество работ по данной тематике растет с каждым годом, предлагая различные варианты миниатюрных электродов. Представленные исследования показывают, что технология трафаретной печати является чрезвычайно перспективным подходом для разработки дешевых и надежных потенциометрических сенсоров.

### 1.2.3 Использование графена в конструкции твердотельных ИСЭ

Как было отмечено в предыдущем разделе, для улучшения стабильности работы твердотельного ИСЭ необходимо наличие в составе электрода преобразователя ионной проводимости в электронную. Перспективным материалом для этой задачи является графен. Этот материал представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем  $sp^2$ -гибридизованных атомов. Графен обладает высокой

подвижностью носителей заряда ( $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ), рекордными теплопроводностью ( $5 \cdot 10^3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ) и прочностью ( $E > 10^{12} \text{ Па}$ ) [86].

На сегодняшний день существует два способа синтеза графена, – это механический и химический методы. Здесь мы упомянем только химические методы, поскольку они более разнообразны по функциональности. С помощью окисления гидрофобный графит становится гидрофильным оксидом графита с большим числом гидроксильных и карбоксильных групп. Оксид графита можно диспергировать в воде или органическом растворителе с помощью ультразвука, при этом образуется коллоидный раствор оксида графена (ОГ). После дальнейшей обработки реакцией с восстановителем (гидразин, борат натрия и т.д.) или электрохимическим восстановлением получится восстановленный оксид графена (ВОГ), который обычно и называют графеном [87-90]. Отличие ВОГ от графена заключается в наличии у ВОГ некоторых остаточных невосстановленных карбоксильных и гидроксильных группировок. В литературе встречаются оба термина, но, как правило, во всех публикациях используется ВОГ, поскольку полное восстановление ОГ – весьма непростая задача. В дальнейшем, под терминами «графен» и «восстановленный оксид графена» мы будем понимать одно и то же.



Восстановленный оксид графена является перспективным материалом для электроаналитической химии ввиду его относительно высокой удельной электропроводности –  $2400 \text{ См}/\text{м}$ , электрокаталитической активности, гидрофобности, механической прочности ( $E > 10^8 \text{ Па}$ ) и химической устойчивости [90, 91]. Многообразие физико-химических свойств и относительно простой метод синтеза ВОГ из ОГ обуславливают его использование при создании электрохимических сенсоров и биосенсоров [92]. Многочисленны примеры использования ВОГ в вольтамперометрии в качестве модификатора поверхности стеклоуглеродного или графитового электродов при изучении электрокаталитической активности соединений, создании биосенсоров, иммуносенсоров [93-95]. Модифицирование графеном улучшает чувствительность

биосенсора к определяемому субстрату, позволяет детектировать без предварительного маркирования, а также без использования дополнительных медиаторов.

Благодаря высокой электропроводности и развитой удельной поверхности ВОГ может служить в качестве медиатора (трансдюсера) при переходе от ионной к электронной проводимости при создании твердотельных потенциометрических сенсоров.

В последние два года в литературе появились публикации, посвященные использованию графена и его производных для улучшения характеристик твердотельных ИСЭ [96-104]. Согласно литературным данным, благодаря повышению стабильности передачи сигнала улучшаются электрохимические характеристики ИСЭ: предел обнаружения, время отклика, воспроизводимость потенциала. В качестве токопроводящего материала в конструкции таких ИСЭ чаще всего используют стеклоуглеродный, угольно-пастовый или планарные печатные электроды.

Первые две работы по использованию графена в качестве медиатора, выполненные китайскими учеными, появились практически в одно время и посвящены созданию твердотельного ИСЭ на калий [96, 97]. В обоих случаях восстановление ОГ до ВОГ проводили с помощью гидразина, затем на поверхность стеклоуглеродного электрода наносили раствор ВОГ, и ионочувствительную мембрану, содержащую валиномицин. Предложенные ИСЭ показали стабильный отклик, отсутствие чувствительности к свету,  $O_2$  и  $CO_2$ . Тест на наличие водного слоя между графеном и мембраной дал отрицательный результат. В первой работе предложенный ИСЭ имел стабильные характеристики в течение 8 недель с момента изготовления, предел обнаружения составил  $8 \cdot 10^{-7} M$  [96]. В другой работе срок надежной работы сенсора составлял 3 недели, а предел обнаружения был выше более чем на порядок и составил  $3 \cdot 10^{-5} M$  [97]. Наличие таких противоречивых данных нам кажется несколько странным; возможно, различия в характеристиках ИСЭ связаны с процедурой их изготовления и различной степенью восстановления ВОГ.

Польские ученые сравнили свойства твердотельных ИСЭ на калий, где в качестве промежуточного слоя использовали графен, проводящие полимеры ПЭДОТ, допированный поли(4-стиренсульфонатом), и ПАНИ [98]. Сравнение электродов типа «покрытая проволока», содержащих графен или полимеры, не выявило существенных различий. Все электроды имели приблизительно одинаковые характеристики, низкий предел обнаружения  $\sim 10^{-7} M$ , устойчивый сигнал в течение трех недель эксплуатации.

Авторы продолжили работу с графеном, и в следующей работе изучили свойства миниатюрных сенсоров, в которых использовали производное графена, содержащее карбоксильные группировки (КГ-графен), и многослойные углеродные нанотрубки [99]. Материал КГ-графен получали добавлением к раствору ОГ 1,1-диметокси-*N,N*-диметилэтиламин при нагревании. В составе сенсора КГ-графен и нанотрубки выполняли две функции: токоотвода и медиатора. На полимерную подложку сначала наносили смесь ПВХ и КГ-графена (нанотрубок), на одну половину проводящего слоя наносили изолятор (политетрафторэтилен), а на другую – ПВХ мембрану, содержащую валиномицин.

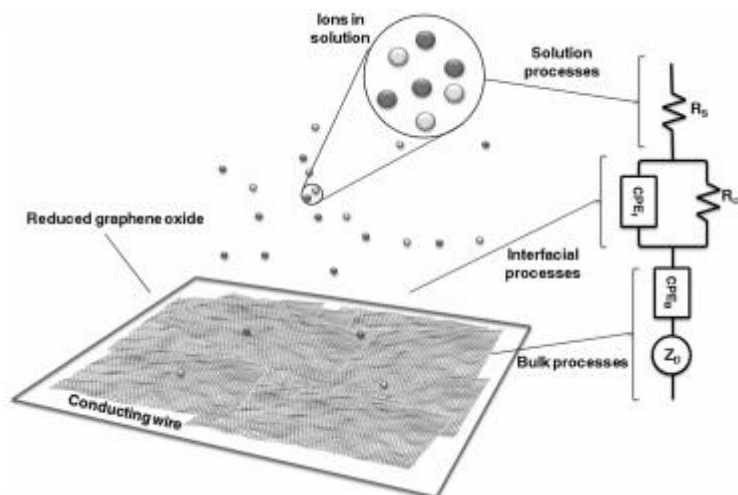


**Рис. 7.** Строение сенсора: А1 – слой КГ-графена (нанотрубок) с ПВХ, В – ионочувствительная мембрана, С – слой изолятора.

Данные спектроскопии электрохимического импеданса показали существенную разницу в сопротивлении полученных электродов. Авторы объяснили это разными свойствами используемых материалов: нанотрубки – высокопроводящий, гидрофобный материал, в то время как КГ-графен характеризуется низкой проводимостью и большей гидрофильностью. По-видимому, авторы получили плохо восстановленный оксид графена, проводимость которого существенно меньше проводимости чистого графена. В пользу данного предположения свидетельствует фото производного графена, где видны многочисленные разрывы и неровности на его поверхности, связанные с разрывами в гексагональной структуре. Таким образом, лучшие потенциометрические характеристики получены для ИСЭ с использованием углеродных нанотрубок по причинам, обозначенным выше.

В работе, выполненной в той же научной группе, предложен  $Zn^{2+}$ -селективный электрод, где мембрана состояла из производного графена с привитым лигандом 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом [100]. Полученный сенсор давал близкий к нернстовскому отклик с довольно высоким пределом обнаружения  $3 \cdot 10^{-5} M$ , однако показал хорошую селективность в присутствии катионов  $K^+$  и  $Na^+$  ( $\lg K^{pot}_{ij}$  равен -4,9 и -3,7, соответственно).

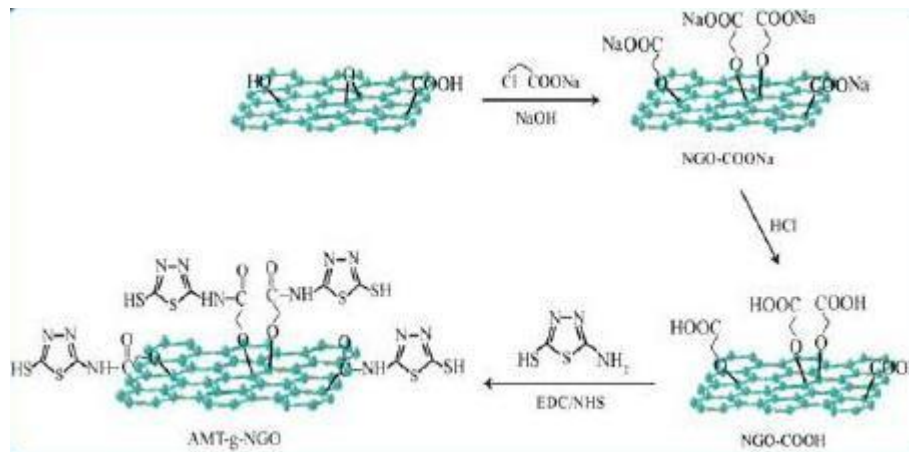
Хернандес и соавт. предложили твердотельный ИСЭ на  $\text{Ca}^{2+}$ , изготовленный с использованием пленки ВОГ различной толщины в качестве промежуточного слоя [101]. Восстановление ОГ проводили на поверхности стеклогуглеродного стержня, воздействуя парами гидразина, в результате были получены пленки ВОГ толщиной 1500, 125 и 5 нм. После этого наносили ионочувствительную мембрану на основе метилбутилакрилата, содержащую N,N,N',N'-тетрациклогексил-3-оксапентадиамид. Крутизна электродной функции составила 29,5 мВ/дек, предел обнаружения -  $6,3 \cdot 10^{-7} \text{M}$ .



Авторы проанализировали механизм передачи сигнала в мембране ИСЭ и сделали вывод, что в данном случае пленка ВОГ выступала в качестве ассиметричного конденсатора, где одна из его сторон сформирована ионами раствора (или ионселективной мембраны в случае ИСЭ), а другая –  $sp^2$  электронами графена. Для такого механизма переноса заряда предпочтительно, чтобы конденсатор имел высокую электрическую емкость. По экспериментальным данным емкость ВОГ увеличивалась вместе с толщиной пленки, поэтому в составе ИСЭ предпочтительнее использовать пленку ВОГ толщиной не менее 1500 нм.

Еще одно производное графена – графен с привитым 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиодиазолом (АМТ-g-NGO на схеме) – предложено в качестве одного из компонентов мембраны  $\text{Cu}^{2+}$ -селективного сенсора [102]. В составе электродноактивного соединения графен выступал как матрица-носитель, усиливающий плотность прививки производного тиазола.





Для рассматриваемого ИСЭ характерен близкий к нернстовскому наклон электродной функции 26,2 мВ/дек, небольшое время отклика (15 с); предел обнаружения составил  $4,0 \cdot 10^{-8}$  М.

При конструировании ИСЭ на лантан (III) в качестве токопроводящего слоя предложена композиция из графена и наночастиц оксида железа, обладающая помимо оптимальных электрических и магнитных свойств также высокой абсорбирующей способностью [103]. Разработанный электрод демонстрировал отклик, близкий к теоретическому, с наклоном электродной функции 17,8 мВ/дек. Для ИСЭ характерная высокая селективность, широкий диапазон pH (3,0-8,0), малое время отклика (10 с), низкий предел обнаружения  $2,8 \cdot 10^{-10}$  М. Авторы заявляют чрезвычайно низкий для ионометрии предел обнаружения, никак при этом, не поясняя, каким образом он обеспечен. Тем более, что речь идет об отклике ИСЭ на трехзарядный катион, когда чувствительность определения невелика. Время эксплуатации электрода составляет 2 месяца, после чего наблюдается снижение крутизны и повышение предела обнаружения.

Пинг и соавт. изготовили миниатюрный печатный ИСЭ на  $\text{Ca}^{2+}$ , где графен наносился методом электрохимического восстановления [104]. В качестве ионофора на кальций использовали N,N,N',N'-тетрациклогексил-3-оксапентадиамид, перед измерением ИСЭ кондиционировали в растворе  $10^{-4}$  М  $\text{CaCl}_2$  в течение 30 мин. Потенциал разработанного сенсора не зависел от интенсивности излучаемого света, наличия  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ ; проведенные тесты показали отсутствие водной пленки между графеном и ионочувствительной мембраной. Предел обнаружения ИСЭ составил  $1,6 \cdot 10^{-6}$  М, срок эксплуатации – 3 месяца.

Отметим, что почти все имеющиеся публикации по применению графена в конструкции ИСЭ посвящены созданию сенсоров на катионы металлов (калия, кальция, цинка, меди, лантана) с использованием соответствующих ионофоров. И лишь в одной

работе описан нитрат-селективный электрод, изготовленный с использованием графена [105]. В данном случае на стеклоуглеродный электрод наносили раствор ВОГ, а после его высыхания – ПВХ-мембрану, содержащую метилтридодециламмония нитрат. Разработанный ИСЭ длительное время проявляет стабильный отклик к нитрату, что свидетельствует об отсутствии водного слоя между мембраной и токоотводом. Однако предложенный ИСЭ обладает высоким пределом обнаружения  $3 \cdot 10^{-5} \text{М}$ , что ограничивает его использование при анализе многих реальных объектов.

Анализ литературных данных показывает, что графен и его производные являются перспективными материалами в качестве медиаторов для обеспечения плавного перехода от ионной к электронной проводимости. Использование графена действительно улучшает характеристики ИСЭ, активно участвуя в процессе переноса заряда. Однако почти все работы посвящены созданию ИСЭ на катионы, в то время как возможность применения графена для анион-селективных электродов практически не изучена. На наш взгляд, это направление в целом весьма перспективно, так как позволяет реализовывать новые, практически значимые подходы к конструированию твердотельных ИСЭ.

### 1.3 Применение ионселективных электродов для определения неорганических анионов

Ионселективные электроды являются одним из наиболее используемых химических сенсоров для решения современных аналитических задач благодаря их доступности, портативности, невысокой стоимости и возможности проведения анализа без длительной пробоподготовки. На сегодняшний день с помощью ИСЭ можно определять более ста различных ионов, при этом сенсоры проявляют отклик к аналиту в широком диапазоне концентраций, что характерно для весьма ограниченного круга аналитических методов. Можно отметить, что область ионометрии, связанная с определением неорганических катионов, развивается весьма бурно; в литературе можно встретить разнообразные варианты катионселективных потенциометрических сенсоров. Более медленное развитие разработки сенсоров на анионы может быть связано с рядом причин [106]:

- Анионы сравнительно больше катионов, поэтому для их связывания требуются рецепторы (в том числе и макроциклические) больших размеров. Так, радиус наименьшего аниона  $F^-$  составляет  $1,33 \text{ \AA}$ , в то время как такой же ионный радиус имеет катион  $K^+$ , считающийся среди катионов ионом средних размеров.
- Анионы имеют много различных форм, например, линейная у  $SCN^-$ , сферические у галогенидов, плоская тригональная  $NO_3^-$ , тетрагональная  $H_2PO_4^{2-}$ .
- Анионы сильнее гидратированы, чем катионы такого же размера, поэтому переход в органическую фазу, как правило, проходит тяжелее.
- Некоторые анионы существуют в узком интервале pH, например,  $H_2PO_4^{2-}$  и  $CO_3^{2-}$  в кислой и щелочной среде, соответственно.

Вместе с тем, в последние десятилетия в литературе описано несколько типов анионселективных сенсоров. Далее мы рассмотрим ИСЭ на основные неорганические анионы.

В настоящее время определение галогенид-ионов является важной аналитической задачей, решение которой необходимо при анализе различных объектов. Это биологические образцы и ткани, растения, пищевые продукты, воды, фармпрепараты.

Выбор того или иного аналитического метода зависит от комплекса поставленных перед исследователем задач. На наш взгляд, оптимальным методом определения галогенид-ионов в водных растворах является потенциометрия с использованием ИСЭ.

Этот метод позволяет проводить определение экспрессно и без использования сложного, дорогостоящего оборудования, и в то же время с достаточной точностью, воспроизводимостью и селективностью. Остановимся более детально на некоторых предложенных к настоящему времени ИСЭ, чувствительных к галогенидам.

В литературе описаны различные варианты ИСЭ на галогениды. Можно выделить два основных типа мембран: твердые и жидкостные (пластифицированные).

Классическим методом определения галогенид-ионов является потенциометрия с использованием ИСЭ на основе галогенидов серебра гомогенного (изготовлен из монокристалла) или гетерогенного вида (изготовлен из осадка галогенида серебра, прессованного или распределенного в инертной матрице) [107]. Эти электроды в целом неплохо себя зарекомендовали, но имеют два недостатка:

- 1) влияние нестехиометрических дефектов на поведение мембраны;
- 2) влияние природы внутреннего контакта на свойства твердофазных электродов с твердым токоотводом.

Для улучшения свойств подобных ИСЭ мембраны изготавливают из смеси галогенида серебра и сульфида серебра [62].

В современной лаборатории важным фактором при выборе метода определения является стоимость и доступность оборудования, поэтому изучение этого вопроса имеет большое значение. Коммерчески доступны различные ИСЭ на галогенид-ионы. Рассмотрим имеющиеся на сегодняшний день варианты на примере ИСЭ для определения бромида (табл. 1).

Одним из лучших электродов на бромид-ион считается электрод марки «Orion» и на основе прессованной таблетки из смеси  $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$  [108]. Наклон электродной функции электрода сильно зависит от температуры. Также среди недостатков можно отметить, что определению мешают следующие ионы: иодид, цианид, сульфид, сульфит, тиосульфат и все серосодержащие органические анионы. Также в анализируемых растворах должны отсутствовать катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , т.к. их наличие отравляет мембрану (происходит образование малорастворимых соединений). Электрод дорог, его цена составляет порядка 1000 долларов США.

Другими известными коммерческими электродами на бромид-ион являются датчики фирм «Cole Parmer» и «NICO 2000» [109, 110]. В обоих случаях поликристаллическая мембрана состоит из смеси  $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ , для них характерны те же

характеристики, что и для электрода Orion. Цена этих ИСЭ несколько ниже вследствие использования более дешевого корпуса.

На российском рынке весьма распространен электрод ЭЛИС-131 Вг с кристаллической мембраной фирмы «Измерительная техника» [111]. Цена его около двух тысяч рублей. К сожалению, производители не предоставили информацию о мембране ИСЭ, указав только, что она является кристаллической. Предложенный электрод уступает по всем характеристикам вышеописанным ИСЭ.

**Таблица 1.** Сравнение характеристик коммерчески доступных ИСЭ для определения бромидов

Фирма	Цена, руб.	Состав мембраны	Диапазон концентраций, М	Диапазон температур, °С	Диапазон рН	Мешают определению	Ссылка
Orion	~50000	AgBr/Ag <sub>2</sub> S	1 – 5·10 <sup>-7</sup>	0-80	2-14	S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	[108]
Cole Parmer	~18000	AgBr/Ag <sub>2</sub> S	0,1 – 1·10 <sup>-7</sup>	0-80	2-14	S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	[109]
NICO 2000	~8000	AgBr/Ag <sub>2</sub> S	0,1 – 5·10 <sup>-6</sup>	0-80	1-12	CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>	[110]
Измерительная техника	~2000	AgBr крист.	0,1 – 1·10 <sup>-5</sup>	5-50	1-12	Информация не указана	[111]

Таким образом, на сегодняшний день существуют различные коммерчески доступные варианты ИСЭ с кристаллической мембраной для определения бромидов. К сожалению, даже использование самого дорогостоящего ИСЭ не может улучшить селективность и устранить влияние мешающих ионов на определение бромидов. В связи с чем, активно ведутся разработки по изготовлению высокоселективных ИСЭ с пластифицированной мембраной.

Как известно, для электродов с пластифицированной мембраной на основе анионообменников ряд селективности следует в соответствии с рядом липофильности анионов Гофмейстера [112]:



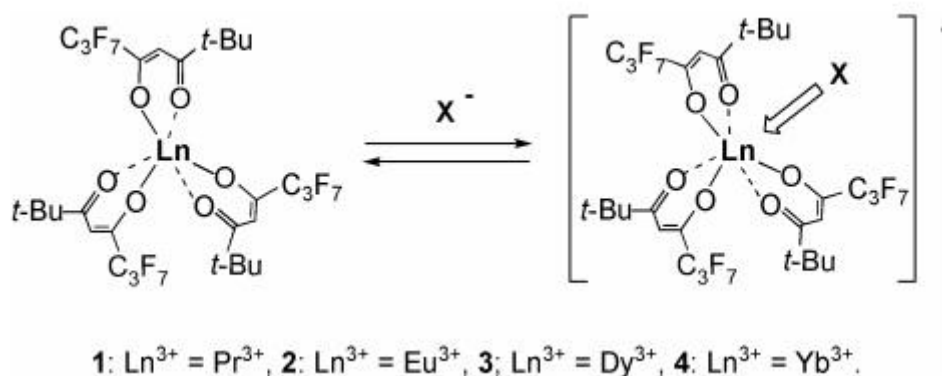
Главный принцип этого ряда заключается в том, что чем более гидрофобен анион, тем легче он экстрагируется в мембрану. Представленная последовательность показывает, что сенсоры с мембранами на основе анионообменников могут селективно определять только наиболее липофильные анионы. Поскольку галогенид-ионы являются

довольно гидрофильными, то в основе современных работ по созданию галогенид-селективных электродов лежит получение ИСЭ с анти-Гофмейстерской селективностью. Стоит задача повышения селективности определения галогенидов в присутствии таких гидрофобных анионов, как тиоцианат, салицилат, перхлорат. Чаще всего для этой цели используют различные органические и металлоорганические соединения, а также комплексы металлов, в которых формирование потенциометрического отклика основано на координации аниона в качестве аксиального лиганда к центральному атому металла в молекуле ионофора.

Предложены хлорид-селективные электроды с ПВХ-мембраной, где использованы различные ионофоры, такие как металлокомплексные рецепторы [113, 114] и другие органические соединения [115, 116] (*Приложение 1*, табл. 1).

Группа иранских исследователей использовала в качестве ЭАС хлорид-селективного электрода комплекс рутения (III) с основанием Шиффа [113]. Мембранная композиция состояла из ЭАС, катионной добавки гексадецилтриметиламмония бромида, пластификатора ацетофенона и ПВХ. Электрод показал нернстовский отклик, определению хлорида не мешают иодид, бромид и другие неорганические анионы ( $\lg K_{Cl,I} = -3,0$ ,  $\lg K_{Cl,Br} = -3,6$ ), что обусловлено наличием специфических взаимодействий между комплексом Ru (III) и анионом хлорида.

Комплексы трис( $\beta$ -дикетонатов) с лантанидами изучены в роли рецепторов на анионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ . Показано, что наиболее прочные комплексы образованы с анионом хлорида, что обусловлено природой центрального атома. Приготовленные сенсоры на основе трис( $\beta$ -дикетонатов) лантанидов демонстрировали близкий к нернстовскому отклик к хлорид-иону и показали высокую селективность в присутствии перхлората и иодида ( $\lg K_{Cl,I} = -2,71$ ,  $\lg K_{Cl,ClO_4} = -2,94$ ) [114].



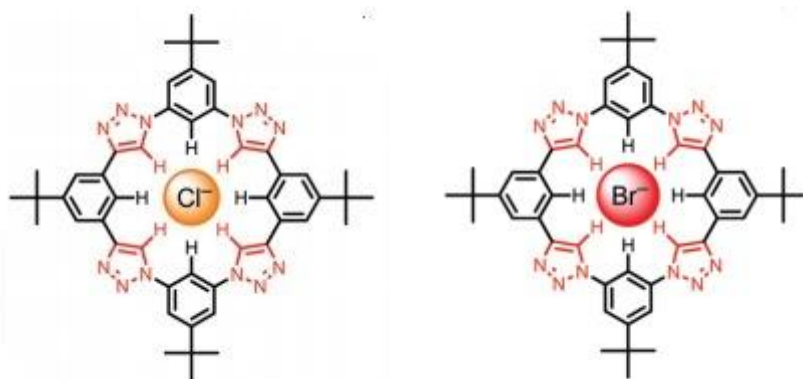
Кондо и соавт. синтезировали несколько производных 2,2-бинафталина с привитыми карбамидными группами [115]. Среди изученных ионофоров 8,8-ди(трет-

бутиламинокарбониламино)-2,2-бинафталин в составе жидкостного ИСЭ показал лучшую селективность к хлориду, однако гидрофобные неорганические анионы оказывали влияние на работу датчика.

Твердотельный ИСЭ на основе полипиррола (ПП), допированного хлорид-ионом, предложен в качестве хлорид-селективного электрода [116]. Полипиррол, порошок графита и эпоксидная смола были смешаны в различных соотношениях. Оптимальным соотношением ПП:графит оказалось 1:1, при нем наблюдался близкий к нернстовскому наклон электродной функции с хорошей воспроизводимостью. Селективность ИСЭ отличалась от ряда Гофмейстера, даже гидрофобные анионы не мешали определению хлорида, что авторы объясняли наличием в составе мембраны эпоксидной смолы, проявляющей отклик к хлорид-иону.

В литературе описано всего несколько вариантов жидкостных ИСЭ на бромид, в качестве ЭАС использовались макроциклические агенты [117] и металлокомплексные соединения [118-120] (*Приложение 1*, табл. 2).

Захран и соавт. предложили использовать 1,2,3-триазолофаны в качестве электродноактивных соединений жидкостных ИСЭ на галогенид-ионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) [117]. Всего было изготовлено несколько мембран с различным содержанием компонентов, в состав которых входили: 1,2,3-триазолофан, тридодecilметиламмония хлорид, ПВХ и пластификатор. Внутри триазолофанов есть специальная полость, по размеру соответствующая размерам сферических анионов хлорида и бромида. Взаимодействие с галогенидами основано на образовании водородных связей между восемью атомами водорода C-H полости и анионом.

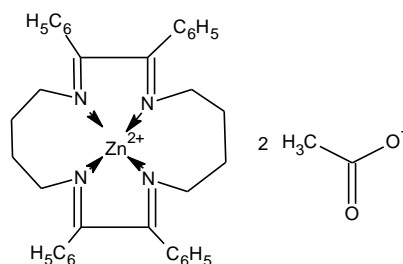


Потенциал электродов зависел от pH, поэтому для работы с ними использовали буферы, поддерживающие pH в интервале 5-7, такие как HEPES или фосфатный буфер. К сожалению, селективность разработанного электрода оказалась недостаточной, определению бромида мешали перхлорат и иодид.

В работе, выполненной группой иранских ученых, разработан жидкостной мембранный электрод, где в качестве ЭАС использовался комплекс ртути с бис(4-гидроксифенил)1,4-диаза-1,3-бутадиеном [118]. Электрод показал хорошо воспроизводимый нернстовский отклик и высокую селективность, такие анионы, как иодид, тиоцианат, салицилат не влияли на определение бромид-ионов. Нарушение Гофмейстерской зависимости, по-видимому, объясняется наличием специфических взаимодействий между металлом и бромидом.

Позднее теми же авторами был предложен другой жидкостной ИСЭ на бромид, с использованием комплекса железа (III) с саленном [119], в состав мембраны также вводили добавку гексадецилтриметиламмония бромид. Коэффициенты селективности даже в присутствии гидрофобных анионов имели значения не больше  $n \cdot 10^{-3}$ . Время стабильного функционирования ИСЭ составило около 9 недель, после чего наблюдалось постепенное ухудшение характеристик.

В другой работе был разработан жидкостной ИСЭ на бромид на основе комплекса 2,3,10,11-тетрафенил-1,4,9,12-тетраазациклогексадека-1,3,9,11-тетраен цинка (II) [120].



Предложенный ИСЭ проявил высокую селективность по отношению к бромид-иону. Определению бромиды не мешало большинство неорганических анионов, в том и числе иодид, тиоцианат и сульфид.

В литературе описано довольно много ИСЭ для определения иодида, большинство из них посвящено разработке ИСЭ с ПВХ-мембраной, где в качестве активных компонентов используют металлокомплексные соединения, обеспечивающие селективное связывание иодида (*Приложение 1*, табл. 3).

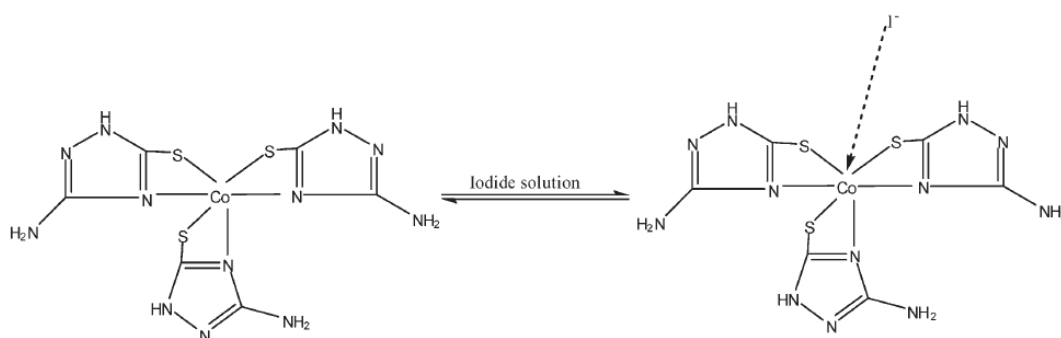
Гаеди и соавт. предложили мембраны на основе бис(N(2-метил-фенил) 4-нитро-фиобензамидата) ртути(II) и бис(N-фенил) 3,5-динитро-фиобензамидата ртути(II) в качестве ЭАС для иодид-селективных электродов [121]. На графитовый стержень наносилась мембранная композиция, состоявшая из комплекса ртути (II), добавки метилтриоктиламмония хлорида, пластификатора и ПВХ. Срок службы электродов



составил около двух месяцев. Они были успешно применены для прямого потенциометрического определения иодида в сточной и питьевой воде.

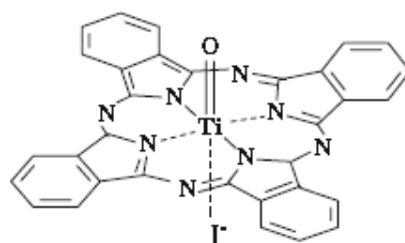
Часто в качестве ионофоров, позволяющих добиться высокой селективности к иодиду, используют основания Шиффа. Иранские ученые исследовали два хелатных соединения кадмия: N,N-бис(салицилиден)-1,4-диаминбутан (Cd-S<sub>1</sub>) и N,N-бис(салицилиден)-3,4-диаминтолуол (Cd-S<sub>2</sub>) в составе ПВХ-мембраны электрохимического датчика на иодид-ион [122]. Лучшим оказался сенсор на основе комплекса Cd-S<sub>2</sub>, он показал высокую селективность к иодид-иону в присутствии гидрофобных анионов. Срок службы электрода составил около 3 месяцев, после чего мембрана набухла, и происходило быстрое вымывание ЭАК.

В другой работе исследовали 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол кобальта(II) качестве электродноактивного соединения при создании мембранного электрода, обладающего высоким сродством к иодиду [123]. Для сенсора характерна высокая анти-Гофмейстерская селективность:  $\lg K_{I,ClO_4} = -2,72$ ,  $\lg K_{I,SCN} = -2,28$ .



**Рис. 8.** Формирование отклика к иодиду в работе [123]

Предложен ИСЭ на основе фталоцианина титана (IV) для определения иодид-иона [124]. Электрод показал высокую анти-Гофмейстерскую селективность к иодиду в присутствии перхлората и тиоцианата:  $\lg K_{I,ClO_4} = -2,72$ ,  $\lg K_{I,SCN} = -1,56$ .



В литературе встречаются единичные работы по разработке твердотельных ИСЭ на иодид-ион. Так, предложен твердотельный электрод, полученный в результате нанесения тонкой плёнки оксида олова на поверхность серебряной проволоки при нагревании [125]. Изготовленный ИСЭ позволил определять иодид в широком

диапазоне концентраций, и обладал хорошей селективностью. К сожалению, крутизна электродной функции сильно зависела от pH, колеблясь в интервале от  $-57,1$  мВ/дек до  $-64,8$  мВ/дек.

При разработке тиоцианат-селективного электрода в качестве ЭАС используются порфирины, фталоцианины и другие комплексы металлов, макроциклы и другие органические соединения. Здесь мы приведем наиболее значимые публикации последних лет (*Приложение 1*, табл. 4).

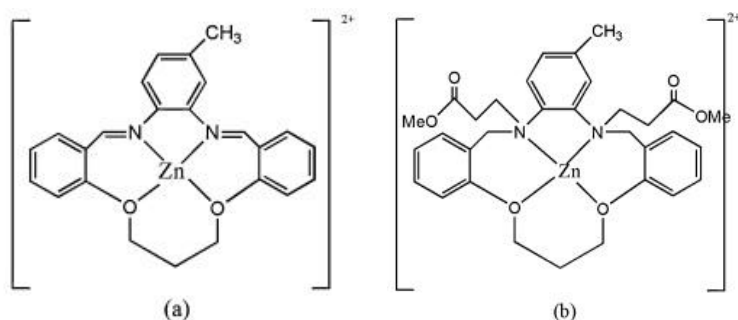
Амини и соавт. одни из первых использовали фталоцианины Ni(II) и Fe(III) в составе пластифицированной мембраны SCN-селективного электрода [126]. Лучшие характеристики были получены для мембраны, содержащей NiPc. Лучшая селективность наблюдалась для ИСЭ, содержащего FePcCl и добавку тетрафенилбората натрия, в то время как добавка анионообменника в состав ИСЭ, содержащего NiPc, ухудшала его селективность. Например, значения  $\lg K_{\text{SCN}, \text{ClO}_4}$  составили для мембраны на основе NiPc  $-0,44$ , на основе FePcCl  $-1,2$ . Такие различия в селективности авторы объяснили разными механизмами взаимодействия с целевым ионом. В составе мембраны комплекс NiPc выступает как нейтральный переносчик, т.е. происходит присоединение аниона как дополнительного лиганда, при этом комплекс заряжается отрицательно. А FePcCl работает как заряженный носитель, в котором целевой анион присоединяется к центральному атому в результате замещения аксиальных анионов. По нашему мнению при взаимодействии комплекса FePcCl с  $\text{SCN}^-$  помимо механизма заряженного переносчика возможен и механизм лигандного обмена.

Использование сложного комплекса дипорфирина марганца позволило создать высокоселективный ИСЭ на тиоцианат ( $\lg K_{\text{SCN}, \text{ClO}_4^-} = -3,7$ ,  $\lg K_{\text{SCN}^-, \text{I}^-} = -2,64$ ) [127]. Сенсор был успешно применен для определения тиоцианата в биологических образцах.

Предложен ряд комплексов Cu (II), которые при взаимодействии с тиоцианат-ионом выступали в роли нейтрального переносчика [128-130]. Все сенсоры демонстрировали нернстовский отклик в широком интервале концентраций, предел обнаружения составил порядка  $n \cdot 10^{-7}$  М. Для сенсоров характерны некоторые недостатки: потенциал ИСЭ на основе биядерных комплексов замещенного амина и Cu(II) зависит от pH раствора и от наличия анионов перхлората и салицилата [128, 129]. Лучшая селективность к тиоцианату наблюдалась для сенсора на основе комплекса меди

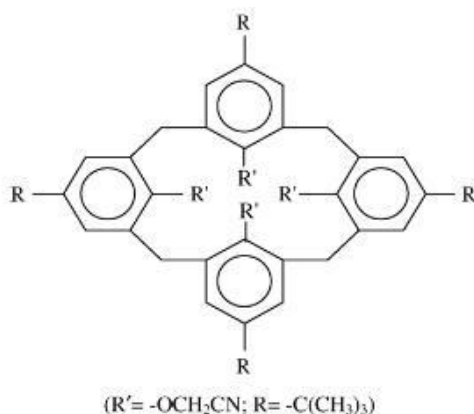
и замещенного диэтиламинофенола [130]:  $\lg K_{\text{SCN},\text{ClO}_4} = -2,2$ ,  $\lg K_{\text{SCN},\text{Sal}} = -3,5$ ,  $\lg K_{\text{SCN},\text{I}} = -2,7$ .

В одной из работ проведено сравнение характеристик твердотельного и жидкостного тиоцианат-СЭ на основе макроциклических комплексов Zn(II) [131].



Лучшими характеристиками обладал твердотельный ИСЭ на основе комплекса (b). Для него характерен нернстовский отклик с хорошей воспроизводимостью и высокой селективностью в присутствии гидрофобных анионов:  $\lg K_{\text{SCN},\text{ClO}_4} = -2,48$ ,  $\lg K_{\text{SCN},\text{Sal}} = -2,05$ ,  $\lg K_{\text{SCN},\text{I}} = -2,4$ . Разработанный сенсор был применен для определения тиоцианата в водах и биологических образцах.

Производное каликс[4]арена использовано в качестве компонента мембраны тиоцианат-селективного жидкостного электрода [132]. Поскольку к SCN-аниону чувствительна только катионная форма макроцикла, измерения проводили в кислой среде при pH 2-2,2. Недостатком является невысокая селективность; определению тиоцианата мешают иодид и перхлорат ионы.



Испанские исследователи в качестве альтернативы металлокомплексам предложили использовать линейные полиамины в качестве ЭАС жидкостных ИСЭ для определения тиоцианата [133]. Электродные характеристики сенсора оказались вполне удовлетворительны. Однако следует контролировать кислотность исследуемого раствора; рабочий диапазон pH 4-8. Ряд селективности в целом соответствовал ряду Гофмейстера.

Подробные характеристики описанных выше ИСЭ приведены в *приложении 1*.

Таким образом, к настоящему времени существует много различных вариантов ИСЭ на неорганические анионы. Описанные ИСЭ, несомненно, обладают рядом достоинств, но зачастую требуют дорогостоящих и сложно синтезируемых ионофоров, ряда дополнительных компонентов в мембранных композициях, длительного приготовления. В случае описанных твердотельных ИСЭ, как правило, необходимо устранение влияния мешающих компонентов. Поэтому создание простых, дешевых и надежных сенсоров, обладающих низким пределом обнаружения, высокой селективностью и хорошей воспроизводимостью для определения неорганических анионов остаётся актуальной задачей.

## 1.4 Мультисенсорные системы на основе ИСЭ

Как известно, одним из важных условий применения ИСЭ, является их высокая селективность к целевому иону. Однако большинство электродов недостаточно селективны, чтобы использовать их для определения отдельных ионов в многокомпонентной смеси. Существует и другой вариант применения ИСЭ: для создания потенциометрической мультисенсорной системы. Сенсоры в составе такой системы, как правило, должны обладать перекрёстной чувствительностью [134] (чувствительностью к нескольким компонентам анализируемого раствора одновременно), постоянным и воспроизводимым в течение длительного времени сигналом. Аналитическое устройство, включающее в себя такую систему и многомерный метод обработки данных, получаемых от набора сенсоров в ходе анализа, называют мультисенсорной системой.

Правильно выбранные электроды дают сложный отклик, где сосредоточена информация о различных компонентах раствора. Выбор адекватного метода обработки данных, полученных от мультисенсорной системы, позволяет получить данные, необходимые исследователю в соответствии с поставленной аналитической задачей. Для извлечения этой информации применяются различные методы статистической обработки, к ним относятся методы многомерной обработки данных и распознавания образов [135]. Можно выделить три области применения обработки данных:

- изучение структуры данных и распознавание,
- классификация объектов,
- количественный анализ.

Для распознавания данных чаще всего применяют методы анализа по главным компонентам (МГК), некоторые типы искусственных нейронных сетей (ИНС). Для классификации используются многомерные регрессии, линейный дискриминантный анализ. Количественный анализ, необходимый для определения концентраций компонентов смеси, осуществляют с помощью регрессии по наименьшим квадратам (МНК) или главным компонентам. На наиболее часто используемых методах обработки данных остановимся подробнее.

Искусственные нейронные сети представляют собой систему соединённых и взаимодействующих между собой простых процессоров – нейронов. Каждый нейрон имеет дело только с сигналами двух видов, которые получает сам, и которые

периодически передает другим нейронам. В составе такой сети с управляемым взаимодействием, подобные локально простые процессоры вместе способны выполнять довольно сложные задачи. Главная особенность ИНС заключается в их способности подходить к обработке информации как к процессу распознавания и классификации образов произвольной и сложной структуры при помощи алгоритмов, находимых самими нейронными сетями по его описанию, содержащемуся в отдельных примерах. Процесс поиска называется обучением системы. Обученная таким образом программа способна аппроксимировать произвольную функцию многих переменных. В частности, ИНС позволяют классифицировать образ и определять внутреннюю структуру данных.

Преимуществом ИНС является то, что правильно обученная система способна распознавать промахи, а также правильно анализировать искажённые данные. Однако для ИНС характерно сложное программное обеспечение и большая вычислительная нагрузка. Кроме того, работа ИНС зависит от качества обучения системы: только правильно обученная система способна давать правильные результаты. Любое малое изменение входных данных приводит к изменениям во всей системе. К тому же, невозможно извлечь из ИНС полученную закономерность, следовательно, нельзя проанализировать сложную систему на наличие ошибок. Более того, в пределах диапазона данных, на котором обучалась система, может происходить переобучение, когда система отлично работает для примеров из обучающей выборки, но плохо описывает примеры, не встречавшиеся при обучении. Часто ИНС непредсказуемы вне диапазона данных, в котором происходило обучение системы, поэтому зачастую для каждой новой аналитической задачи необходимо заново проводить обучение.

Метод главных компонент (МГК) с помощью ортогональных преобразований переводит матрицу данных, полученную от сенсоров, в матрицу меньшей размерности [136]. Отклик электрода — случайная величина, обладающая математическим ожиданием и дисперсией. Главными компонентами называются новые случайные величины, полученные линейной комбинацией старых и являющиеся, в отличие от исходных данных, некоррелированными между собой. Главные компоненты представляют собой базис ортогональной системы координат. Первую компоненту выбирают так, чтобы по направлению этого вектора дисперсия исходных векторов была максимальна. Вторая компонента соответствует направлению, в котором дисперсия исходных данных максимальна при условии ортогональности первой и второй компонент. Аналогично определяются остальные векторы базиса. Основная

изменчивость векторов исходного набора представлена несколькими первыми компонентами. В связи с этим появляется возможность, отбросив оставшиеся (менее существенные) компоненты, перейти к пространству меньшей размерности.

Метод главных компонент — простой метод извлечения необходимой информации из исходных данных, обладающих скрытой структурой. МГК является методом распознавания образов, способным классифицировать объекты на основании их сходств и различий. Однако исходные случайные величины могут обладать различной дисперсией, вследствие чего в первой компоненте величины с большей дисперсией будут преобладать. Поэтому требуется стандартизация данных таким образом, чтобы математическое ожидание было равно нулю, а несмещённая оценка дисперсии — единице.

Метод наименьших квадратов (МНК) заключается в поиске минимума функционала, определяемого суммой квадратов отклонений экспериментально полученных значений от некоторой теоретической зависимости. Отсюда вытекает основное достоинство МНК — построение теоретической модели ведётся таким образом, что погрешность описания реальной системы минимальна. Однако система чувствительна к наличию промахов, адекватность теоретической модели может быть обеспечена только при большом объёме достоверных экспериментальных данных и их соответствии нормальному распределению.

К преимуществам МНК относятся простота реализации и однозначность (в отличие от ИНС) используемого алгоритма — для каждой системы можно получить функциональную зависимость, связывающую параметры системы и получаемые на выходе аналитические сигналы, в силу этого становится возможным выявление ошибок на любом этапе расчёта. Кроме того, МНК является статистическим методом, чётко обоснованным с вероятностной точки зрения.

При разработке мультисенсорной системы важной задачей является правильный подбор электродов. Разработан эмпирический метод оценки перекрёстной чувствительности (неселективности) сенсоров [134]. Так, неселективность электрода характеризуется тремя параметрами:

- средним наклоном электродной функции  $S$ ,
- фактором воспроизводимости  $K$ ,
- фактором неселективности  $F$ .

Согласно эмпирическому методу оценки перекрёстной чувствительности, чем больше значения параметров  $|S|$ ,  $F$  и  $K$ , тем больше перекрёстная чувствительность сенсора.

Впервые мультисенсорная система на основе потенциометрических сенсоров для анализа жидких сред была предложена Отто и Томасом в 1985 году [137]. Возможность определения активностей ионов с использованием неспецифичных ИСЭ была показана на примере ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  с концентрациями, близкими к их содержанию в биологических жидкостях (моче, цитоплазме клетки, плазме крови). В качестве сенсора на  $\text{Na}^+$  использовали стеклянный электрод, в качестве ЭАК на  $\text{K}^+$  использовали валиномицин, на  $\text{Ca}^{2+}$  - бис-4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенилфосфат (DDMBPP) с ди-*n*-октилфенилфосфоновой кислотой (DOPP), в случае  $\text{Mg}^{2+}$  ЭАК представляет собой DDMBPP в деканоле или смеси деканола и DOPP в соотношении 1:1.

К тому времени, как Отто и Томас предложили свою систему, термин “мультисенсорные системы” использовали для масс-спектрометрических систем. Из-за неточной терминологии возникала путаница, какая именно система имеется в виду. Позже, для обозначения потенциометрических мультисенсорных систем для анализа водных сред был введён термин «электронный язык», построенный по аналогии с термином «электронный нос». Электронный нос — система для анализа смеси газов, состоящая из массива потенциометрических сенсоров, в основу которой положены биологические принципы восприятия запахов млекопитающими. Низкие пределы обнаружения биологических сенсорных систем обусловили интерес к созданию искусственных сенсорных систем, построенных на тех же принципах.

В России одной из основных групп, занимающейся разработкой таких систем, является коллектив лаборатории химических сенсоров СПбГУ, работающий под руководством Ю.Г. Власова и А.В.Легина. Совместно с лабораторией Университета Рима «Тор Vergata» они разработали концепцию метода анализа водных растворов с помощью мультисенсорных систем и назвали электронным языком. Власов и соавторы предложили вариант мультисенсорной системы с использованием халькогенидных стёкол [134]. Показана возможность использования ИСЭ на основе халькогенидных стёкол для количественного определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в природных водах [138]. Использован массив из 13 ПВХ-сенсоров и 12 твердотельных сенсоров на основе халькогенидных стекол. Обработку данных проводили с помощью метода ИНС с обратным распространением ошибки. Измерения



проводили в модельных растворах, содержащих все вышеперечисленные ионы в диапазоне концентраций, характерных для подземных вод. Средняя относительная погрешность при определении перечисленных выше компонентов была получена при использовании всех 25 сенсоров в массиве и составляла от 1 до 6%.

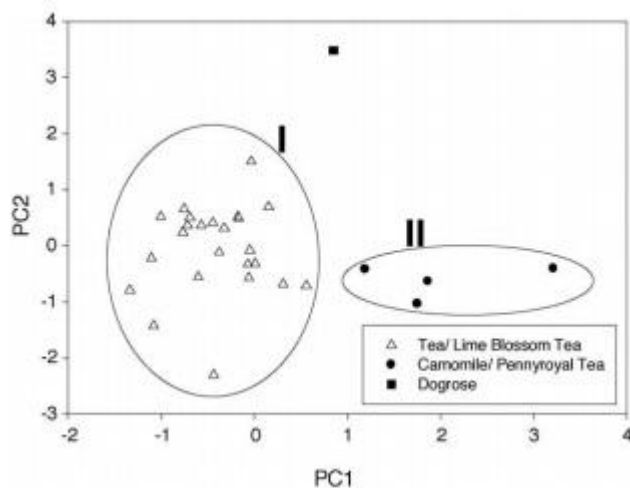
Из последних работ научной группы стоит отметить применение сенсоров для качественной оценки воды на токсичность и их сравнение с биологическим тестом с использованием микроорганизмов (дафния магна, хлорелла обыкновенная) [139]. Критерием токсичности служило наличие в воде тяжелых металлов, органических (например, ПАВ) и других загрязнителей. Обработку данных производили с помощью регрессионного анализа. В состав мультисенсорной системы входили 23 ИСЭ: пять электродов на основе традиционных анионообменников, одиннадцать катион-селективных электродов на основе сложных амидов пиколиновой кислоты и производных ди- и фосфиноксидов, шесть на основе халькогенидных стекол и стеклянный электрод для измерения pH. Результаты измерений в реальных образцах, полученные от электронного языка, сравнили с данными биологического анализа с использованием микроорганизмов. Показано, что мультисенсорная система способна определить, токсичен ли образец воды с погрешностью 15-26%.

Научная группа СГУ под руководством Кулапиной Е.Г. также активно занимается разработкой потенциометрических мультисенсорных систем для определения различных ПАВ и солей алкиламмония. В одной из последних публикаций авторы предложили массив жидкостных ИСЭ на основе додецилсульфатов тетраалкиламмония и комплексов Ag (I) с ампициллином, оксациллином и цефазолином для количественного определения антибиотиков в трехкомпонентных модельных смесях [140]. Мультисенсорная система состояла из 6 электродов, обработку данных проводили с помощью ИНС с обратным распространением ошибки. Относительная погрешность измерений составила 4-6%.

Помимо количественного определения мультисенсорные системы успешно применяются для классификации и распознавания объектов по качественным признакам. Сведения о первой коммерчески доступной мультисенсорной системе принадлежат Токо. Система представляла собой массив сенсоров с липидными ПВХ-мембранами на основе диоктил гидрофосфата и триоктилметиламмония хлорида [141]. Такая мембрана способна различать пять вкусов [142], за каждый вкус отвечали определенные вещества: HCl (кислый), NaCl (солёный), хинин (горький), сахароза

(сладкий) и глутамат натрия (умами – “вкусность”). Погрешность определения каждого из компонентов не превышала 3 %, поэтому её применяли для распознавания объектов сложного состава. Например, оказалось возможным определение сортовой принадлежности минеральных вод, пива, кофе, чая, молока [142].

С помощью систем неспецифичных твердотельных электродов классифицировали чай, коммерческую минеральную воду, апельсиновые соки [143].



**Рис. 9.** Классификация образцов чая, выполненная с помощью МГК,  $\Delta$  чай/чай из липового цвета;  $\bullet$  ромашковый/мятный чай;  $\blacksquare$  настой из шиповника [143].

Массив сенсоров состоял из 9 твердотельных электродов на основе ионофоров на  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . На первом этапе систему применили для классификации искусственных смесей с известными концентрациями компонентов. Затем проводили классификацию образцов жидкостей с помощью метода главных компонент. Исследовано 13 образцов разных сортов чая. Авторам удалось добиться общей классификации по наличию в составе каких-либо трав (мята, ромашка, липа), но оказалось невозможно различить конкретные сорта чая. По нашему мнению, это произошло из-за недостаточного количества растворов обучающей выборки, и как следствие, недостаточной «обученности» системы.

Разработкой потенциометрических мультисенсорных систем занимается группа польских исследователей под руководством В. Вроблевски. Отметим их работу, в которой предложен массив твердотельных микросенсоров на основе печатных золотых электродов [144]. В качестве ЭАС использовали традиционные ионофоры на  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , производные уранил салофена, ИЖ хлорид 1-додecil-3-метилимидазолия. С помощью полученного набора сенсоров проведена классификация апельсиновых соков по производителям, для обработки данных применяли линейную регрессию с использованием метода частных наименьших квадратов. Всего было изготовлено 300

растворов: 200 для обучения системы и 100 для теста. Все образцы из тестового набора были правильно распознаны, т.е. система позволила со 100% вероятностью верно определить принадлежность образца к определенной марке сока. Однако использование данной системы, на наш взгляд, является весьма трудоемким ввиду необходимости приготовления и анализа большого числа растворов.

Несомненно, потенциометрические мультисенсорные системы открывают большие перспективы в области многокомпонентного анализа. С помощью электронного языка возможно проведение классификации и количественного определения ряда компонентов в объектах пищевой и фармацевтической промышленности, окружающей среды. Уже сейчас появляются первые коммерческие мультисенсорные системы на основе массива ИСЭ. Тем не менее, необходим поиск и исследование новых электродных материалов для создания сенсоров, обладающих различной чувствительностью и селективностью к определяемым компонентам смесей. Мультисенсорные системы на основе таких сенсоров могут быть полезны для расширения круга определяемых веществ.

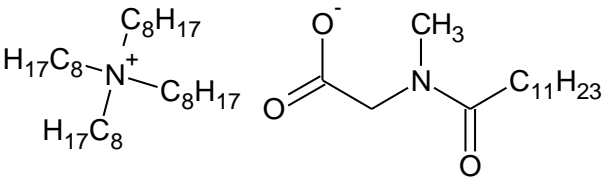
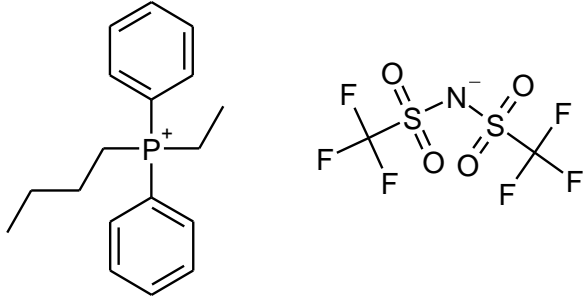
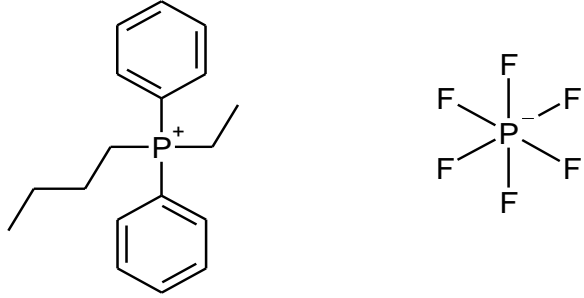
На основании обзора литературы можно сделать вывод, что метод ионометрии продолжает активно развиваться и широко используется в современной аналитической химии. При этом очевидно, что твердотельные печатные ИСЭ имеют ряд преимуществ перед остальными потенциометрическими сенсорами. Это, прежде всего миниатюрность, возможность анализа малых объемов проб, возможность массового производства. Подобные датчики на основе планарных печатных электродов, модифицированных тонким слоем ИЖ, позволяют селективно определять целевой ион. При этом сохраняются все преимущества традиционных ИСЭ жидкостной конструкции и появляются новые: быстрота приготовления, отсутствие влияния на потенциометрический отклик компонентов пластифицированной мембраны, отпадает необходимость в использовании внутреннего раствора. Такие твердотельные сенсоры могут быть использованы в составе мультисенсорной системы для многокомпонентного анализа. Поэтому важной задачей становится разработка селективных электродов, сочетающих в себе достоинства планарного печатного электрода и уникальные свойства ИЖ. Особенно привлекательными возможностями для решения подобной задачи обладают ИЖ с высокой температурой плавления – твердые при комнатной температуре.

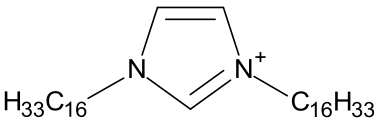
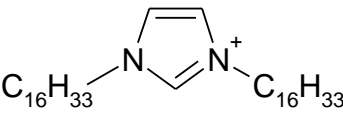
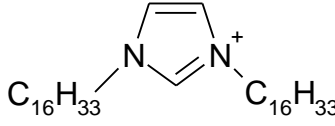
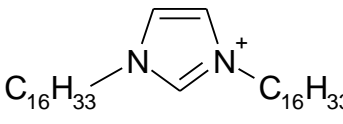
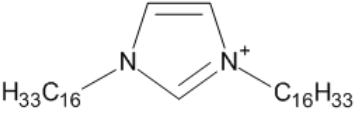
## Глава 2. Оборудование, материалы, техника эксперимента

### 2.1. Реагенты и растворы

Ионная жидкость тетраоктиламмония лауроилсаркозинат синтезирована в научной группе д.х.н. И.В. Плетнёва. Ионные жидкости дифенилбутилэтилфосфония бис(трифлил)имид, дифенилбутилэтилфосфония гексафторфосфат, 1,3-дигексадецилимидазолия хлорид, 1,3-дигексадецилимидазолия бромид, 1,3-дигексадецилимидазолия нитрат, 1,3-дигексадецилимидазолия иодид, 1,3-дигексадецилимидазолия тиоцианат синтезированы в ИФХЭ РАН под руководством д.х.н. Баулина В.Е. Структурные формулы использованных в работе ионных жидкостей представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Ионные жидкости, исследуемые в работе

Название ИЖ	Структурная формула	Обозначение	T <sub>пл</sub> , °C
Тетраоктиламмония лауроилсаркозинат		TOALS	26
Дифенилбутилэтилфосфония бис(трифлил)имид		DPBEPTf <sub>2</sub> N	72
Дифенилбутилэтилфосфония гексафторфосфат		DPBEPPF <sub>6</sub>	130

1,3-Дигексадецил-имидазолия хлорид		$\text{Cl}^-$	DHDIImCl	68
1,3-Дигексадецил-имидазолия бромид		$\text{Br}^-$	DHDIImBr	78
1,3-Дигексадецил-имидазолия нитрат		$\text{NO}_3^-$	DHDIImNO <sub>3</sub>	69
1,3-Дигексадецил-имидазолия иодид		$\text{I}^-$	DHDIImI	64
1,3-Дигексадецил-имидазолия тиоцианат		$\text{SCN}^-$	DHDIImSCN	59

Ниже представлена схема синтеза ионных жидкостей на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия и анионов хлорида, нитрата, иодида и тиоцианата. На первом этапе получен бромид 1,3-дигексадецилимидазолия. Затем его навеску растворяли в 25 мл хлороформа, проводили экстракцию (3×25 мл) из насыщенного раствора соли KX (X = Cl, NO<sub>3</sub>, I, SCN) при комнатной температуре, промывали водой (2×50 мл) и высушивали при 50<sup>0</sup>С.

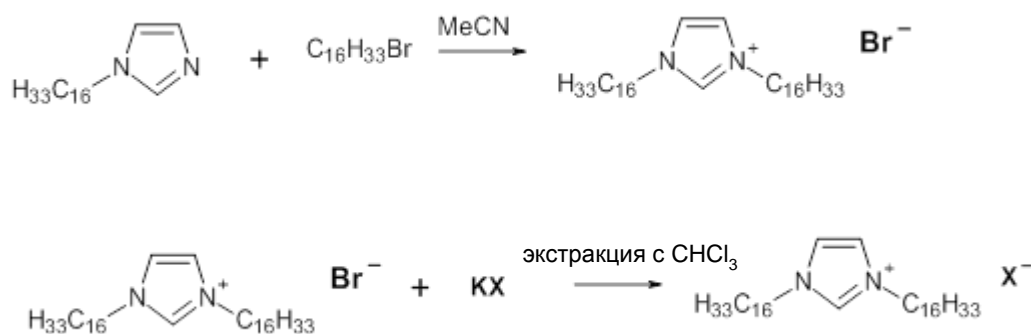
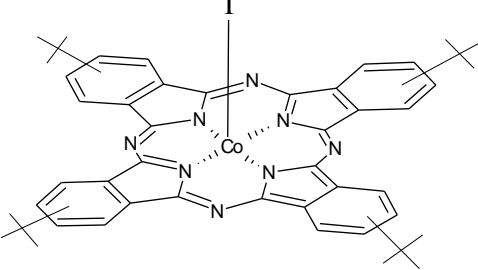
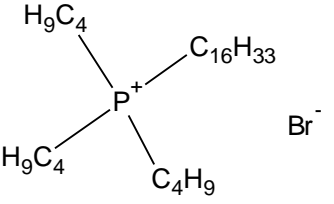
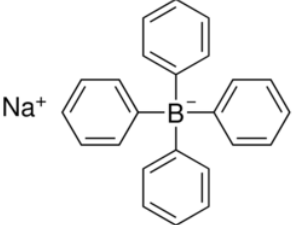


Схема синтеза ИЖ с катионом 1,3-дигексадецилимидазолия, X = Cl, NO<sub>3</sub>, I, SCN

В качестве электродноактивного соединения использовали тетра-трет-бутил-фталоцинанина иодид кобальта(III) (Pc<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I), синтезированный на кафедре

органической химии химического факультета МГУ д.х.н. Л.Г. Томиловой с сотр. Бромид трибутилгексадецилфосфония и тетрафенилборат натрия использовали в качестве ионообменников в составе мембран ИСЭ для определения растворимости ИЖ (табл.3).

**Таблица 3.** Соединения, используемые в работе

Название	Структурная формула	Сокращение
Тetra-трет-бутил-фталоцианидина иодид Co (III)		$Pc^tCo^{III}I$
Бромид трибутилгексадецилфосфония		TBGDP
Тетрафенилборат натрия		BPh <sub>4</sub>

Оксид графена (ОГ), необходимый для получения восстановленного оксида графена (ВОГ), синтезирован модифицированным методом Хаммерса на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ к.х.н. Барановым А.Н. с сотр.[145].

Для изготовления пластифицированных мембран использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, тетрагидрофуран (ТГФ, «Химмед», Россия), о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ, Fluka, Германия). Для приготовления твердотельных электродов применяли планарные электроды, выполненные по методу трафаретной печати (Screen Printed Electrodes), фирм «Элком», «Rusens» (Россия), «BVT» (Чехия).

Чистоту полученных соединений проверяли методами ЯМР, ИК- и масс-спектрологии.

Исходные растворы солей органических и неорганических анионов для изучения потенциометрического отклика мембран готовили растворением в деионизованной воде точной навески соединения (марки не ниже “ч.д.а.”); растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением.

Растворы солей посторонних анионов для исследования потенциометрической селективности - сульфата, хлорида, бромида, иодида, фторида, нитрата, тиоцианата, салицилата (Sal), сульфида, сульфита, перхлората, бензоата (Benz), пикрата (Pic), додецилсульфата (DDS), лауроилсаркозината (LS), бис(2-этилгексилсульфосукцината (BEHSS), тетрафенилбората (BPh<sub>4</sub>) - готовили растворением точной навески соответствующей соли щелочного металла марки не ниже «х.ч.» в деионизованной воде. Растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением 0,1M раствора.

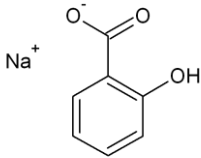
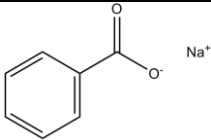
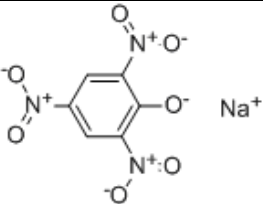
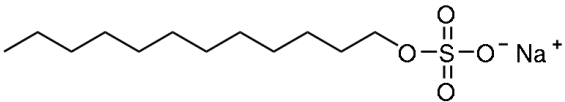
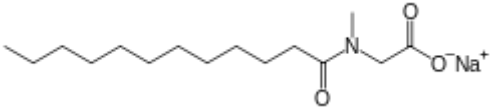
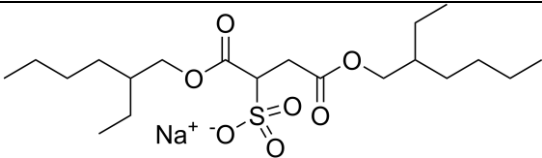
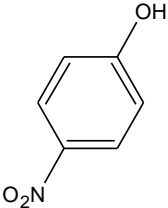
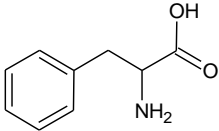
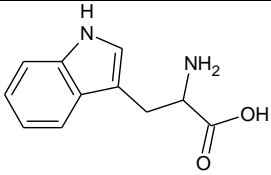
Растворы фенилаланина, триптофана, глицина, 4-нитрофенола готовили по точным навескам в деионизованной воде. Формулы и обозначения этих соединений представлены в таблице 4.

Для установления нужной величины рН растворов при исследовании рН-зависимостей ИСЭ использовали 2M раствор серной кислоты, приготовленный из концентрированной, путем её разбавления деионизованной водой, а также сухой гидроксид лития. Для поддержания постоянного рН использовали фосфатный (рН = 6,86) и боратный (рН = 9,18) буферные растворы.

Для приготовления всех растворов использовали деионизованную воду. Деионизацию проводили с помощью системы водоочистки Simplicity фирмы Millipore (США), удельное сопротивление 18 Мом·см.



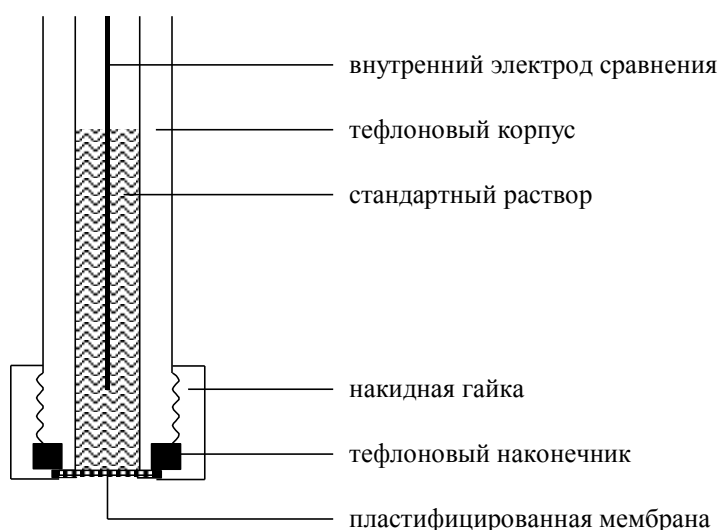
**Таблица 4.** Структурные формулы солей органических анионов

Название	Структурная формула	Обозначение
Салицилат натрия		Sal
Бензоат натрия		Benz
Пикрат натрия		Pic
Додецилсульфат натрия		DDS
N-лауроилсаркозинат натрия		LS
Бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия		BEHSS
4-нитрофенол		4-НФ
Фенилаланин		Phe
Триптофан		Trp
Глицин	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Gly

## 2.2. Приготовление мембран и конструкция ионселективных электродов

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 мембранах, используемых для определения растворимости ИЖ, содержание ЭАС (TBGDP, BPh<sub>4</sub>) составляло 2% по массе.

Приготовленные мембраны закрепляли в корпусе электрода и хранили в деионизованной воде. Мембранный электрод (рис. 10) состоял из цилиндрического тefлонового корпуса, к торцу которого специальным наконечником и накидной гайкой прикрепляли пластифицированную мембрану. В корпус электрода вводили ~1,5мл внутреннего раствора сравнения, содержащего потенциалопределяющий ион ( $1\cdot 10^{-5}$  –  $1\cdot 10^{-4}\text{М}$ ) и 1-2 капли 3М KCl. Внутренним электродом сравнения служила серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра. Функцию внешнего электрода сравнения выполнял заполненный насыщенным раствором KCl хлоридсеребряный электрод марки ЭСР-10101. Перед измерениями ИСЭ с пластифицированной мембраной кондиционировали в течение 12-24 часов в растворах солей потенциалопределяющих ионов различной концентрации.



**Рис.10.** Конструкция жидкостного ИСЭ с пластифицированной мембраной

В качестве токоотводов для получения твердотельных электродов использовали:

- планарные электроды, полученные методом трафаретной печати (Screen Printed Electrodes), с рабочими поверхностями из графитовой пасты, платины, серебра, золота;
- серебряную проволоку;
- платиновый электрод ЭПВ-1 (представляет собой маленький шарик из платины, выступающий из стеклянного корпуса);
- хлоридсеребряный электрод.

Печатные электроды представляют собой полимерную подложку, последовательно покрытую графитовыми чернилами и чернилами соответствующего материала токоотвода и слоем изолятора; размеры электрода 10x28x0,35 мм (Rusens и Элком) и 7,26x25,4x0,63 мм (BVT). Рабочая поверхность ( $s=0,2 \text{ см}^2$ ) свободна от изоляционного слоя. Модифицирование планарных печатных электродов (рис. 11) проводили путём нанесения на индикаторную поверхность навески ИЖ (~0,5 мг) с последующим плавлением ИЖ над электроплиткой. Через 2–3 мин охлаждения при комнатной температуре получали модифицированную тонким слоем затвердевшей ИЖ поверхность индикаторного электрода.



**Рис. 11.** Конструкция твердотельного планарного электрода

Приготовление модификатора, содержащего  $\text{Pc}^t\text{Co}^{\text{III}}\text{I}$ , осуществляли предварительным смешиванием навесок фталоцианина и ИЖ, в соотношении 1:4. После чего добавляли 2–3 капли ТГФ для растворения компонентов смеси и образования гомогенной гелеобразной жидкости. При помощи стеклянной палочки наносили полученную композицию на индикаторную поверхность планарного электрода. Через

минуту получали готовый к использованию электрод с тонкой плёнкой модификатора. Массу модифицирующего геля определяли по разности масс планарного электрода до и после модифицирования. Масса модификатора (ИЖ +  $\text{Pc}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}$ ) составляла ~ 0,5 мг.

Для приготовления модификатора на основе двух ионных жидкостей TOALS и DHDImBr смешивали эти соединения в соотношении 1:1, 1:4, 1:9. После чего полученную смесь расплавляли и наносили на индикаторную поверхность планарного электрода. Масса модификатора составляла ~ 0,5 мг.

При введении восстановленного оксида графена (ВОГ) в качестве промежуточного слоя алгоритм модифицирования печатного электрода был следующий:

- 1) Нанесение ОГ на индикаторную поверхность печатного электрода
  - а) методом накапывания с последующим восстановлением ОГ аскорбиновой кислотой до ВОГ;
  - б) электрохимическим методом с целью получения на поверхности печатного электрода электрохимически восстановленного оксида графена – ЭВОГ;
- 2) Нанесение ИЖ на поверхность модифицированного электрода и ее дальнейшее плавление
- 3) Охлаждение до комнатной температуры.

При химическом восстановлении на электрод наносили этанольный раствор ОГ (0.1 мг/мл) методом накапывания (drop casting method). После высыхания капли электрод обрабатывали раствором аскорбиновой кислоты (3 мг/мл) и выдерживали 15 мин в сушильном шкафу при 95<sup>0</sup>С. После этого поверхность электрода промывали дистиллированной водой для удаления избытка восстановителя и продуктов его окисления [87].

Электроосаждение графена на поверхность печатного электрода проводили в соответствии с рекомендациями, предложенными Ченом и соавт. в работе [89], использовали потенциостат фирмы PalmSens (Нидерланды). Ячейку с индикаторным печатным электродом, вспомогательным платиновым и хлоридсеребряным электродом сравнения заполняли водным раствором оксида графена (1,0 мг/мл) и боратным буферным раствором с рН 9,18. Для создания инертной атмосферы через ячейку непрерывно пропускали азот. Подавали на ячейку напряжение в диапазоне потенциалов от -1,5 до +0,7 В со скоростью развёртки потенциала 50 мВ/с, при числе циклов 10.

Для модифицирования серебряного электрода проволоку погружали в расплавленную ИЖ, затем остужали до комнатной температуры.

Аналогично получали модифицированные хлоридсеребряный и платиновый электроды.

Всего для исследования было изготовлено 50 электродов, из них 35 были твердотельной конструкции и 15 жидкостных с пластифицированными мембранами.

### **2.3.Аппаратура и техника эксперимента**

Морфологию полученных образцов ВОГ на поверхности печатного электрода исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Supra 50VP (LEO). Спектры комбинационного рассеяния графена и оксида графена снимали на Рамановском микро-спектрометре Renishaw Raman Microscope. Источником возбуждения являлись лазеры с длиной волны 514 и 633 нм. Съемку проводили при комнатной температуре. Спектральное разрешение спектрометра составляло  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) с вращающимся анодом в режиме отражения (геометрия Брегга - Брентано) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения и графитового монохроматора. Небольшое количество образца тщательно растирали в агатовой ступке с добавлением растворителя (в качестве растворителя использовали ацетон или гексан). Полученную субстанцию наносили на держатель (круглая металлическая пластинка) и давали растворителю улетучиваться. Держатель помещали в прибор и осуществляли регистрацию дифрактограммы.

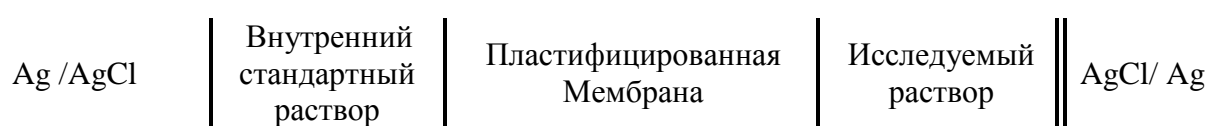
Для приготовления водных растворов ИЖ на основе катиона 1,3 дигексадецилимидазолия на аналитических весах брали навеску ИЖ, переносили в мерную колбу на 50-100 мл и доводили до метки деионизованной водой. Перед доведением объема в колбе до метки раствор подвергали воздействию УЗИ в ультразвуковой ванне "Сапфир" (Россия). Истинность растворов проверяли визуально, основываясь на эффекте Тиндаля (по отсутствию светорассеяния пропущенного через слой раствора сфокусированного пучка световых лучей, полученных при использовании лазерной подсветки).

Растворы для изучения отклика ИСЭ получали последовательным разбавлением раствора, приготовленного в соответствии с вышеописанной процедурой растворения точной навески ИЖ.

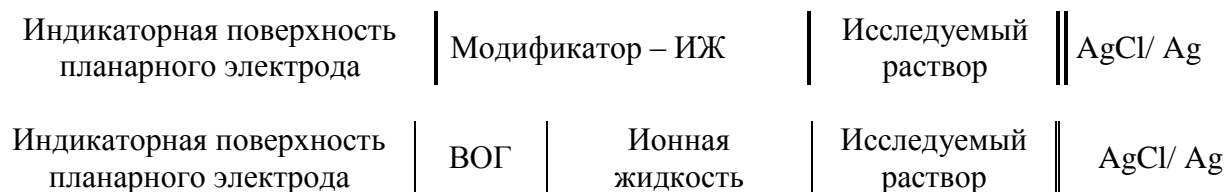
Для определения растворимости получали насыщенный раствор ионной жидкости в воде. Для этого ИЖ встряхивали с деионизованной водой в соотношении примерно 1:10 по объему в течение 5-10 минут, затем подвергали воздействию УЗИ (5-10 минут) и центрифугировали в течение 10 мин на центрифуге "Ока" (ОАО "Ветзоотехника", Россия).

После расслоения отбирали аликвоту водной фазы, разбавляли ее в 25 или 10 раз деионизованной водой, используя мерные колбы соответствующего объема, и проводили измерения.

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



Для модифицированных печатных электродов гальваническая цепь с переносом имела следующий вид:



Потенциометрические измерения проводили на иономере “Эксперт 001” (“Эконикс–Эксперт”, Россия). Электроды с пластифицированными мембранами перед началом измерений предварительно кондиционировали в растворе соли потенциалопределяющего иона. Твердотельные планарные электроды использовали для измерения потенциала либо сразу после модифицирования рабочей поверхности, либо после кондиционирования в растворе потенциалопределяющего иона в течение 30 минут или 1 часа.

Регистрацию потенциала проводили в условиях, когда его дрейф составлял не более 1 мВ/мин ( $\Delta E/\Delta t \leq 1$  мВ/мин). Время от момента погружения электрода в исследуемый раствор до установления значения равновесного потенциала определяли как время отклика электрода.

Крутизну электродной функции определяли методом наименьших квадратов (МНК), предел обнаружения вычисляли с использованием программы “С<sub>min</sub>”,

базирующейся, согласно рекомендации ИЮПАК [146], на величине ( $S \cdot \lg 2$ ) мВ экстраполированного прямолинейного участка электродной функции от экспериментальной кривой, где  $S$  — тангенс угла наклона электродной функции.

Значения коэффициентов потенциометрической селективности ( $k_{ij}^{pot}$ ) определяли методом бионных потенциалов при концентрациях основного и постороннего ионов равных  $1 \cdot 10^{-1}$  или  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Расчёт проводили по следующей формуле:

$$\lg k_{i/j}^{nom} = \frac{Z_i}{S} (E_j - E_i) - \left( 1 - \frac{Z_i}{Z_j} \right) \lg a_i,$$

где  $E_i$ ,  $E_j$  — значения электродных потенциалов, измеренные в растворах основного и мешающего ионов (мВ),  $Z_i$  и  $Z_j$  — заряды ионов,  $a_i$  — активность основного иона в растворе,  $S$  — значение крутизны электродной функции для однозарядного иона при  $25^\circ\text{C}$  ( $59,16$  мВ – теоретическое значение крутизны при  $25^\circ\text{C}$ ).

Другим способом определения коэффициентов потенциометрической селективности ( $k_{ij}^{pot}$ ) был, рекомендованный ИЮПАК, метод доведения потенциала [147], разновидность метода смешанных растворов. При использовании этого метода коэффициент селективности ( $k_{ij}^{pot}$ ) не зависит от наклона кривой и определяется отношением активностей основного и мешающего ионов, которые дают одни и те же изменения потенциала при одинаковых условиях. Сначала, раствор с известной активностью  $a_i'$  определяемого иона добавляют к раствору сравнения с фиксированной активностью  $a_i$  и записывают изменения потенциала  $\Delta E$ . Затем, раствор с мешающим ионом с активностью  $a_j$  добавляют к раствору сравнения и также записывают изменения потенциала. Изменения потенциала, получаемое при постоянной концентрации  $a_i'$  и основного ионов в обоих случаях должно быть одинаково.

$$k_{i/j}^{nom} = (a_i' - a_i) / a_j$$

Область рН-функционирования мембран получали в результате добавления твердого LiOH к  $0,1$  М раствору потенциалопределяющего иона, содержащего  $0,01$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для перемешивания раствора использовали магнитную мешалку.

Методом добавок [107] определяли концентрации иодида в лекарственных препаратах и тиоцианата в слюне. Перед измерением концентрации соответствующего аниона в пробе строили градуировочный график по серии стандартных растворов KI ( $\text{KSCN}$ ) в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  М. Проводили пробоподготовку (см. приложение 2). Отбирали аликвоту соответствующего образца, в стаканчик с точным объемом пробы опускали хлоридсеребряный электрод сравнения и модифицированный

ИСЭ и измеряли э.д.с. цепи. Затем добавляли точно отмеренное количество стандартного раствора определяемого иона ( $50 \text{ мкл } 10^{-2}\text{М KI (KSCN)}$ ) и измеряли значение э.д.с. Расчёт проводили по следующей формуле (с учетом разбавления):

$$C_x = C_S \cdot \left( \frac{V_S}{V_S + V_P} \right) \cdot \left[ 10^{\frac{\Delta E}{S}} - \left( \frac{V_P}{V_S + V_P} \right) \right]^{-1},$$

где  $C_x$ ,  $C_S$  – концентрация анализируемого и стандартного растворов,  $V_S$  – объем добавленного стандартного раствора,  $V_P$  – объем анализируемого раствора,  $S$  – значение крутизны электродной функции,  $\Delta E$  – изменение э.д.с. цепи.

Методом двойной стандартной добавки [107] определяли концентрацию бромидов в красном полусладком вине. Данный вариант метода добавок используется в ионометрии, в тех случаях, когда крутизна электродной функции не установлена (определение ведут в сложных по составу средах), либо, если работают с концентрациями аналита, лежащими за пределами линейного диапазона электродной функции. Проводили пробоподготовку (см. приложение 2), отбирали аликвоту вина, в исследуемый раствор опускали хлоридсеребряный электрод сравнения и твердотельный ИСЭ и измеряли э.д.с. цепи. После чего добавляли точно отмеренное количество стандартного раствора определяемого иона и измеряли изменение э.д.с., затем еще раз делали добавку такого же количества стандартного раствора и фиксировали значение потенциала. Рассчитав изменение э.д.с. цепи после первой и второй добавки получали выражение, в котором постоянный фактор  $S$  сокращается.

Расчет концентрации  $\text{Br}^-$  проводили по формуле:

$$R = \frac{\Delta E_3}{\Delta E_2} = \frac{\lg\left(\frac{C_x + 2\Delta C}{C_x}\right)}{\lg\left(\frac{C_x + \Delta C}{C_x}\right)},$$

где  $\Delta E_2 = E_2 - E_1$  – изменение потенциала после добавления первой добавки,  $\Delta E_3 = E_3 - E_1$  – изменение потенциала относительно добавления второй добавки.  $C_x$  – неизвестная концентрация определяемого иона,  $\Delta C$  – изменение концентрации анализируемого раствора, после добавления известного количества определяемого иона. Для решения полученного уравнения использовали таблицу коэффициентов  $R$  и соответствующих им значений  $C_x / \Delta C$ .



При исследовании растворов с помощью мультисенсорных систем отклик, полученный от нескольких электродов, обрабатывали посредством многомерного регрессионного анализа с применением метода наименьших квадратов. Для этой цели на языке C++ была написана программа «RP» с использованием фреймворка Qt<sup>1</sup>. Для компиляции и линковки Linux-версии программы использовалась версия Qt 4.8.6 и комплект компиляторов GCC 4.8.2 (редакция Red Hat Linux). Сборка программы проводилась под управлением операционной системы Fedora Linux (версия ядра 3.14.3-200.fc20.x86\_64). Кроме того, была подготовлена Windows-версия программы, исходный код был собран для версии Qt 4.8.4 с использованием комплекта компиляторов GCC 4.6.2 (редакция MinGW32) под управлением Microsoft Windows XP Service Pack 3 (32-битная версия).

В первую очередь, во вкладке «Параметры» указываются названия электродов, наклон их электродных функций (мВ) и названия определяемых ионов. Затем во вкладке «Калибровка» вводятся потенциалы электродов, полученные при измерении калибровочных растворов, концентрации калибровочных растворов, и нажатием соответствующей кнопки производится калибровка. Далее во вкладку «Измерения» заносятся потенциалы, полученные при измерении проверочных растворов. После нажатия кнопки «Рассчитать» на экран выводятся рассчитанные концентрации анализируемых компонентов.

Для классификации образцов воды с помощью мультисенсорной системы готовили серию разбавленных образцов. Предварительно удаляли газ из газированных вод с помощью магнитной мешалки. Затем в колбу на 25,0 мл добавляли 20,0 мл образца и 5 мл 0,1М NaF для поддержания постоянной ионной силы раствора, либо анализировали только образец без добавления электролита.

Обработка данных проводилась с помощью метода главных компонент (МГК). Это проекционный метод, позволяющий извлекать некоррелируемые переменные из исходной матрицы данных. Главный принцип МГК заключается в преобразовании многомерного пространства данных в новую систему координат по главным компонентам (осям). Выбирается направление максимального изменения данных – это первая главная компонента  $p_1$ . Если данные описаны не полностью (присутствует шум), то выбирается еще одно направление (вторая компонента  $p_2$ ) – ортогональное

---

<sup>1</sup> Работа проведена совместно со студентами 13 группы Химического факультета МГУ Аксеновой В.А. и Дроботом В.В.

(независимое) первому, так чтобы описать оставшееся изменение в данных и так далее. Чаще всего используется визуализация данных по первым двум компонентам, которая представляет собой диаграмму распределения точек в плоскости. Метод позволяет быстро и наглядно представить структуру исходных данных и проанализировать внутренние корреляционные связи между переменными. МГК осуществляли с помощью надстройки Microsoft Excel XLSTAT.

Для контроля данных по растворимости ИЖ, полученных с использованием ионометрии, применяли метод кондуктометрии. Кондуктометрические измерения проводили с помощью кондуктометра «Эксперт-002» («Эконикс Эксперт», Россия).

В качестве независимого метода при определении бромида в вине использовали кулонометрическое титрование. Осадительное титрование ионами  $\text{Ag}^+$  проводили при постоянной силе тока с потенциометрическим детектированием конечной точки титрования [148]. Для получения электрогенерированного титранта использовали серебряную проволоку, являющуюся анодом в электролитической ячейке. Система состояла из четырех электродов: генераторный, вспомогательный, индикаторный и сравнения. Генераторным электродом являлся анод – серебряная проволока, вспомогательным электродом служила платиновая проволока, выполняющая роль катода. Роль индикаторного выполнял серебряный, сравнения – хлоридсеребряный электрод. Исследования проводили при токе, равном 4 мА, к аликвоте вина 10,00 мл добавляли 40 мл 0,5М  $\text{KNO}_3$  с помощью пипетки на 20,0 мл для повышения электропроводности раствора.

Для проведения измерений использовали кулонометрический анализатор «Эксперт-006». Потенциометрическое детектирование проводили с помощью «Иономера И-130».

Расчет содержания бромида проводили по следующей формуле:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \text{г}$$

где  $F$  – число Фарадея, равное 96487 Кл;

$Q=I \cdot t$  – количество электричества, необходимое для выделения  $m$  грамм определяемого вещества;

$M$  – молярная масса определяемого вещества;

$n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции.

## **Результаты и их обсуждение**

### **Глава 3. Ионные жидкости на основе катиона четвертичного фосфония и анионов бис(трифлил)имида и гексафторфосфата в составе мембран твердотельных ИСЭ**

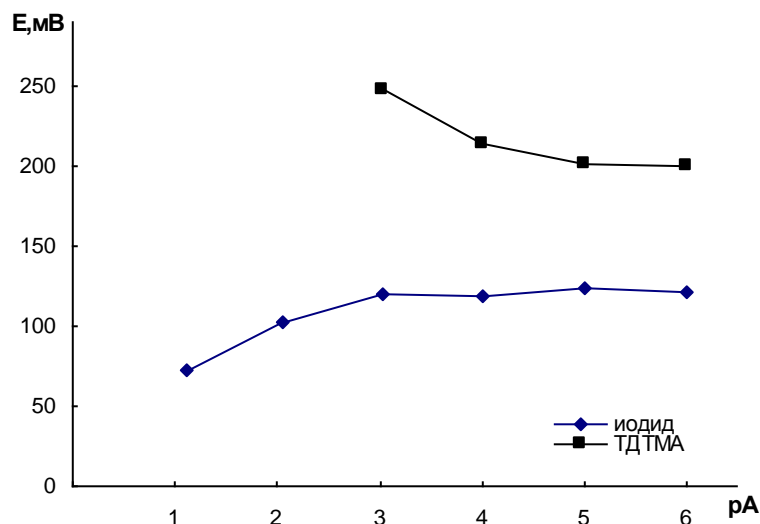
Ионные жидкости представляют собой органические соли, имеющие температуру плавления ниже  $100^{\circ}\text{C}$ . В обзоре литературы нами предложена классификация ИЖ на те, которые плавятся при комнатной температуре и ниже, и те, которые являются твердыми при комнатной температуре – низкоплавкие ионные материалы (НПИМ). В нашей работе все исследуемые ионные жидкости относятся к НПИМ, но для простоты в дальнейшем мы будем называть их просто ионными жидкостями. Тем не менее, такое разделение необходимо, так как позволяет выделить те ИЖ, которые могут быть использованы в роли ЭАС твердотельных ИСЭ.

В данной главе описано исследование двух ИЖ с катионом дифенилбутилэтилфосфония и анионами бис(трифлил)имидом ( $\text{DPBERTf}_2\text{N}$ ) и гексафторфосфатом ( $\text{DPBERPF}_6$ ). Поскольку катион четвертичного замещенного фосфония ИЖ достаточно гидрофобен, то в составе мембраны от данных соединений можно ожидать проявления анионообменных свойств. С другой стороны, и анионы, образующие оба соединения, особенно бис(трифлил)имид, могут являться катионообменниками. Температуры плавления обеих ИЖ выше комнатной ( $\text{DPBERPF}_6$ , строго говоря, нельзя назвать ионной жидкостью, но оно является НПИМ), что позволяет использовать оба соединения для создания твердотельных датчиков, чувствительных к ионам различной природы.

#### **Изучение характеристик ИСЭ на основе бис(трифлил)имида дифенилбутилэтилфосфония**

Температура данной ИЖ составляет  $72^{\circ}\text{C}$ , что позволяет использовать ее в качестве модификатора твердотельного электрода.

Изучены потенциометрические характеристики ИСЭ на основе  $\text{DPBERTf}_2\text{N}$  в растворах солей катионов, и анионов различной природы. Предварительный скрининг не выделил потенциалопределяющего иона среди катионов. Слабый потенциометрический отклик обнаружен только к тетрадецилтриметиламмонiu, (рис. 12), при этом наблюдается плохая воспроизводимость потенциала и низкая чувствительность.



**Рис. 12.** Электродные функции твердотельного датчика, модифицированного DPBEPTf<sub>2</sub>N, в растворе тетрадецилтриметиламмония хлорида и иодида калия

Среди анионов только по отношению к иодиду датчик демонстрирует суб-нернстовский отклик. Полученная анионная функция (рис. 12) так же как и катионная характеризуется неудовлетворительной воспроизводимостью потенциала и низкой чувствительностью (–18 мВ/дек).

По-видимому, подобное поведение ИЖ связано с очень высокой гидрофобностью ионов, образующих данную ИЖ, а также с сильной ассоциацией входящих в ее состав катиона фосфония и аниона бис(трифлил)имида, что отрицательно сказывается на способности данной ИЖ к ионному обмену.

### **Изучение характеристик ИСЭ на основе гексафторфосфата дифенилбутилэтилфосфония**

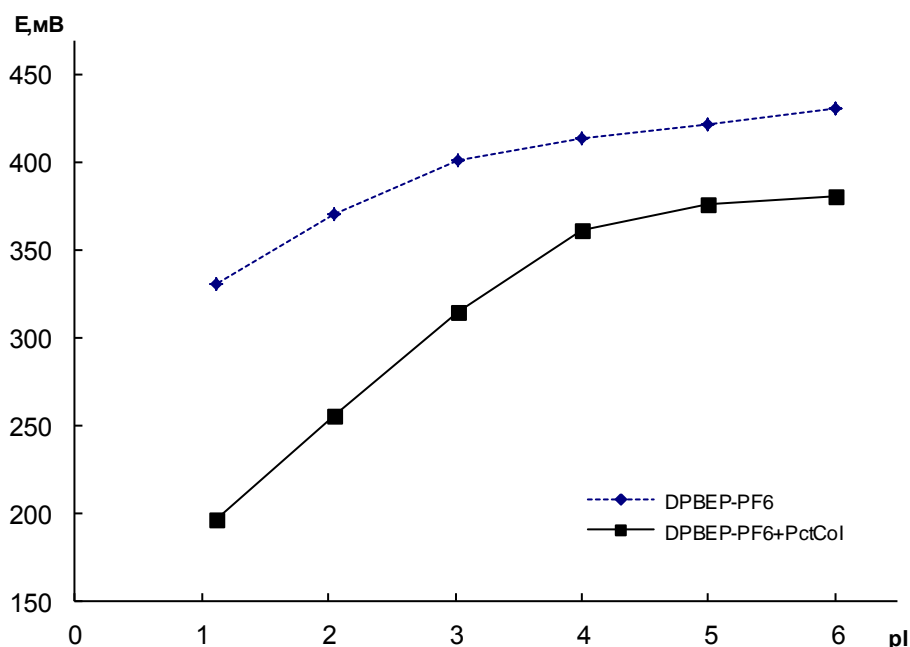
Можно предположить, что соединение с менее гидрофобным анионом PF<sub>6</sub><sup>-</sup> будет обладать более очевидными анионообменными свойствами (гексафторфосфат существенно менее гидрофобен, чем анион бис(трифлил)имида [149]). Экспериментальные данные подтверждают это предположение. Действительно твердотельный ИСЭ на основе DPBEPPF<sub>6</sub> проявляет чувствительность по отношению к анионам, в то время как отклик даже к таким гидрофобным катионам, как тетрадецилтриметиламмоний и цетилпиридиний, отсутствует.

По результатам скрининга потенциалоопределяющих анионов установлено, что лучшим откликом твердотельный ИСЭ на основе DPBEPPF<sub>6</sub> обладает по отношению к иодиду. Однако при этом наблюдается анионная функция с крутизной электродной функции ниже теоретической величины и составляющей –(37±5) мВ/дек. Более высокая

чувствительность определения иодида при использовании данного НПИМ, чем для DPBEPTf<sub>2</sub>N, свидетельствует о его большей склонности к анионному обмену.

Для улучшения параметров функционирования сенсора использовали тетра-трет-бутил-фталоцианина иодид кобальта(III) (Pc<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I). Для создания твердотельной конструкции индикаторную поверхность печатного электрода модифицировали композицией, состоящей из DPBEPPF<sub>6</sub> и Pc<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I. В данном случае НПИМ может играть роль матрицы, обладающей слабовыраженными анионообменными свойствами, а фталоцианин кобальта (III) проявлять присущие ему свойства рецептора анионов, обеспечивая специфические взаимодействия с целевым ионом, например, с иодидом [150]. Кроме того, Pc<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I, обладая электронной проводимостью, может обеспечить плавный переход от ионной проводимости в ионочувствительном слое к электронной проводимости в токоотводе, что должно положительно сказаться на воспроизводимости измерения потенциала и электродной функции в целом.

Проведенные ранее исследования показали, что оптимальным соотношением матрица:фталоцианин является 4:1 [85]. При таком соотношении получается однородная, хорошо удерживаемая на поверхности печатного электрода смесь, а электродные характеристики значительно улучшаются. Результаты представлены на рисунке 13 и в таблице 5.



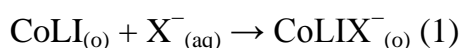
**Рис. 13.** Функции твердотельных электродов на основе DPBEPPF<sub>6</sub> и Pc<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I в растворе иодида

**Таблица 5.** Электрохимические характеристики твердотельных иодид-селективных электродов (n = 3, P = 0,95)

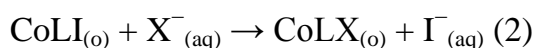
Электрохимические характеристики	Состав твердой мембраны	
	DPBEPF <sub>6</sub>	80% DPBEPF <sub>6</sub> + 20% P <sup>c</sup> Co <sup>III</sup> I
Наклон, мВ/дек	-37±5	-58±1
C <sub>min</sub> , М	4,0·10 <sup>-4</sup>	6,0·10 <sup>-5</sup>
Интервал линейности, М	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-4</sup>
Время отклика, с	50	15

Из полученных данных можно сделать вывод, что использование металлокомплекса фталоцианина значительно улучшило характеристики данного электрода, по сравнению с твердотельным электродом на основе только DPBEPF<sub>6</sub>: расширился диапазон линейности электродной функции, улучшилась воспроизводимость потенциала, понизился предел обнаружения.

Подобное поведение можно объяснить вкладом обменных процессов  $\Gamma_{\text{раствор}} \leftrightarrow \Gamma_{\text{рецептор}}$  в процесс формирования аналитического сигнала. Существуют два механизма, по которым может происходить обмен иодида между раствором и мембраной при использовании фталоцианина кобальта (III). Один из них осуществляется путем присоединения иодида как дополнительного экстралиганда с повышением координационного числа Co (III) до 6:

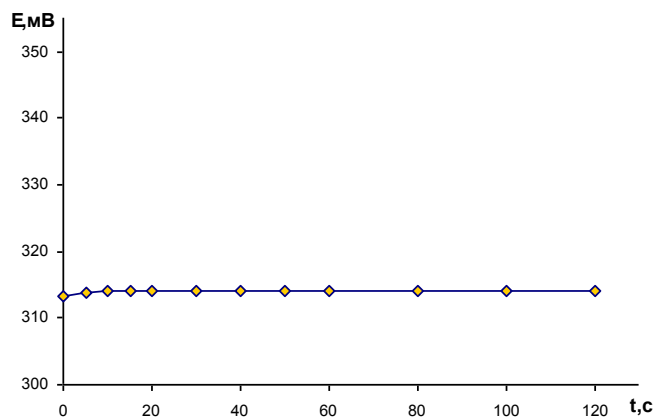


Второй механизм реализуется в результате обменной реакции замещения экстралиганда:



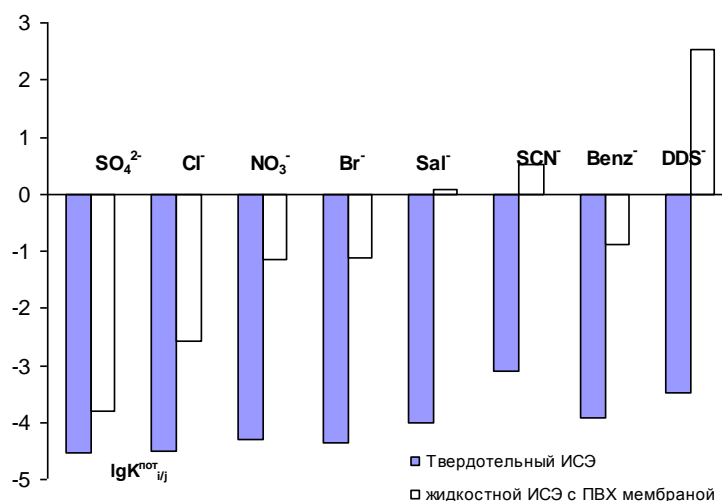
Формирование отклика возможно как по механизму нейтрального переносчика, представленного в варианте 1, так и по механизму заряженного переносчика (вариант 2) [150].

При определении времени отклика было установлено, что постоянное значение потенциала данного электрода устанавливается через 15 секунд после начала измерений (рис. 14). Изучаемый электрод демонстрировал стабильные характеристики в течение 6 месяцев после изготовления.



**Рис. 14.** Зависимость потенциала от времени отклика твердотельного электрода, модифицированного DPVEPPF<sub>6</sub>+Pc<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I, в растворе KI 10<sup>-4</sup>М

Исследование потенциометрической селективности твердотельного электрода, модифицированного смесью DPVEPPF<sub>6</sub>+Pc<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I, по отношению к иодид-иону проводили методом бионных потенциалов. Установлено, что исследуемый электрод обладает анти-Гофмейстерской селективностью к иодиду в присутствии ряда посторонних анионов (рис. 15). Важно отметить, что сенсор демонстрирует высокую селективность по отношению к иодиду не только в присутствии гидрофильных анионов, таких как сульфат и хлорид, но и в присутствии гидрофобных анионов, как салицилат или тиоцианат (которые обычно мешают определению иодида). Все коэффициенты селективности имеют значение ниже  $n \cdot 10^{-3}$ . Определение I<sup>-</sup> возможно в присутствии 1000-кратных количеств тиоцианата, а также 10000-кратных количеств салицилата.



**Рис. 15.** Селективность твердотельного и жидкостного ИСЭ на основе композиции DPVEPPF<sub>6</sub> + Pc<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I по отношению к иодиду в присутствии посторонних анионов

Для сравнения электрохимических характеристик приготовлен жидкостной ИСЭ с пластифицированной ПВХ-мембраной на основе композиции DPBEPF<sub>6</sub>:Pc<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I, где компоненты взяты в том же соотношении (4:1 по массе). Электрод с пластифицированной мембраной также демонстрирует отклик к иодиду. Однако, для данного сенсора характерен наклон электродной функции ниже теоретического значения  $-(40 \pm 1)$  мВ/дек и более высокий предел обнаружения. Что более важно, селективность такого ИСЭ, в целом, соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера (рис. 15). В частности, значительное влияние на определение иодида оказывают анионы салицилата, тиоцианата и додецилсульфата. Очевидно, что введение Pс<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I и DPBEPF<sub>6</sub> в композицию пластифицированной матрицы ИСЭ не обеспечивает проявления специфических взаимодействий между целевым анионом и фталоцианатом, т.к. определяющую роль в данном случае играет присутствие пластификатора. Наличие в пластифицированной мембране ИЖ, обладающей анионообменными свойствами, а также пластификатора, который, как известно, может вступать в различные взаимодействия с целевым ионом, определяет селективность электрода, соответствующую ряду липофильности анионов Гофмейстера. В случае твердотельного электрода наблюдается противоположная картина. В составе твердотельной мембраны четко проявляется роль фталоцианина, определяющая его селективность. Таким образом, твердотельный ИСЭ по всем характеристикам превосходит электрод с пластифицированной мембраной (табл. 6).

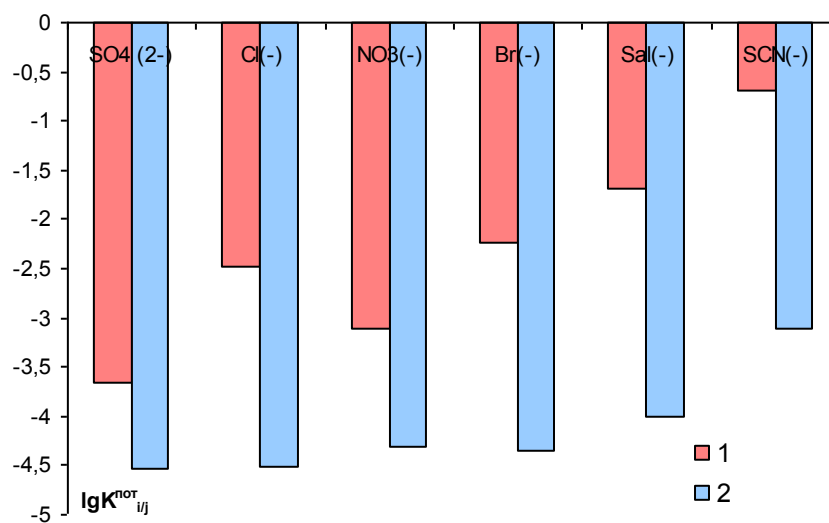
**Таблица 6.** Сравнение характеристик ИСЭ с разными типами мембран на основе композиции DPBEPF<sub>6</sub> + Pс<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I.

Электрохимические характеристики	Твердотельный ИСЭ	ИСЭ с пластифицированной мембраной
S, мВ/дек	$-58 \pm 1$	$-40 \pm 1$
S <sub>min</sub> , М	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Интервал линейности, М	$10^{-1} - 10^{-4}$	$10^{-1} - 10^{-3}$
Время отклика, с	20	60

Важно отметить, что твердотельный ИСЭ, модифицированный композицией DPBEPF<sub>6</sub> + Pс<sup>t</sup>Co<sup>III</sup>I, обладает более высокой селективностью, чем изготовленный ранее в нашей научной группе и описанный в литературе [85] сенсор на иодид. Этот ИСЭ, также содержит фталоцианин кобальта (III), но в качестве матрицы использована ИЖ,



имеющая тот же анион и катион замещенного имидазолия – гексафторфосфат 1-додецил-3-метилимидазолия (рис. 16).



**Рис. 16.** Сравнение потенциометрической селективности к иодиду твердотельных электродов, модифицированных: **1** - гексафторфосфат 1-додецил-3-метилимидазолия +  $Pc^tCo^{III}I$ ; **2** - DPBEPF<sub>6</sub> +  $Pc^tCo^{III}I$ .

Вероятнее всего, различие в селективности обусловлено более слабыми анионообменными свойствами катиона замещенного четвертичного фосфония в молекуле DPBEPF<sub>6</sub> в результате более сильной ассоциации ионов, ее составляющих, по сравнению с ИЖ, содержащей катион имидазолия. Как следствие, специфические (а не ионообменные) взаимодействия фталоцианина кобальта с иодид-ионом играют более очевидную роль, чем в случае, когда матрицей выступает ИЖ с катионом замещенного имидазолия. Кроме того, для гексафторфосфата 1-додецил-3-метилимидазолия худшие свойства мембраны могут быть обусловлены более существенным вымыванием (или обменом) катиона имидазолия в водную фазу, что снижает чувствительность сенсора к иодиду.

Таким образом, создан твердотельный высокоселективный электрод на основе композиции гексафторфосфата дифенилбутилэтилфосфония и фталоцианина кобальта (III), где ИЖ выступала в роли матрицы, обладающей анионообменными свойствами, для иммобилизации металлокомплекса, обеспечивающего селективное связывание иодид-иона.

## **Глава 4. Использование ионной жидкости лауроилсаркозината тетраоктиламмония для создания твердотельного ИСЭ на органические анионы**

### **4.1. Изучение отклика ИСЭ на 4-нитрофенол**

В последние годы при синтезе новых ИЖ помимо широко распространенных ионов, таких как катионы имидазолия, фосфония, и ряда неорганических анионов, исследователи стараются использовать новые составляющие. Катионы четвертичного аммония традиционно используются при создании ИЖ. Соли на основе катиона аммония хорошо изучены, что позволяет синтезировать ИЖ с подходящими свойствами. Что касается анионов, то сейчас все большее внимание исследователей привлекают анионы аминокислот или ПАВ, поскольку, как правило, они являются биоразлагаемыми и, следовательно, экологически безопасными в отличие от часто используемых в составе ИЖ фторированных анионов [151]. Так, среди многообразия поверхностно-активных веществ можно выделить саркозиновые ПАВ, в частности, анион лауроилсаркозината. В работе [152] показано, что проводимость растворов лауроилсаркозината натрия наибольшая по сравнению с растворами других саркозинатов, что является важным свойством, необходимым при создании ИЖ. Кроме того, анион лауроилсаркозината является нетоксичным и гидрофобным. Поскольку ИЖ с фторсодержащими анионами благодаря своим ионообменным свойствам, малой растворимости в воде нашли достаточно широкое применение в электрохимических методах анализа, представляло интерес изучить возможность их равноценной замены на ИЖ с нефторированными анионами, обладающие теми же свойствами, но более безопасные для использования.

Исследована ИЖ на основе катиона четвертичного аммония и аниона саркозината – лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS). Благодаря низкой растворимости [153] и ионной природе она является привлекательным электродноактивным соединением. Ионная жидкость TOALS была изучена в составе пластифицированной мембраны ИСЭ, и обнаружен потенциометрический отклик на ряд нитрофенолов и аминокислот [153]. Обладая высокой экстракционной способностью [154], TOALS способна образовывать с нитрофенолят-ионом (и другими анионами) электродноактивное соединение, участвующее далее в обменном процессе между фазой мембраны и водным раствором, формируя потенциометрический отклик. Также было

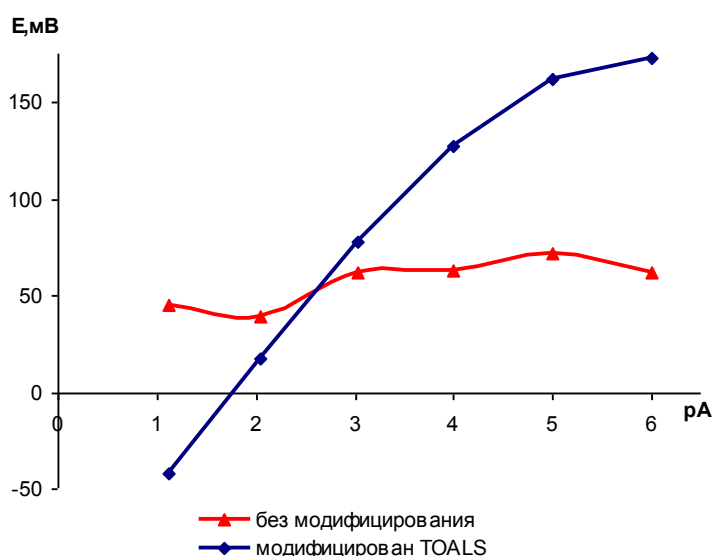
показано, что ИСЭ на основе TOALS проявляет групповую селективность к мононитрофенолам.

Данная ИЖ обладает температурой плавления чуть выше комнатной ( $T_{пл}=26^{\circ}\text{C}$ ). С использованием этого свойства нами был изготовлен твердотельный ИСЭ и изучены его электрохимические характеристики в растворе на примере 4-нитрофенола (4-НФ). Измерение потенциала проводили в растворах при  $pH=pK_a+2$ , где доминирует анионная форма соединения. Так как  $pK_a(4\text{-НФ})=7,15$ , измерения проводили в щелочной области при  $pH \approx 9,2$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что твердотельный электрод в отличие от жидкостного аналога обладает теоретической крутизной электродной функции, хорошей воспроизводимостью потенциала, малым временем отклика, уступая исследованному ранее ИСЭ только по пределу обнаружения (табл. 7). При этом немодифицированный ионной жидкостью планарный электрод не обладает потенциометрическим откликом к 4-НФ (Рис 17).

**Таблица 7.** Сравнение потенциометрических характеристик жидкостного и твердотельного ИСЭ на основе TOALS

Характеристики на 4-НФ	Пластифицированная мембрана [154]	Твердотельная мембрана
$S$ , мВ/дек	-91,7	$-58 \pm 1$
$C_{min}$ , М	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Время отклика, с	~10	~15

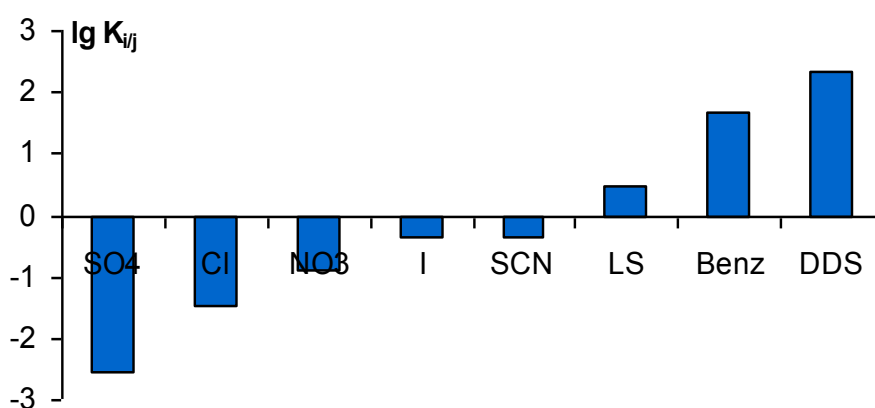


**Рис. 17.** Электродные функции модифицированного TOALS и немодифицированного твердотельных электродов в растворе 4-нитрофенола

Таким образом, показано, что TOALS может быть использован для конструирования твердотельного электрода, пригодного для определения анионной формы нитрофенолов.

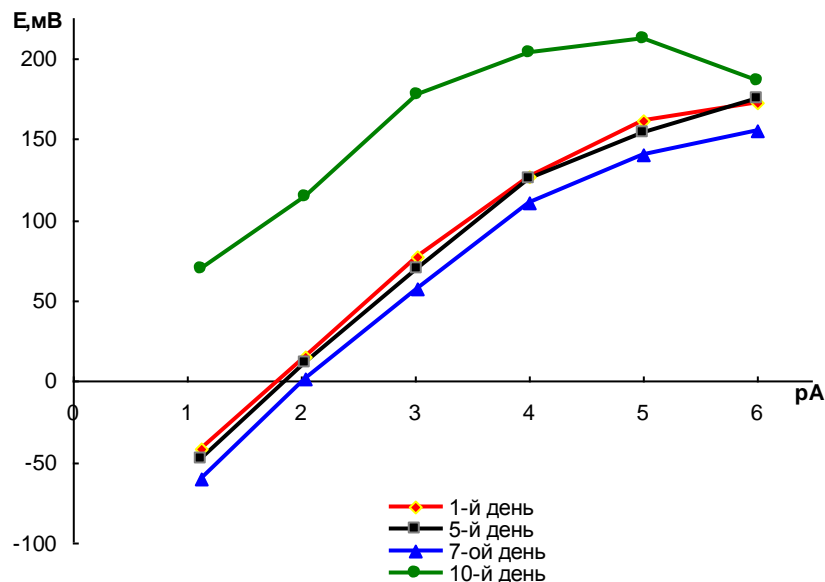
Определены коэффициенты потенциометрической селективности твердотельного ИСЭ к нитрофенолу в присутствии посторонних анионов. Измерения проводили методом бионных потенциалов в  $1 \cdot 10^{-1}$  М растворах солей.

Как видно из рисунка 18, влияние посторонних ионов на отклик к анионной форме 4-НФ растет в ряду  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{LS}^- < \text{Benz}^- < \text{DDS}^-$ , что четко согласуется с рядом липофильности Гофмейстера и свидетельствует об ионообменном механизме взаимодействия ИЖ и фенолят-иона.



**Рис. 18.** Коэффициенты потенциометрической селективности ИСЭ, модифицированного TOALS, к анионной форме 4-нитрофенола в присутствии посторонних ионов

К сожалению, со временем отклик (больше недели) ИСЭ, модифицированного TOALS, на 4-НФ ухудшается (рис. 19). По-видимому, при контактировании с водным раствором ионная жидкость постепенно вымывается с поверхности электрода.



**Рис. 19.** Потенциометрический отклик твердотельного ИСЭ, модифицированного TOALS, в растворе 4-нитрофенола в разные дни

## 4.2. Изучение отклика ИСЭ на аминокислоты

Аминокислоты хорошо растворимы в воде, и, как правило, весьма гидрофильны. Проблема их определения заключается еще и в том, что в широком диапазоне  $pH$  данные соединения существуют в цвиттер-ионной форме, непригодной для ионометрического определения. Близость структур лауроилсаркозината – аниона ИЖ TOALS - и природных аминокислот могут обеспечить возникновение ионообменных процессов и потенциометрического отклика на аминокислоты.

Высказанное предположение подтверждено ранее на примере жидкостной конструкции ИСЭ [154]. Полученные в нашей научной группе результаты продемонстрировали наличие устойчивого отклика TOALS на анионную форму гидрофобных аминокислот, таких как фенилаланин, триптофан и аспарагин.

Целью исследования было создание и изучение поведения твердотельного электрода на основе TOALS в растворах следующих аминокислот: фенилаланина (Phe), триптофана (Trp) и глицина (Gly). Константы кислотности и параметр гидрофобности для исследуемых аминокислот приведены в таблице 8. Измерения проводились при  $pH$  существования анионной формы фенилаланина, глицина и триптофана ( $pH \approx 10$ ).

**Таблица 8.** Константы кислотности и параметр гидрофобности исследуемых аминокислот

Аминокислота	Константы кислотности	Параметр гидрофобности [155]
Phe	$pK_{a1}=2,2$ $pK_{a2}=9,09$	1,79
Trp	$pK_{a1}=2,38$ $pK_{a2}=9,39$	2,25
Gly	$pK_{a1}=2,34$ $pK_{a2}=9,6$	0

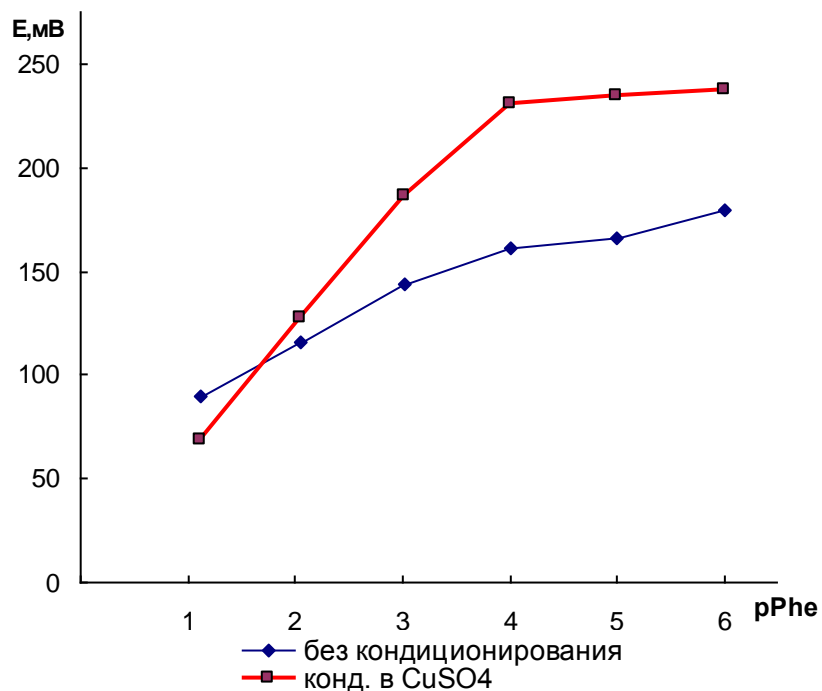
Обнаружено наличие анионного отклика, однако значения потенциала оказались неустойчивы, плохо воспроизводились, наклон электродной функции гораздо ниже нернстовского. Для улучшения электродных характеристик ИСЭ предварительно кондиционировали в растворе  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{CuSO}_4$  в течение часа.

Такой реагент был выбран не случайно. Для связывания карбоксильных групп аминокислот обычно используют соединения со «встроенными» ионами металлов. Как было изучено ранее [156], TOALS хорошо экстрагирует из водных растворов ряд металлов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  и др.

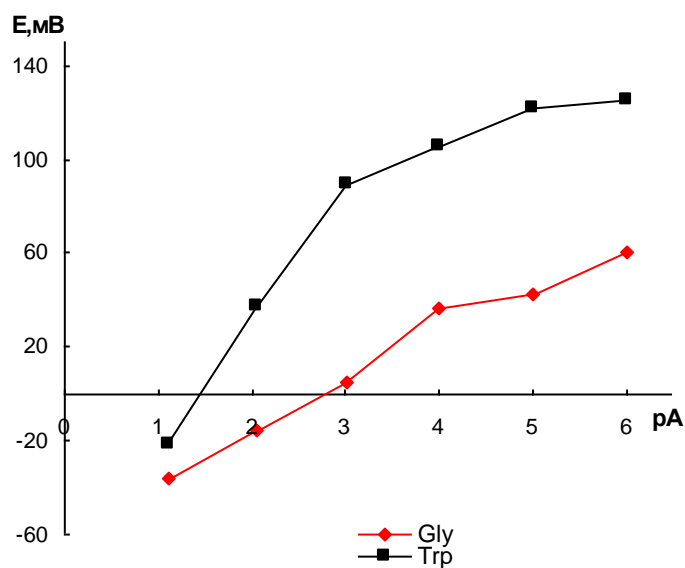
Потенциометрический отклик в растворах аминокислот при рН существования анионной формы изучали с твердотельным ИСЭ после предварительного кондиционирования в растворе  $\text{CuSO}_4$ . Полученные результаты представлены в таблице 9 и на рисунках 20, 21.

**Таблица 9.** Характеристики твердотельного ИСЭ, модифицированного TOALS, в растворе фенилаланина ( $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Характеристики	без кондиционирования	кондиционирование в $\text{CuSO}_4$
S, мВ/дек	$-26 \pm 2$	$-56 \pm 2$
$C_{\min}$ , М	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$



**Рис. 20.** Отклик твердотельного электрода, модифицированного TOALS, в растворе фенилаланина



**Рис. 21.** Отклик модифицированного TOALS электрода в растворах аминокислот глицина (Gly) и триптофана (Trp) после кондиционирования в растворе  $10^{-2}$ М  $\text{CuSO}_4$

Сравнивая характеристики электрода в растворе фенилаланина до и после кондиционирования в растворе  $\text{CuSO}_4$  (табл. 9) можно отметить, что после кондиционирования предел обнаружения снизился на порядок, чувствительность возросла в два раза, наклон электродной функции приблизился к нернстовскому и составил  $-(56 \pm 2)$  мВ/дек (рис. 20).

Для триптофана, более гидрофобного, чем фенилаланин, также наблюдается анионный потенциометрический отклик, однако зависимость потенциала от концентрации аниона аминокислоты линейна лишь в узкой области. Подобное явление может быть связано с необходимостью использовать при определении триптофана более щелочные растворы ( $pK_{a2}=9,4$ ;  $pH \sim 11,5$ ), что может сказаться на всех сложных равновесиях, описанных выше.

Характеризуя отклик на глицин, отметим крутизну электродной функции ниже теоретического значения  $-(22 \pm 1)$  мВ/дек в интервале концентраций  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  М, высокий предел обнаружения, плохую воспроизводимость потенциала (рис. 21). Такая зависимость, очевидно, также обусловлена использованием растворов, с высоким значением pH (как и для триптофана;  $pK_{a2}$  глицина составляет 9,6). Кроме того, не исключено, что столь высокая концентрация ионов гидроксидов оказывает влияние и на мембранный потенциал ИСЭ. Причем при малых концентрациях глицина и триптофана в сильнощелочной среде это влияние сильнее и приводит к искажению отклика электрода на анионную форму аминокислот. Стоит отметить, что в случае Gly подобное поведение ИСЭ может быть обусловлено и гидрофильностью молекулы глицина, что затрудняет замену лауроилсаркозинат-иона на моноанион аминокислоты в мембране ИСЭ.

Таким образом, наилучший отклик твердотельная мембрана проявляет к Phe, средней по гидрофобности аминокислоте, при оптимальном значении  $pH$ .

В связи с улучшением отклика после кондиционирования в растворе  $CuSO_4$  можно предположить, что при этом происходит образование металлокомплексного соединения TOALS в мембране, и последнее будет связывать карбоксильные группы определяемой аминокислоты.

По-видимому, в состав комплекса входит анион N-лауроилсаркозината, а для компенсации заряда иона металла служит анион из водной фазы, в данном случае анион аминокислоты. Таким образом, предполагаемый состав комплекса -  $CuLX$ , где L - анион лауроилсаркозината, X - анион аминокислоты.

Можно предложить следующую схему формирования потенциометрического отклика:

**Стадия 1:** Кондиционирование ИСЭ в растворе сульфата меди:

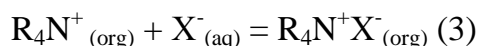




## Стадия 2: Взаимодействие мембраны с аминокислотой



либо



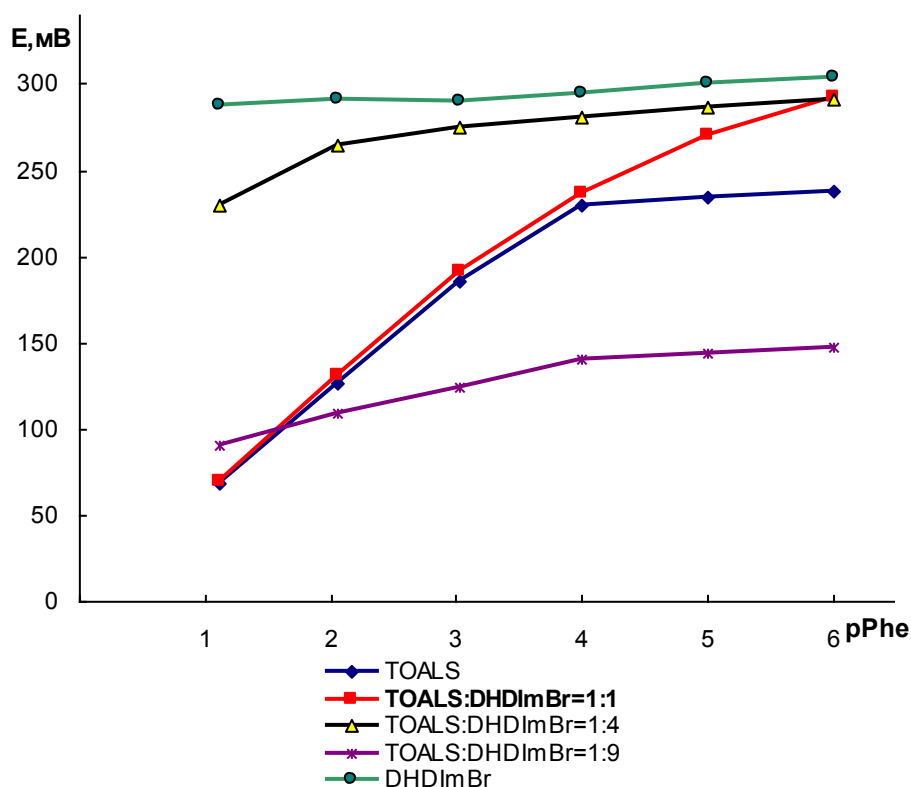
Допущение о существовании гидроксокомплекса в органической фазе (стадия 1) представляется вероятным, поскольку сама ИЖ весьма полярна и содержит значительное количество растворенной воды. Взаимодействие с аминокислотой может протекать по уравнениям 2 и 3.

Хотя строение и точный состав комплекса, полученного в условиях кондиционирования, не изучены, можно предположить, что происходит обмен лауроилсаркозината на анион аминокислоты (стадия 2), что и вызывает потенциометрический отклик. Такой процесс возможен в результате большей устойчивости образующегося комплекса металла с простой аминокислотой (исследуемый водный раствор) по сравнению с N-ацилированной (лауроилсаркозинат – Cu в мембране ИСЭ). Так, например, константа устойчивости комплекса меди с глицином составляет 8,57 [157], тогда как константа устойчивости комплекса меди с N-ацетилглицином того же состава равна 1,30 [158]. Кроме того, TOALS высокополярна, вследствие чего влияние гидрофобного эффекта при обмене анионов может быть небольшим.

В любом случае данные механизмы приведены как возможные варианты взаимодействия, для окончательных выводов требуются дополнительные исследования.

К сожалению, предложенный электрод на фенилаланин недолговечен. Эксплуатационный ресурс составляет 8-9 дней. Все это время электрод проявляет стабильные электрохимические характеристики. Затем наблюдается ухудшение потенциометрического отклика, что, возможно, связано с частичным вымыванием TOALS с поверхности электрода (рис. 19). Мы попытались устранить этот недостаток и для приготовления мембраны твердотельного электрода использовали две ИЖ: TOALS и тугоплавкую и гидрофобную ИЖ – бромид 1,3-дигексадецилимидазолия (DHDImBr). Данная ИЖ не проявляет потенциометрического отклика к фенилаланину (рис. 22). Расплавленную смесь двух ИЖ в различных соотношениях TOALS:DHDImBr (1:1, 1:4, 1:9) наносили на индикаторную поверхность электрода. После полного застывания смеси ИЖ полученные датчики кондиционировали в растворе  $\text{CuSO}_4$ . Все

приготовленные ИСЭ были использованы для измерения потенциала в растворе Phe. Результаты представлены на рисунке 22 и в таблице 10.



**Рис. 22.** Функции твердотельного электрода, модифицированного смесью TOALS+DHDImBr в различных соотношениях, в растворе фенилаланина

**Таблица 10.** 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
S, мВ/дек	$-56 \pm 2$	$-58 \pm 2$	$-27 \pm 3$	$-18 \pm 3$
$S_{\min}$ , М	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
интервал линейности, М	$10^{-1}-10^{-4}$	$10^{-1}-10^{-4}$	-	$10^{-1}-10^{-4}$
время отклика, с	15	15	25	30

По представленным данным видно, что наилучшие характеристики электрода достигаются при соотношении TOALS:DHDImBr, равным 1:1. При остальных пропорциях наблюдается значительное повышение предела обнаружения, снижение крутизны электродной функции и повышение времени отклика. Вероятно, это является следствием того, что в этих композициях количество TOALS, обеспечивающего связывание аналита в мембране, недостаточно, что мешает проявлению устойчивого

анионного отклика. При оптимальном соотношении двух ИЖ в мембранной композиции полученный датчик обладает близким к теоретическому наклоном электродной функции, низким пределом обнаружения и малым временем отклика. Весьма важным свойством данного электрода является увеличение эксплуатационного ресурса. Продолжительность службы модифицированного электрода составляет более пяти месяцев.

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

## **Глава 5. Ионные жидкости на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия и неорганических анионов в качестве активных соединений мембран ИСЭ**

### **5.1. Определение растворимости ионных жидкостей на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия и неорганических ионов**

Определение содержания ИЖ в воде – важная задача для современной аналитической химии. В силу низкой летучести большинства ИЖ наиболее вероятный их способ попадания в окружающую среду – через растворение в воде. В свою очередь, знание о растворимости ИЖ определяет возможность их использования в составе мембран ИСЭ. Благодаря ионной природе ИЖ универсальным методом определения содержания компонентов ИЖ является потенциометрия с использованием ИСЭ на основе ионообменников.

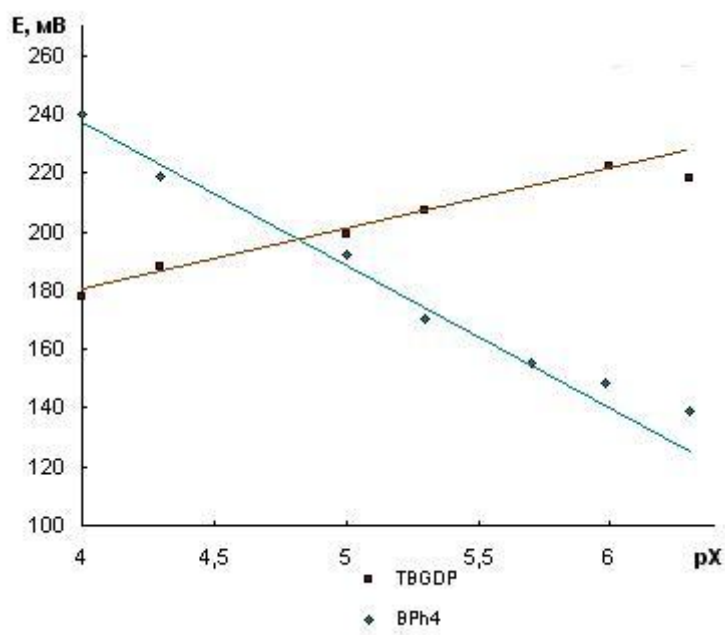
Исследуемые ИЖ состоят из гидрофобного катиона 1,3-дигексадецилимидазолия и неорганических анионов:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ . Эти соединения не описаны в литературе и ранее в аналитической химии не использовались. Важно отметить, что все данные ИЖ являются твердыми при комнатной температуре. Для определения растворимости ИЖ использовали пластифицированные мембраны, содержащие 2% ионообменника. В качестве ионообменников применяли: катионообменник тетрафенилборат натрия ( $\text{BPh}_4$ ) и анионообменник бромид трибутилгексадецилфосфония (TBGDP). Исходя из строения данных ИЖ можно предположить, что большую чувствительность к определяемым анализам проявит мембрана на основе катионообменника.

Установлено, что в растворах ИЖ электроды на основе ионообменников проявляют отклик на анион/катион. При использовании анионообменника TBGDP мембранные ИСЭ показали отклик гораздо ниже теоретического,  $-(19 \pm 2)$  мВ/дек по отношению к  $\text{DNDImBr}$  и  $-(21 \pm 2)$  мВ/дек к  $\text{DNDImI}$  (рис. 23). Неполная анионная функция датчика может быть объяснена конкурирующим проникновением в пластифицированную мембрану гидрофобных катионов имидазолия.

Электрод с мембраной на основе катионообменника  $\text{BPh}_4$  демонстрировал отклик немного ниже теоретического, около 50 мВ/дек для растворов ИЖ  $\text{DNDImBr}$  и  $\text{DNDImI}$  (табл. 11). В целом, можно отметить, что для определения растворимости данных ИЖ оптимально использовать ИСЭ с мембраной на основе катионообменника  $\text{BPh}_4$ , для которого характерна более высокая чувствительность и воспроизводимость измерений.

**Таблица 11.** Характеристики электродов на основе ионообменников в растворах ИЖ  
(n=3, P=0,95)

Исследуемая ИЖ	Ионообменник	S, мВ/дек	Диапазон линейности, М	$C_{\min}$ , М
DHDImBr	TBGDP	$-19 \pm 2$	$1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
	BPh <sub>4</sub>	$+49 \pm 1$	$1 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
DHDImI	TBGDP	$-21 \pm 2$	$1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
	BPh <sub>4</sub>	$+50 \pm 1$	$1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$



**Рис. 23.** Вид электродных функций ИСЭ на основе TBGDP и BPh<sub>4</sub> в растворе DHDImI

Ранее в нашей лаборатории была проведена косвенная оценка растворимости ИЖ DHDImNO<sub>3</sub> с помощью метода Тиндаля [159]. Для этого последовательно разбавляли мутный раствор ИЖ в воде, наблюдая световой конус – конус Тиндаля – при использовании лазерной подсветки, до получения истинного раствора, который казался оптически пустым. Это явление наблюдалось при разбавлении раствора ИЖ до концентрации  $1,25 \cdot 10^{-6}$  М, т.е. растворимость DHDImNO<sub>3</sub> лежит в интервале  $6,25 \cdot 10^{-6}$  М > S >  $1,25 \cdot 10^{-6}$  М. Подобным образом была определена растворимость в воде других ИЖ (табл. 12).

**Таблица 12.** Растворимость ИЖ, определенная с помощью метода Тиндаля

Название ИЖ	Растворимость, мкмоль
DHDI <sub>m</sub> Cl	$8,0 < S < 10,0$
DHDI <sub>m</sub> Br	$5,0 < S < 8,0$
DHDI <sub>m</sub> NO <sub>3</sub>	$1,25 < S < 6,25$
DHDI <sub>m</sub> I	$2,0 < S < 4,0$
DHDI <sub>m</sub> SCN	$1,0 < S < 2,0$

Для надежности полученной информации провели определения растворимости ИЖ DHDI<sub>m</sub>Br и DHDI<sub>m</sub>I с использованием аналитических методов. Описание эксперимента по определению растворимости представлено в разделе 2.3. Значения растворимости исследуемых ИЖ представлены в таблице 13. Данные ионометрии и кондуктометрии согласуются друг с другом.

**Таблица 13.** Растворимость ИЖ, определенная методами ионометрии и кондуктометрии (n=3, P=0,95)

Ионная жидкость	Растворимость, мкмоль	
	ионометрия	кондуктометрия
DHDI <sub>m</sub> Br	$6 \pm 1$	$5 \pm 2$
DHDI <sub>m</sub> I	$3 \pm 2$	$1,8 \pm 0,6$

Данные по растворимости, полученные с помощью метода Тиндаля, для имидазолиевых ИЖ DHDI<sub>m</sub>Br и DHDI<sub>m</sub>I согласуются с результатами ионометрии и кондуктометрии. Анализируя значения растворимости для ряда представленных ИЖ с одинаковым катионом замещенного имидазолия, можно отметить, что природа аниона оказывает влияние на растворимость ИЖ. Гидрофобность аниона растет в ряду: хлорид < бромид < нитрат < иодид < тиоцианат, в этой же последовательности снижается растворимость ИЖ в воде. Так, замена аниона Cl<sup>-</sup> на SCN<sup>-</sup> понижает растворимость в 5 раз.

## **5.2. Ионная жидкость 1,3-дигексадецилимидазолия бромид в мембранах бромид-селективных электродов**

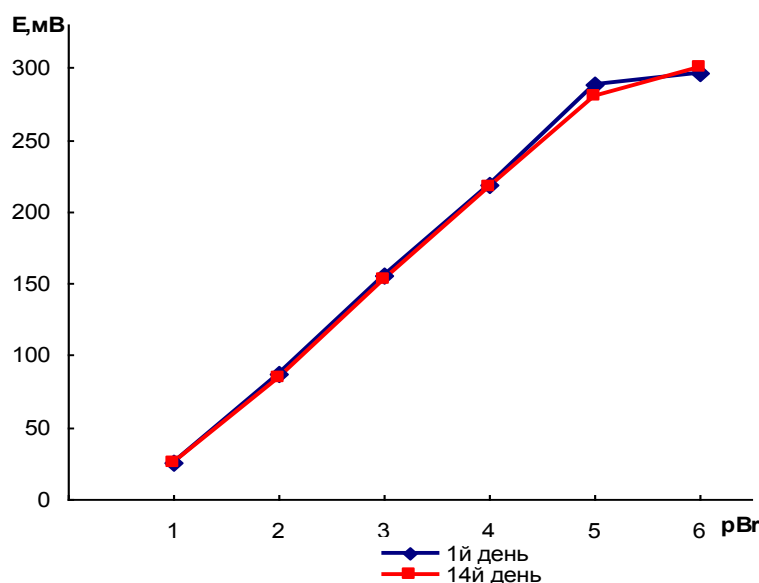
Ионная жидкость 1,3 – дигексадецилимидазолия бромид (DHDI<sub>m</sub>Br) ранее в литературе описана не была. Подобное строение (крупный гидрофобный катион и неорганический анион) позволяет ожидать от данной ИЖ проявления анионообменных

свойств и соответственно - анионного потенциометрического отклика. Кроме того, температура плавления исследуемой ИЖ составляет  $78^{\circ}\text{C}$ , что открывает дополнительные возможности её использования, позволяя так же, как и в описанных выше случаях, конструировать твердотельные ИСЭ на основе планарных печатных электродов. Это является важным шагом на пути к миниатюризации потенциометрических датчиков.

Известно, что конструкция ИСЭ (жидкостной электрод с пластифицированной мембраной или твердотельный) может в существенной степени влиять на основные параметры его функционирования. Для сравнения характеристик потенциометрических датчиков различных конструкций на первом этапе работы исследовали отклик на бромид-ион ИСЭ пластифицированной мембраной.

### 5.2.1. Потенциометрические характеристики жидкостного ИСЭ

Для проверки наличия сигнала на бромид-ион DHDImBr использовали в качестве электродноактивного компонента жидкостного ИСЭ с пластифицированной мембраной. Перед измерением электрод кондиционировали в растворе  $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$  KBr в течение суток. В результате проведенных измерений установлено, что электрод обладает близкой к теоретической крутизной электродной функции  $-(63 \pm 1)$  мВ/дек, широким интервалом линейности функции ( $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$ ) М, прекрасной воспроизводимостью и достаточно низким пределом обнаружения ( $5,7 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ) (рис. 24). В течение, как минимум, 14 дней мембранный потенциал ИСЭ в растворах бромидов четко воспроизводится.

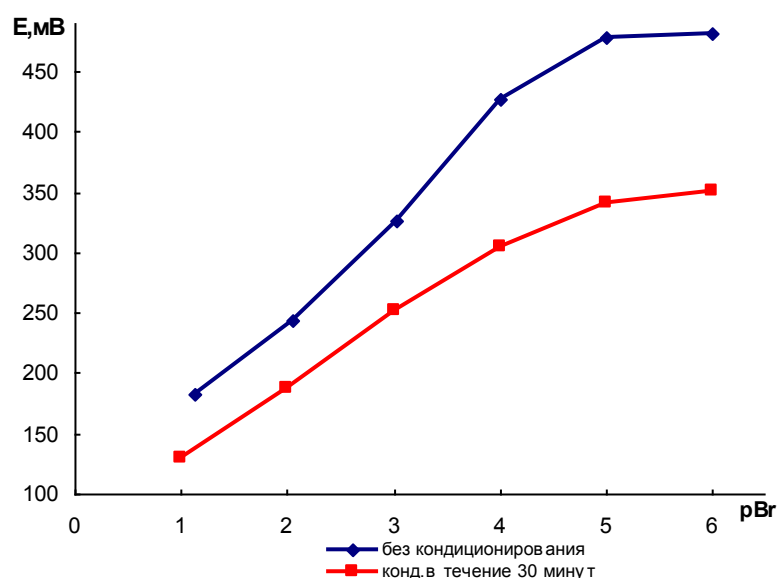


**Рис. 24.** Вид функций жидкостного ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе DHDImBr в растворе бромидов калия

## 5.2.2. Отклик и селективность твердотельного ИСЭ

С использованием ИЖ DHDImBr получен твердотельный планарный электрод («Элком»), изучены его основные электрохимические характеристики. Твердотельный ИСЭ, модифицированный DHDImBr, показал гипер-нернстовский, плохо воспроизводимый отклик  $-(72 \pm 3)$  мВ/дек. С целью улучшения характеристик исследуемый электрод перед измерениями кондиционировали в течение 30 минут в растворе бромида калия с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  М. После чего электрод проявил стабильный, хорошо воспроизводимый отклик на данный анион в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$  М. Сравнение электродных характеристик до и после кондиционирования представлено на рисунке 25 и в таблице 14. По приведенным данным можно сделать вывод, что предварительное кратковременное кондиционирование в растворе бромида калия значительно повышает стабильность сигнала твердотельного сенсора. Наклон электродной функции при этом приблизился к теоретической величине.

Как уже подчеркивалось, процесс изготовления подобных датчиков, крайне прост и занимает 5-10 минут, в то время как для получения традиционных ИСЭ с пластифицированной мембраной требуется немалое время (порядка суток). Кроме того, кондиционирование в растворе потенциалоопределяющего иона занимает также сутки или несколько дней, а модифицированные планарные потенциометрические датчики можно использовать после кондиционирования в течение небольшого времени (от нескольких минут до часа).



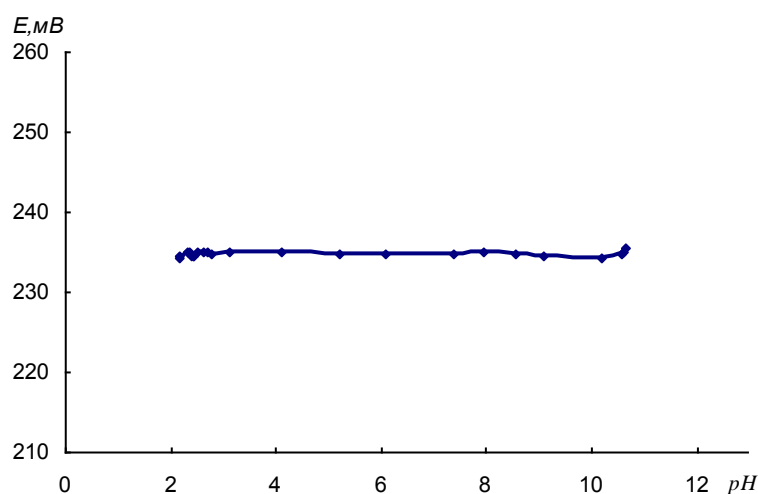
**Рис. 25.** Вид электродных функций ИСЭ на основе DHDImBr до и после кондиционирования в растворе бромид-иона



**Таблица 14.** Характеристики твердотельного ИСЭ на основе DHDImBr (n=5, P=0,95)

Электрохимические характеристики	ИСЭ на бромид	
	после кондиционирования	до кондиционирования
Наклон, мВ	$-58,5 \pm 0,7$	$-72 \pm 3$
$S_{\min}$ , М	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Интервал линейности, М	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$

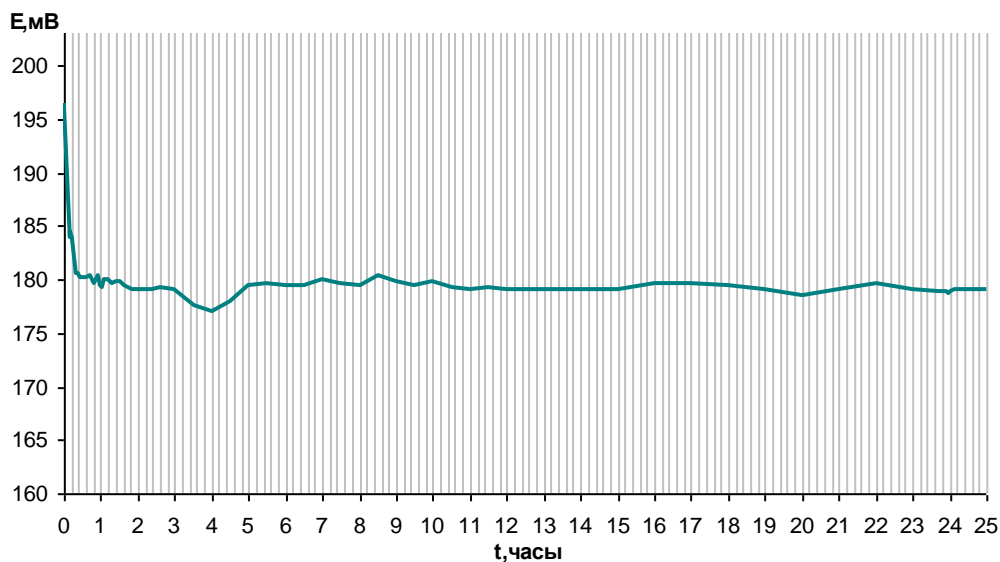
Установлено, что в интервале рН 2 - 11 ИСЭ работает стабильно, потенциал датчика не зависит от кислотности исследуемого раствора (рис. 26).



**Рис. 26.** рН - функция твердотельного электрода, модифицированного DHDImBr

Время отклика даже в разбавленных растворах составляет не более 15 секунд. Оно имеет большое значение в ионометрии, так как определяет экспрессность измерений, что в свою очередь очень сильно влияет на производительность метода в целом.

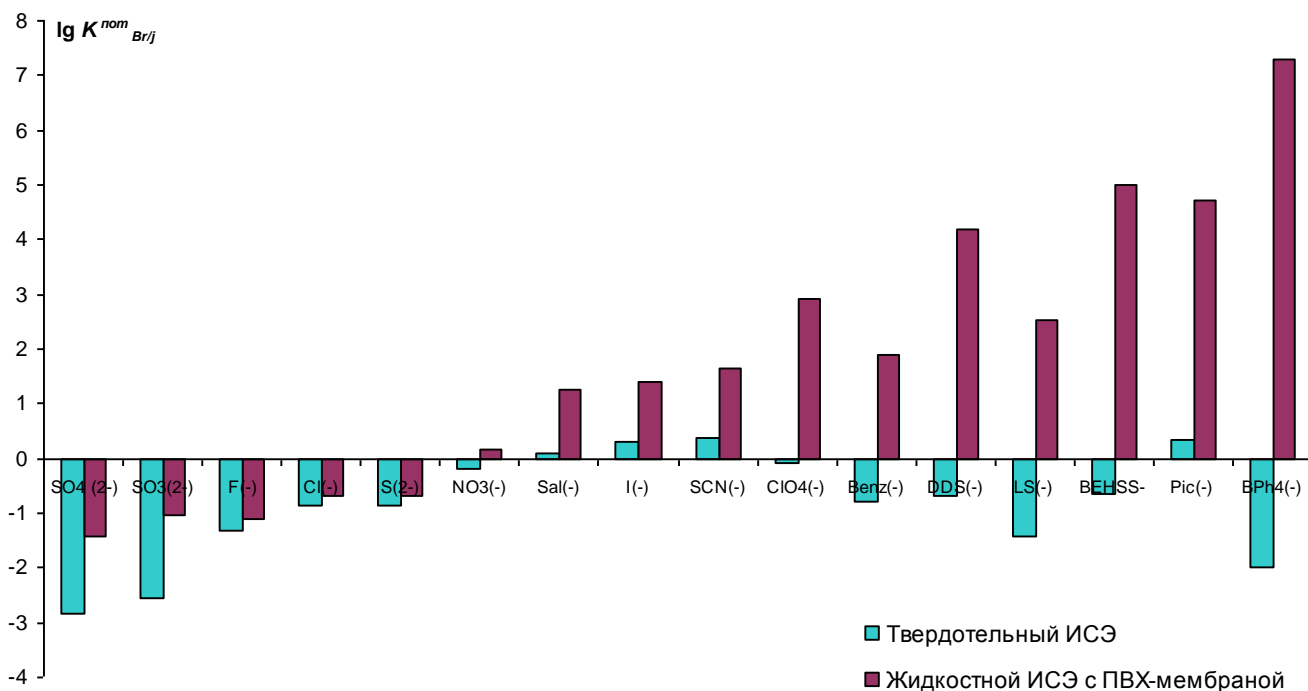
Также обнаружено, что в течение нескольких часов электрод демонстрирует стабильный воспроизводимый потенциал даже в разбавленном растворе бромида (рис. 27). Суммарное время, в течение которого исследуемый ИСЭ пригоден для измерений, составляет около 700 часов; общий период эксплуатации более двух лет. После измерений электрод хранили в сухом состоянии при комнатной температуре.



**Рис. 27.** Время отклика и дрейф потенциала ИСЭ, модифицированного DHDImBr, в растворе  $10^{-4}$  М КВг

Селективность жидкостного и твердотельного электродов на основе DHDImBr по отношению к бромиду в присутствии посторонних анионов исследовали методом бионных потенциалов. Выше было показано, что как в твердотельной мембране, так и будучи “растворенной” в полимерной мембране, ИЖ проявляет свойства анионообменника, чувствительного к бромиду и другим анионам.

Для жидкостного ИСЭ на основе DHDImBr селективность пластифицированной мембраны соответствует ряду Гофмейстера: определению бромид-иона не мешают  $\text{SO}_4^{2-}$ , F, Cl<sup>-</sup> (десяти- и стократные количества), в то время как гидрофобные неорганические и органические анионы оказывают сильное мешающее влияние на работу электрода (рис. 28). Влияние посторонних анионов на результаты потенциометрического определения бромида возрастает в ряду:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{S}^{2-} \approx \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{Sal}^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{Benz}^- < \text{LS}^- < \text{ClO}_4^- < \text{DDS}^- < \text{Pic}^- < \text{BEHSS}^- < \text{BPh}_4^-$ .



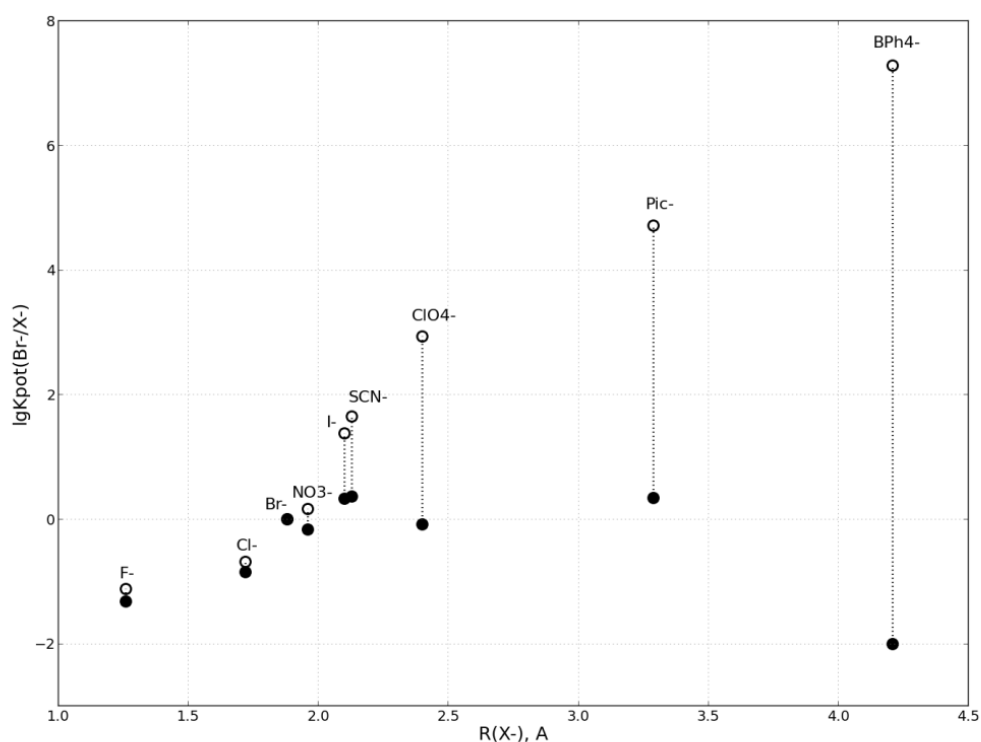
**Рис. 28.** Потенциометрическая селективность твердотельного и жидкостного ИСЭ, модифицированных DHDImBr, к бромиду.

Sal – салицилат, Benz – бензоат, DDS – додецисульфат, LS – лауроилсаркозинат, BEHSS – бис(2-этилгексил) сульфосукцинат, Pic – пикрат, BPh<sub>4</sub> – тетрафенилборат.

Ряд селективности твердотельного сенсора принципиально иной и в целом не соответствует ряду липофильности Гофмейстера:  $SO_4^{2-} < SO_3^{2-} < BPh_4^- < LS^- < F^- < S^{2-} < Cl^- < Benz^- < DDS^- < BEHSS^- < NO_3^- < ClO_4^- < Sal^- < I^- < Pic^- < SCN^-$  (рис. 28).

Сравнение коэффициентов потенциометрической селективности жидкостного и твердотельного ИСЭ, а также справочные данные по энергии гидратации и ионному радиусу бромиды и посторонних анионов представлены в таблице 15. Анионы расставлены в порядке уменьшения их энергии гидратации. Как уже было сказано выше, селективность жидкостного ИСЭ соответствует ряду липофильности Гофмейстера (рис. 28). Наибольшее мешающее воздействие на определение целевого иона оказывают объемные и гидрофобные органические ионы – тетрафенилборат, бис(2-этилгексил)сульфосукцинат, бензоат и пикрат. Среди неорганических анионов самое сильное влияние оказывает перхлорат-ион. Как и следовало ожидать, чем выше заряд мешающего иона и чем он меньше, тем слабее его мешающий эффект. Интересным исключением стал бензоат, чье воздействие на потенциал пластифицированной мембраны оказалось выше ожидаемого.

Отметим, что сильно гидратированные ионы не оказывают значительного влияния на чувствительность обоих сенсоров к бромиду, т.е. здесь селективности твердотельного и жидкостного ИСЭ близки. Совсем другая ситуация наблюдается для объемных анионов (с большим ионным радиусом), которые перечислены в нижней части таблицы 15. Так, в случае тетрафенилбората выигрыш в селективности для твердотельного электрода достигает 9 порядков. Данные по зависимости коэффициентов селективности электродов от радиусов анионов наглядно свидетельствуют, что селективность твердотельного ИСЭ связана с размером постороннего аниона. Для жидкостного ИСЭ зависимость коэффициентов селективности от размера иона линейна, а для твердотельного – характеризуется размытым максимумом при 2,0 Å (радиус бромид-иона составляет 1,88 Å). Наиболее вероятное объяснение заключается в том, что более объемные анионы дискриминируются из-за стерических ограничений, накладываемых твердым ионным материалом мембраны. Анионы с меньшим ионным радиусом слабее удерживаются мембраной вследствие их сильной гидратации.

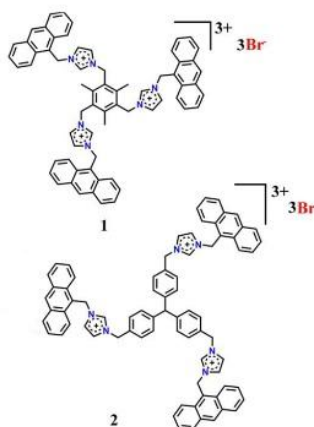


**Рис. 29.** Зависимость коэффициентов потенциометрической селективности бромид-селективных жидкостного (○) и твердотельного (●) электродов на основе DHDImBr от размеров ионов

**Таблица 15.** 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 работы [160]; в случае их отсутствия в литературе оценены с помощью метода Межова и соавт. [161]. Данные, полученные с помощью жидкость-жидкостной экстракции, помечены звездочкой.

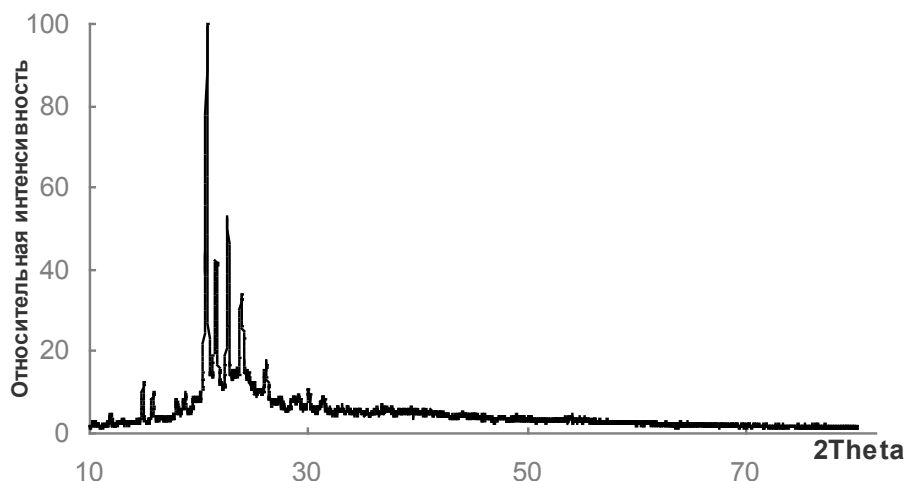
Анион ( $X^-$ )	$\lg k_{Br/X}^{pot}$		$\Delta G_h(X^-)$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$R(X^-)$ , Å
	Твердотельный ИСЭ	Жидкостной ИСЭ		
$S^{2-}$	-0,87	-0,68	-1315	1,91
$SO_3^{2-}$	-2,54	-1,4	-1295	2,00
$SO_4^{2-}$	-2,82	-1,43	-1080	2,30
$F^-$	-1,32	-1,12	-465	1,26
$Cl^-$	-0,85	-0,69	-340	1,72
Бензоат, $Benz^-$	-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	–	–

При анализе данных таблицы 15 и рисунка 29 можно заметить, что пикрат-ион выпадает из общей тенденции, обнаруженной для твердотельного датчика: его влияние оказывается сильнее, чем ожидалось в соответствии с размером иона и данным по гидратации. Возможно, это связано со специфическими взаимодействиями ароматического пикрат-иона с диалкилимидазолиевым катионом. В качестве примера приведем статью [162], в которой описывается флуориметрическое определение с использованием рецепторов, содержащих катион имидазолия. Две трис-имидазолиевые соли (рис. 30) образуют комплекс с пикрат-ионом, позволяя селективно определять пикриновую кислоту на уровне ppb ( $10^{-9}$ М) в водных и органических средах.



**Рис. 30.** Структурные формулы трис-имидазолиевых солей [162]

Предполагаемые ограничения (по размеру определяемого аниона) в селективности твердой мембраны могут быть связаны с наличием кристалличности у DHDImBr (ри. 31). Рентгенофазовый анализ подтверждает наличие кристаллической структуры твердой ИЖ. Однако вырастить кристалл достаточных размеров для детального описания элементарной ячейки не удалось вследствие необходимости длительного процесса кристаллизации при жестких условиях. В подтверждение нашим словам, в статье [163] Ли с соавт. сообщают, что бромидная соль с катионом 1,3-дигексадецилимидазолия является кристаллом при комнатной температуре. Однако, авторы отмечают, что температура плавления соли составляет  $45,7^{\circ}\text{C}$ , а температура плавления нашего образца DHDImBr равна  $78,0^{\circ}\text{C}$ . Такое поведение типично для ионных жидкостей, и связано с ротационной изомерией в боковых полиметиленовых цепях катиона имидазолия. В качестве примера приведем два изомера 1,3-бутилметилимидазолия хлорида, которые показывают разные температуры плавления, различающиеся на  $25^{\circ}\text{C}$  [165, 166].



**Рис. 31.** Порошковая дифрактограмма DHDImBr

В целом можно отметить, что твердотельный электрод существенно превосходит свой аналог с пластифицированной мембраной, как по селективности определения, так и по воспроизводимости потенциометрического отклика. Обнаруженные различия в свойствах мембран непосредственно связаны с механизмом формирования потенциометрического отклика. Так, в составе пластифицированной мембраны жидкостного ИСЭ исследуемая ИЖ функционирует как классический ионообменник со всеми характерными для данного случая проявлениями свойств. В твердом состоянии в составе твердотельного электрода ИЖ проявляет свойства кристаллической мембраны.

Отметим, что разработанный электрод имеет очевидные преимущества и перед известными ИСЭ на бромид с кристаллической мембраной, образованной малорастворимыми соединениями серебра и ртути. Прежде всего, это связано с селективностью к бромиду в присутствии сульфид и сульфит – анионов. Их наличие в исследуемом растворе ограничивает использование любого коммерческого электрода с кристаллической мембраной на основе  $\text{AgBr}$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgBr}$ . Немаловажным фактором при выборе ИСЭ является также и вопрос стоимости. Анализ коммерческих предложений различных производителей (см. литературный обзор) свидетельствует о существенно большей доступности разработанного нами ИСЭ. Что касается стоимости предложенного электрода, то она составляет около 150 руб.

### 5.2.3. Влияние материала токоотвода на характеристики твердотельного бромид-селективного электрода

С целью изучения влияния материала токоотвода на электрохимические характеристики ИСЭ при создании твердотельных электродов были использованы следующие материалы: Ag, AgCl/Ag, Pt. Кроме того, твердотельные электроды получали на основе печатных электродов, произведенных российскими компаниями «Элком», «Rusens» с индикаторной поверхностью из графитовой пасты, а также чешской фирмой «BVT» с индикаторной поверхностью из графитовой пасты, платины, серебра и золота. В качестве электродноактивного соединения использовали ИЖ DHDImBr. Во всех случаях на поверхность токоотвода наносили расплавленную ионную жидкость, после затвердевания расплава электрод готов к работе. Готовые электроды хранили в сухом состоянии при комнатной температуре.

**Таблица 16.** Значения удельной проводимости некоторых веществ

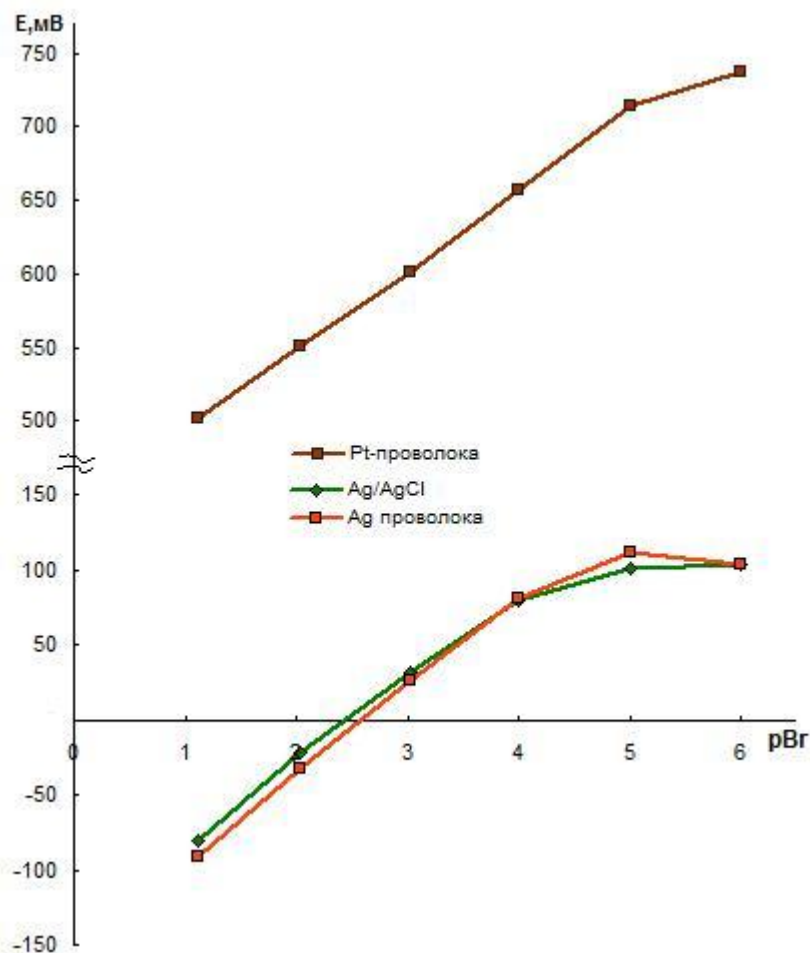
Вещество	Удельная проводимость, См/м
Серебро	62 500 000
Золото	45 500 000
Платина	9 350 000
Графит	125 000

В таблице 16 приведены значения удельной проводимости веществ, по их значениям можно сделать предположение, что наилучшими характеристиками должен обладать электрод с токоотводом из серебра.

#### **Электроды типа «покрытая проволока»**

В ходе эксперимента обнаружено, что электроды с токоотводами на основе серебра обладают хорошей воспроизводимостью. Наклоны электродной функции близки к теоретическому и составляют для Ag/AgCl токоотвода  $-(58 \pm 1)$  мВ/дек, и для токоотвода из серебра  $-(59 \pm 1)$  мВ/дек; При использовании Ag-токоотвода предел обнаружения составляет  $2,2 \cdot 10^{-5}$  М, для хлоридсеребряного токоотвода –  $9 \cdot 10^{-5}$  М (рис. 32).





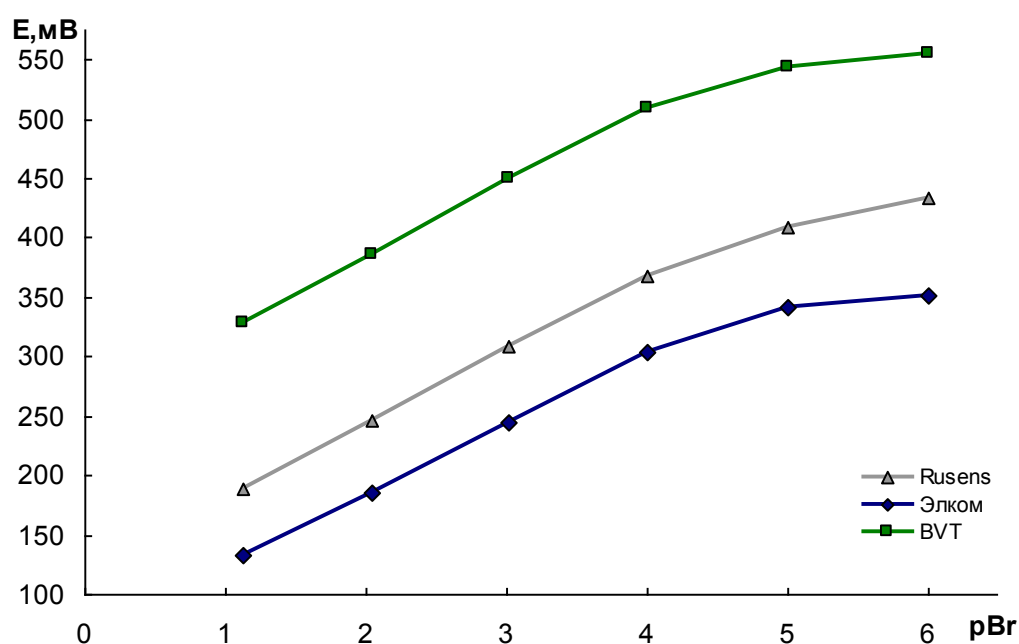
**Рис. 32.** Электродные функции твердотельных ИСЭ на основе DHDImBr с различными токоотводами в растворе бромида калия

Для электрода с токоотводом из платины характерны хорошая воспроизводимость, близкая к теоретической крутизна функции  $-(56,8 \pm 0,8)$  мВ/дек и низкий предел обнаружения ( $4,0 \cdot 10^{-6}$  М) (рис. 32).

В целом, характеристики изученных твердотельных электродов близки между собой, однако в случае платинового токоотвода наблюдается немного лучшая воспроизводимость потенциала, более широкий диапазон линейности электродной функции, но немного меньшая крутизна электродной функции. Нужно отметить, что ресурс работы электродов с токоотводами из всех исследуемых материалов ограничен и составляет не более месяца для электрода с серебряным токоотводом, около недели и 1-2 дня для хлоридсеребряного и платинового токоотвода, соответственно. Причиной такого малого срока службы электродов, вероятно, является недостаточная адгезия ионной жидкости к поверхностям металлических токоотводов.

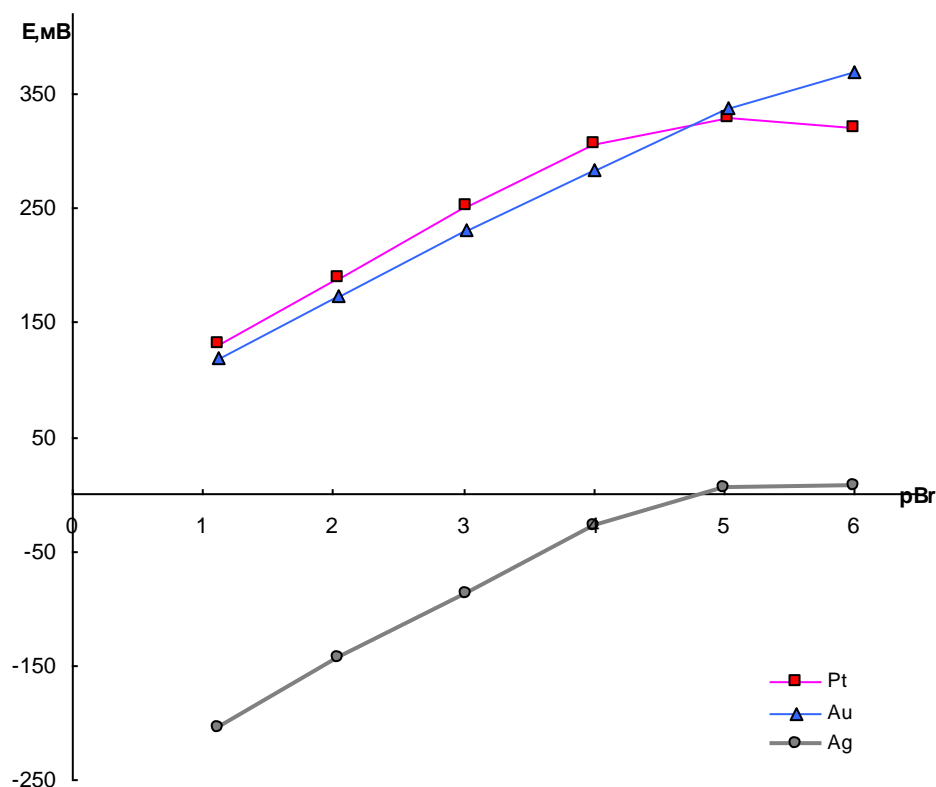
## Твердотельные сенсоры на основе печатных электродов

Установлено, что твердотельные печатные электроды с графитовой индикаторной поверхностью, модифицированные ИЖ, демонстрируют гипернернстовский анионный отклик к бромиду. При предварительном кондиционировании в  $1 \cdot 10^{-4}$ М KBr в течение 30 минут отклик электродов становится близким к теоретическому. При использовании электродов «Rusens» и «BVT» наклоны электродной функции немного выше теоретического, и после кондиционирования в растворе бромида в течение 30 минут становятся близкими к нернстовскому значению; в остальном, их характеристики близки к свойствам электрода полученного от компании «Элком» (рис. 33).



**Рис. 33.** Вид функций твердотельных печатных ИСЭ с графитовой индикаторной поверхностью, модифицированных DHDImBr, в растворе бромида калия

В ходе исследования свойств электродов «BVT» с индикаторными поверхностями из Pt, Au, Ag, установлено, что лучшие характеристики демонстрирует сенсор с поверхностью из золота. Для него характерен наклон электродной функции немного ниже теоретического  $-(56,2 \pm 0,8)$  мВ/дек, но при этом наблюдаются хорошая воспроизводимость и достаточно низкий предел обнаружения ( $2,0 \cdot 10^{-6}$ М) (рис. 34). Другие электроды с поверхностями из платины и серебра также проявляют нернстовский отклик к бромид-иону в широком интервале концентраций (рис. 34).



**Рис. 34.** Электродные функции твердотельных печатных электродов с различными индикаторными поверхностями, модифицированных DHDImBr, в растворе бромида калия

Ниже представлены электрохимические характеристики изученных электродов (табл. 17). Все сенсоры демонстрируют хорошо воспроизводимый анионный отклик по отношению к бромиду. Электроды, полученные с использованием металлических токоотводов, не уступают по характеристикам их печатным аналогам, а по отдельным свойствам превосходят их. Так, если сравнивать по свойствам платиновый токоотвод в обычном варианте и в варианте печатного электрода, то для первого случая характерен увеличенный интервал линейности электродной функции и более низкий предел обнаружения. По нашему мнению, такое улучшение может быть связано с бóльшей площадью поверхности контакта токоотвода с электродноактивным компонентом при использовании платиновой проволоки. Следует отметить, что среди металлических токоотводов в печатных электродах лучшими свойствами обладает планарный печатный электрод с токоотводом из золота. Исходя из значений удельной проводимости веществ, мы ожидали, что лучшими характеристиками должен обладать электрод с токоотводом из серебра. Несоответствие теоретических рассуждений и экспериментальных результатов можно объяснить образованием малорастворимого соединения с бромидом при использовании печатного электрода с серебряным токоотводом ( $K_s(\text{AgBr})=5,3 \cdot 10^{-13}$ ), что, очевидно, искажает отклик на бромид. К сожалению, все металлические электроды

имеют один существенный недостаток – это малый эксплуатационный ресурс, что, возможно, связано с низкой адгезией затвердевшей ионной жидкости к металлу. Электроды, полученные при использовании печатных электродов с индикаторной поверхностью из графита, демонстрируют не только удовлетворительные электрохимические характеристики, но и чрезвычайно длительный эксплуатационный ресурс – суммарное время стабильной работы, как отмечено выше, в период проведения измерений составляет около 30 суток (700 часов), общее время эксплуатации более двух лет.

**Таблица 17.** Сравнительные характеристики твердотельных электродов с токоотводами различной природы (n=3, P=0,95)

Электрод	Токоотвод	$C_{min}, M$	$S, mV/дек$	Срок эксплуатации	Интервал линейности, M
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»)	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$-62 \pm 1$	около года	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$
	Графит («BVT»)	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$-63 \pm 1$	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»)	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$-57 \pm 1$	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	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$-59 \pm 1$	1 месяц	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$
	Хлорид-серебряный	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$-58 \pm 1$	1 неделя	$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4}$
	Платиновый	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$-56,8 \pm 0,8$	1-2 дня	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$

Можно сделать вывод, что природа материала токоотвода слабо влияет на отклик ионочувствительной мембраны на основе DHDImBr к бромид-иону. Предел обнаружения меняется от  $9,0 \cdot 10^{-5} M$  для токоотвода AgCl/Ag до  $2,0 \cdot 10^{-6} M$  (токоотвод – золото); крутизна электродной функции во всех случаях близка к теоретической.

Основное различие – срок функционирования датчика. Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования токоотводов различной природы, что позволяет оптимизировать характеристики твердотельного датчика, ориентируясь на конкретную задачу, и повышает доступность процесса изготовления твердотельного датчика на основе DHDImBr.

#### 5.2.4. Использование графена в конструкции твердотельного бромид-селективного электрода

Для улучшения характеристик твердотельных электродов таких, как время отклика, воспроизводимость и стабильность потенциала, в качестве промежуточного слоя (медиатора) между поверхностью токоотвода и слоем электродноактивного вещества использовали восстановленный оксид графена (ВОГ). Из литературы известно, что графен и его производные при введении в конструкцию твердотельного датчика позволяют улучшить электрохимические характеристики электрода за счет обеспечения более плавного перехода от ионной к электронной проводимости. Так, графитовая поверхность печатного электрода состоит из большого количества разориентированных углеродных слоёв, проводимость которых в зависимости от ориентации в пространстве может меняться. Введение графена (ВОГ) способно сглаживать неровности индикаторной поверхности печатного электрода. Кроме того, ВОГ обладает высокой подвижностью носителей заряда и развитой поверхностью (большим соотношением площадь:объем). Все это может улучшить адгезию между мембраной и токоотводом (рис. 35).

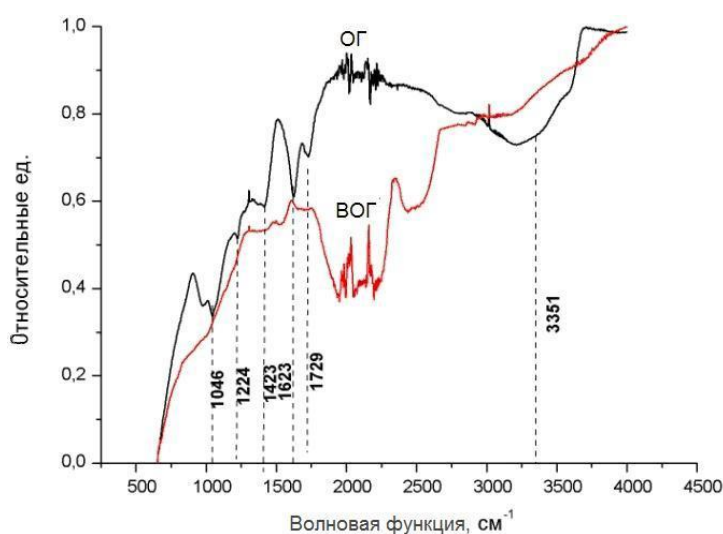


Рис. 35. Схема строения твердотельного электрода

Синтез ВОГ осуществлен химическим и электрохимическим способами. Из литературы известно, что чаще всего ВОГ получают химическим восстановлением [87]. Такой способ получения имеет свои ограничения, к ним можно отнести невозможность контроля толщины пленки, необходимость использования токсических реактивов (например, восстановление гидразином). В нашем случае для химического восстановления был выбран мягкий восстановитель – аскорбиновая кислота.

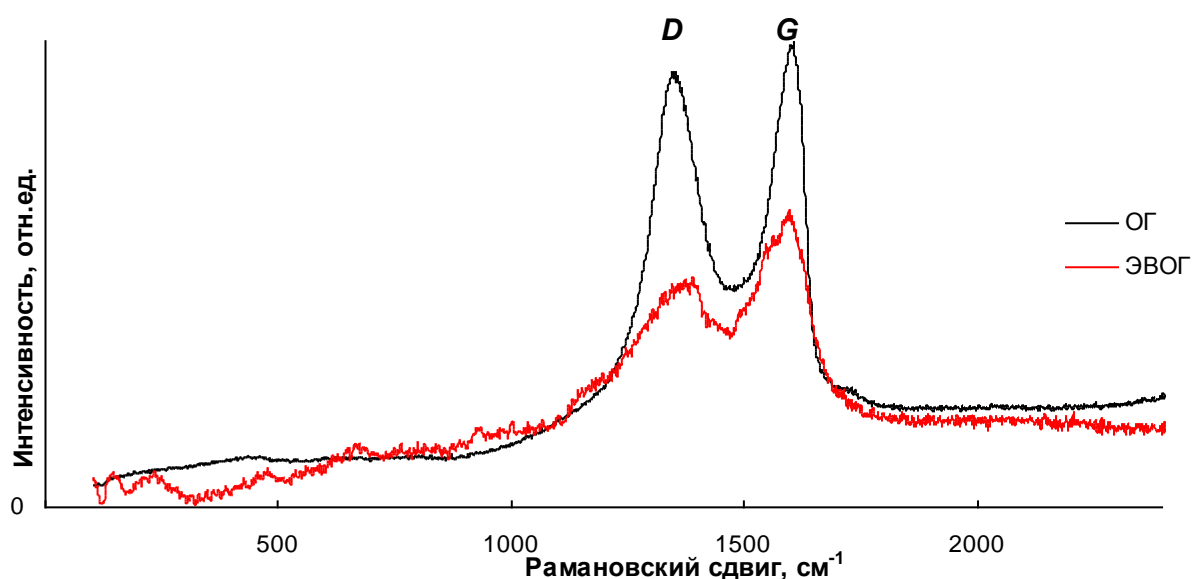
Недавно в качестве способа получения ВОГ было предложено электрохимическое восстановление ОГ методом циклической вольтамперометрии [166]. Этот способ состоит из двух стадий: на поверхность электрода наносили раствор ОГ, после высыхания проводили электрохимическое восстановление. Исследования в данной области были продолжены, и в нашей работе электрохимическое восстановление проводили в соответствии с рекомендациями работы [89], где электроосаждение графена на поверхность стеклоуглеродного стержня осуществляли с помощью циклической вольтамперометрии прямо из раствора ОГ. При таком способе восстановления образование пленки графена на поверхности происходит в одну стадию. Условно этот процесс можно поделить на два этапа: на первом осуществляется концентрирование оксида графена в приэлектродных слоях, а затем его электрохимическое восстановление.

Для контроля процесса восстановления ВОГ, полученный двумя различными способами, исследовали методами ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния. На рисунке 36 представлен ИК-спектр ОГ до и после восстановления аскорбиновой кислотой, указанные полосы отвечают за содержание кислорода в веществе. Полосы при 1046, 1224 и 1729  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям в кислородных группах С-О, С-ОН, С=О соответственно. Полоса при 1423  $\text{см}^{-1}$  соответствует характеристическим колебаниям группы С-О. Полоса при 1623  $\text{см}^{-1}$  отвечает за колебания адсорбированной воды. Полоса при 3351  $\text{см}^{-1}$  отвечает за колебания связи О-Н [167]. Как можно заметить, после восстановления интенсивность полос, отвечающих за колебания кислородсодержащих функциональных групп, заметно уменьшилась.



**Рис. 36.** Данные ИК-спектроскопии оксида графена (ОГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ)

Спектр комбинационного рассеяния ОГ и электрохимически восстановленного оксида графена (ЭВОГ) демонстрирует наличие характерного пика *G* ( $1600\text{ см}^{-1}$ ), отвечающего за колебания соседних атомов углерода в графитовой матрице, и пика *D*, отвечающего за дефекты в углеродной структуре. Можно отметить, что в исходном ОГ интенсивность пика *D* значительно выше, чем в случае ЭВОГ ( $1350\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 37). Дефектами являются как присутствующие в оксиде графена различные кислородсодержащие функциональные группы, так и возможные разрывы гексагональной структуры, образующиеся в ходе окисления и расслоения графита. Спектры ОГ и полученного ЭВОГ весьма различаются, понижение пиков *D* и *G* свидетельствует о восстановлении исходной графитовой матрицы.

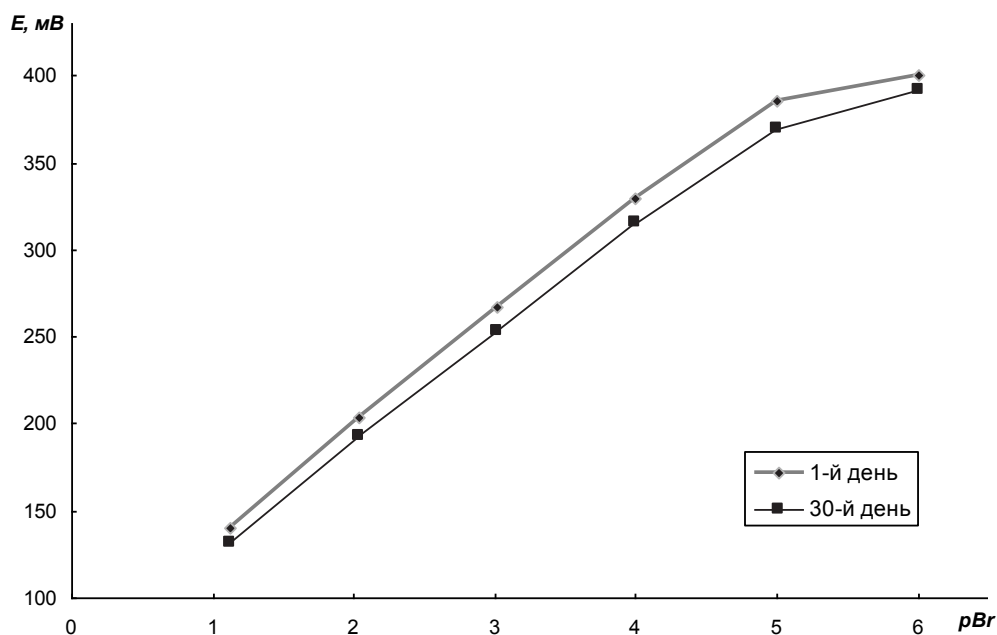


**Рис. 37.** Спектр комбинационного рассеяния исходного оксида графена и восстановленного с помощью циклической вольтамперометрии

Как было нами установлено выше, печатный электрод, модифицированный бромидом 1,3-дигексадецилимидазолия, проявляет воспроизводимый нернстовский отклик по отношению к бромид-иону. В данном разделе исследована возможность использования ВОГ для улучшения характеристик твердотельного ИСЭ и приведено сравнение полученных сенсоров.

Исследован потенциометрический отклик электродов, содержащих ВОГ, полученный методом восстановления с помощью аскорбиновой кислоты. Данный твердотельный электрод демонстрирует отклик к бромид-иону с крутизной электродной функции чуть выше нернстовского значения. Наклон электродной функции составляет  $-(63,2 \pm 0,7)$  мВ/дек, время отклика не превышает 15 с. (в растворе  $10^{-4}$ М KBr), предел

обнаружения равен  $4,2 \cdot 10^{-6}$  М (рис. 38). Отметим, что чувствительность и воспроизводимость измерений сенсора в течение 30 дней эксплуатации практически не меняются.



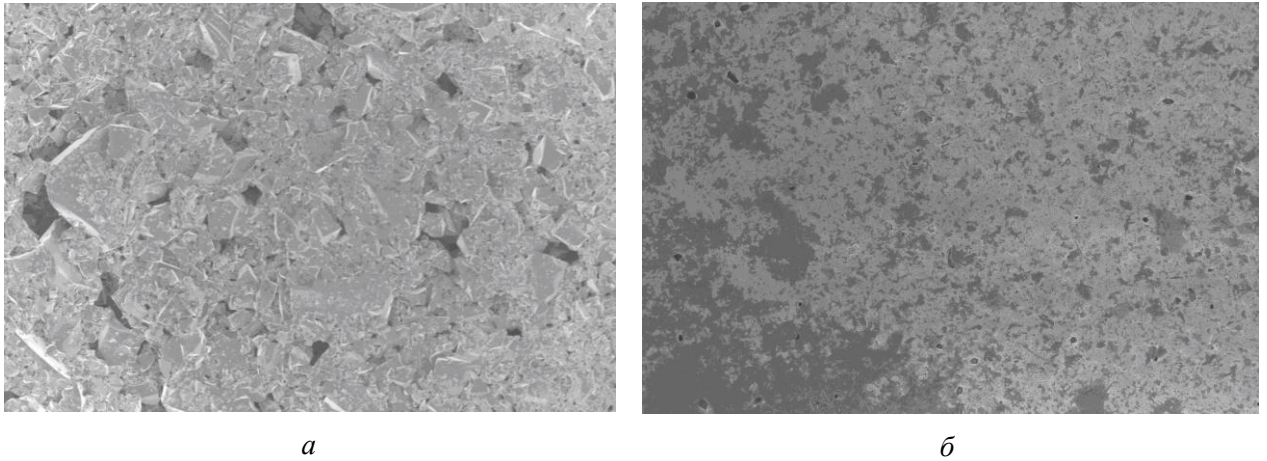
**Рис. 38.** Электродная функция сенсора с химически восстановленным оксидом графена (ВОГ), модифицированного DHDImBr, в растворе бромида калия

Недостатком химического метода восстановления ОГ является неравномерное распределение оксида графена по поверхности электрода из-за растекания капли раствора ОГ и, как следствие, невозможность контроля толщины плёнки ВОГ.

Другим способом получения ВОГ является его электроосаждение, которое проводили с помощью циклической вольтамперометрии. При данном способе получения ВОГ появляется возможность оптимизации восстановления варьированием количества циклов прокрутки потенциала и концентрации раствора. Вследствие чего, плёнка получается более тонкой и однородной по толщине, что улучшает адгезию между ионной жидкостью и графитом.

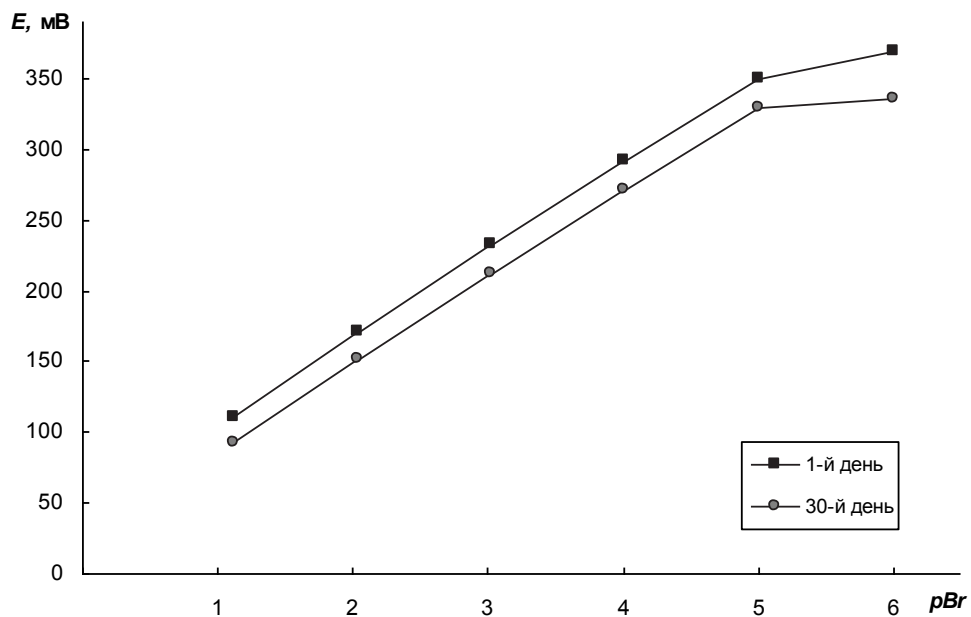
Морфологию полученных частиц изучали при помощи данных сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 39 представлены снимки плёнок ОГ на поверхности печатного электрода. Видно, что нами получена сплошная пленка, неровности вызваны исходными неровностями углеродной подложки.





**Рис. 39.** Поверхность печатного электрода без (а) и с нанесенной пленкой (б) электрохимически восстановленного оксида графена по данным сканирующей электронной микроскопии

Электрод с ВОГ, полученным с помощью циклической вольтамперометрии, демонстрирует близкий к теоретическому наклон электродной функции  $-(60,7 \pm 0,4)$  мВ/дек (рис. 40) и очень хорошую воспроизводимость сигнала даже без предварительного кондиционирования в растворе бромида калия. Время отклика не превышает 15 с, предел обнаружения равен  $3,0 \cdot 10^{-6}$  М.



**Рис. 40.** Электродная функция сенсора с электрохимически восстановленным оксидом графена, модифицированного DHDImBr, в растворе бромида

**Таблица 18.** Сравнение характеристик твердотельных электродов на бромид-ион с использованием ВОГ ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Характеристики электродов	DHDI <sub>m</sub> Br	DHDI <sub>m</sub> Br + ВОГ	DHDI <sub>m</sub> Br + ЭВОГ
$S$ , мВ/дек	$-58,5 \pm 0,7$	$-63,2 \pm 0,8$	$-60,7 \pm 0,4$
$c_{\min}$ , М	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Интервал линейности, М	$10^{-1} - 10^{-4}$	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-1} - 10^{-5}$
Время отклика, с	15	15	15

При сравнении свойств полученных электродов, модифицированных ИЖ без ВОГ и с нанесенным ВОГ, можно отметить, что его введение положительно повлияло на работу электродов (табл. 18). В частности, наклон электродной функции стал близким к теоретическому, улучшилась воспроизводимость потенциала. Также снизился предел обнаружения бромида, расширился диапазон линейности электродной функции. Время отклика не изменилось. Важно отметить, что электроды с использованием ВОГ, полученного разными способами, различаются по свойствам. Так, ИСЭ с ЭВОГ в качестве промежуточного слоя по всем характеристикам превосходит сенсор с ВОГ, полученным при восстановлении аскорбиновой кислотой. По нашему мнению, это связано с более полным восстановлением оксида графена в первом случае и, соответственно, со значительным повышением электропроводности промежуточного слоя твердотельного сенсора.

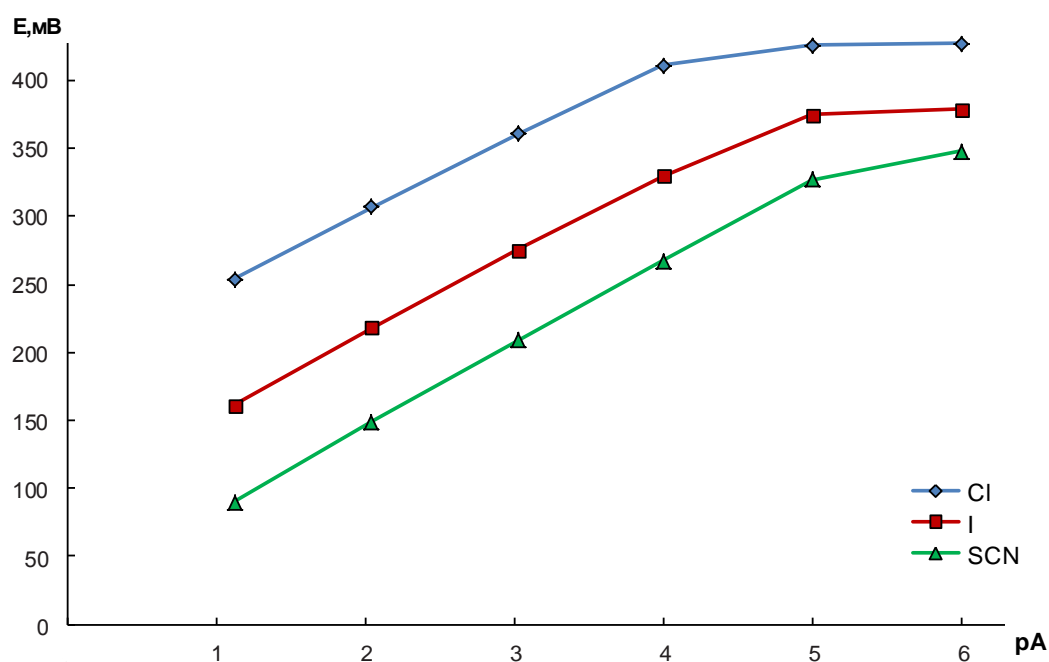
### **5.3. Ионные жидкости на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия и анионов хлорида, иодида и тиоцианата в составе мембраны твердотельных ИСЭ**

Температура плавления исследуемых ИЖ выше комнатной (табл. 2), что позволяет конструировать на их основе твердотельные электроды. В работе изучали потенциометрический отклик миниатюрных планарных печатных электродов фирмы «Rusens» с графитовой поверхностью, т.к. в результате предварительного исследования влияния токоотводов на характеристики сенсоров эти электроды показали оптимальные результаты. Электроды модифицировали небольшим количеством ионных жидкостей состава  $DHDI_m^+X^-$ , где  $X^-$  - определяемый анион: хлорид, иодид или тиоцианат. Перед

измерением электроды кондиционировали в  $1 \cdot 10^{-4}$  М растворе потенциалопределяющего аниона в течение 30 минут.

Сенсор на основе DHDImCl показал близкий к теоретическому наклон электродной функции  $-(58 \pm 1)$  мВ/дек по отношению к хлорид-иону, многократно и стабильно воспроизводящийся (рис. 41). Предел обнаружения составил  $3,5 \cdot 10^{-5}$  М

Твердотельный электрод, модифицированный DHDImI, проявил стабильный анионный отклик к иодиду с крутизной электродной функции  $-(59 \pm 1)$  мВ/дек в широком интервале концентраций (рис. 41). Предел обнаружения для данного электрода составил  $8,0 \cdot 10^{-6}$  М.



**Рис. 41.** Электродные функции твердотельных ИСЭ на основе DHDImCl, DHDImI, DHDImSCN в растворах солей соответствующих анионов

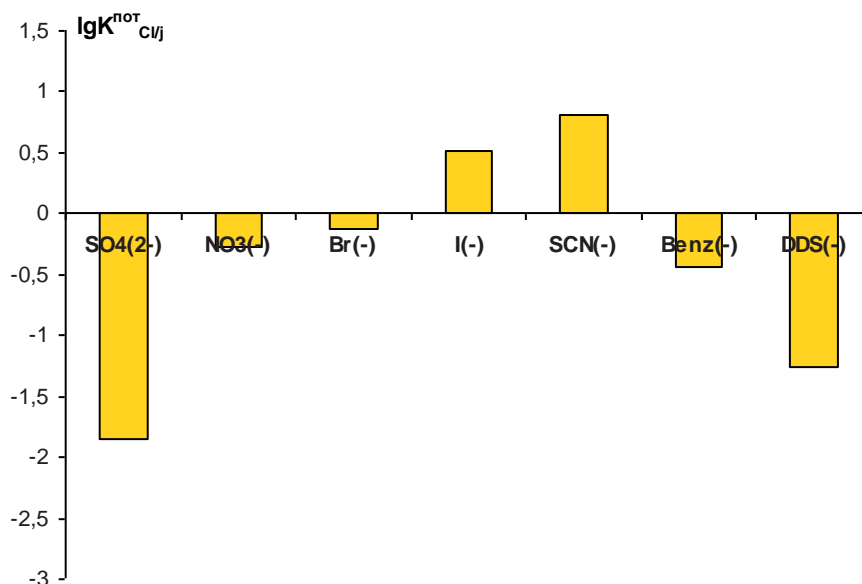
При исследовании сенсора, содержащего DHDImSCN, наблюдался немного завышенный по сравнению с теоретическим наклон электродной функции  $-(61 \pm 2)$  мВ/дек (рис. 41). Предел обнаружения составил  $3,0 \cdot 10^{-6}$  М. Для этого ИСЭ характерны несколько худшая воспроизводимость потенциала по сравнению с другими сенсорами и большее время отклика.

**Таблица 19.** Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ на основе  $\text{DHDIm}^+\text{X}^-$ , где  $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{I}, \text{SCN}$  ( $n=3, P=0,95$ )

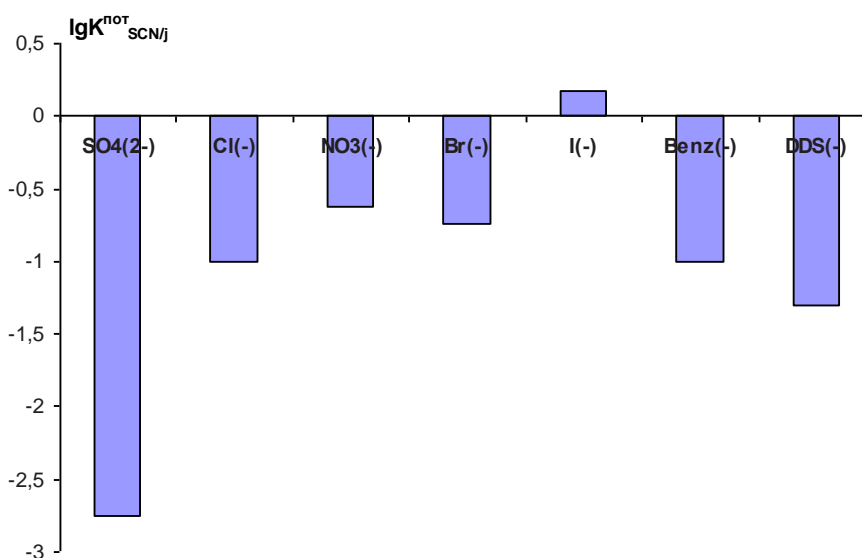
Электрохимические характеристики при определении	хлорида	иодида	тиоцианата
Наклон, мВ	$-(58 \pm 1)$	$-(59 \pm 1)$	$-(61 \pm 2)$
$C_{\min}$ , М	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Интервал линейности, М	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$
Интервал рН	3-9	3-9	2-10
Время отклика, с	30	15	50

В целом следует отметить, что все полученные электроды проявили отклик к целевым ионам. Их характеристики представлены в таблице 19. На основании полученных данных можно сделать вывод, что все исследованные сенсоры пригодны для анализа реальных объектов. Для всех ИСЭ характерен широкий диапазон независимости потенциала от кислотности исследуемого раствора. По воспроизводимости и времени отклика лучшие параметры характерны для иодид-селективного сенсора, немного уступают им сенсоры на хлорид и тиоцианат. Для  $\text{SCN-СЭ}$  характерно достаточно большое время отклика, но этот электрод демонстрирует наибольший интервал линейности электродной функции, и, как следствие, низкий предел обнаружения. Таким образом, если сравнивать по всей совокупности представленных характеристик, то оптимальными параметрами обладает иодид-селективный электрод, но и другие исследованные сенсоры вполне пригодны для потенциометрических определений. Условия получения, хранения и эксплуатации, а также время службы изучаемых ИСЭ не отличаются от соответствующих для бромид-селективного твердотельного электрода.

С помощью метода бионных потенциалов изучена селективность твердотельных электродов, модифицированных  $\text{DHDImCl}$  и  $\text{DHDImSCN}$  (рис. 42, 43), по отношению к определяемым анионам в присутствии ряда органических и неорганических анионов.



**Рис. 42.** Потенциометрическая селективность твердотельного ИСЭ, модифицированного DHDImCl, к хлориду. Benz – бензоат, DDS – додецисульфат.



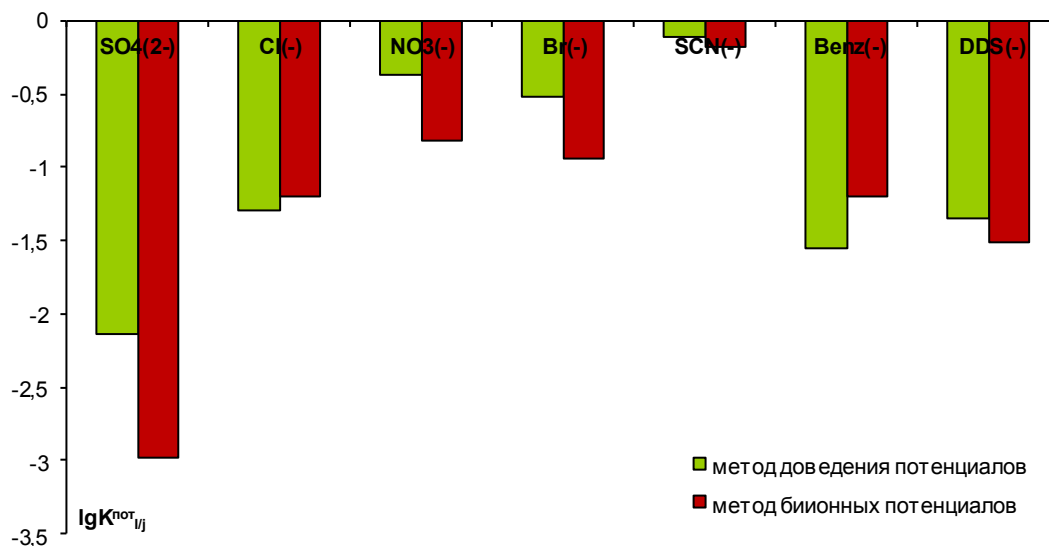
**Рис. 43.** Потенциометрическая селективность твердотельного ИСЭ, модифицированного DHDImSCN, к тиоцианату. Benz – бензоат, DDS – додецисульфат.

Значения коэффициентов селективности для твердотельных электродов в целом не соответствуют ряду липофильности Гофмейстера. Ряд селективности для хлорид-селективного сенсора выглядит следующим образом:  $SO_4^{2-} < DDS^- < Benz^- < NO_3^- \approx Br^- < I^- < SCN^-$ . Ряд селективности для тиоцианат-селективного электрода выглядит так:  $SO_4^{2-} < DDS^- < Benz^- < Cl^- < Br^- \approx NO_3^- < I^-$ .

Для ИСЭ на основе DHDImI сопоставлены результаты по селективности к иодиду, полученные двумя различными методами – методом бионных потенциалов и

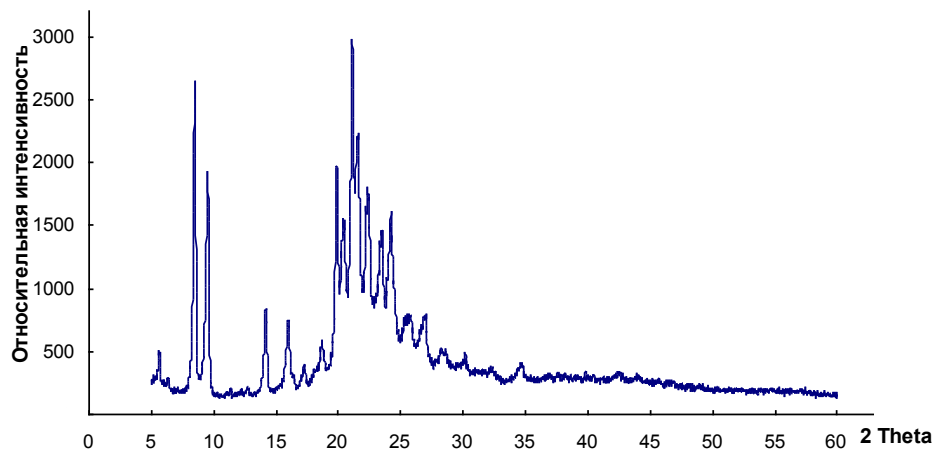
методом доведения потенциалов (рис. 44). Ряд селективности для электрода на иодид выглядит таким образом:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{DDS}^- < \text{Benz}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \approx \text{NO}_3^- < \text{SCN}^-$ .

Сравнение данных по селективности, полученных двумя методами, для иодид-селективного ИСЭ не выявило значимых различий. В обоих случаях, электрод оказался селективен по отношению к иодиду в присутствии всех остальных рассматриваемых анионов.

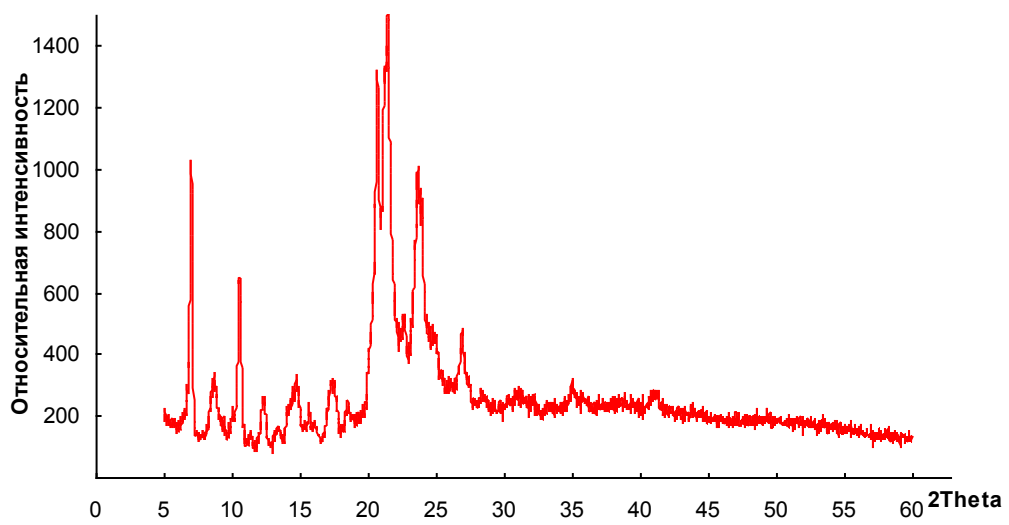


**Рис. 44.** Потенциометрическая селективность, полученная разными методами, твердотельного ИСЭ, модифицированного DHDImI, к иодиду. Benz – бензоат, DDS – додецилсульфат.

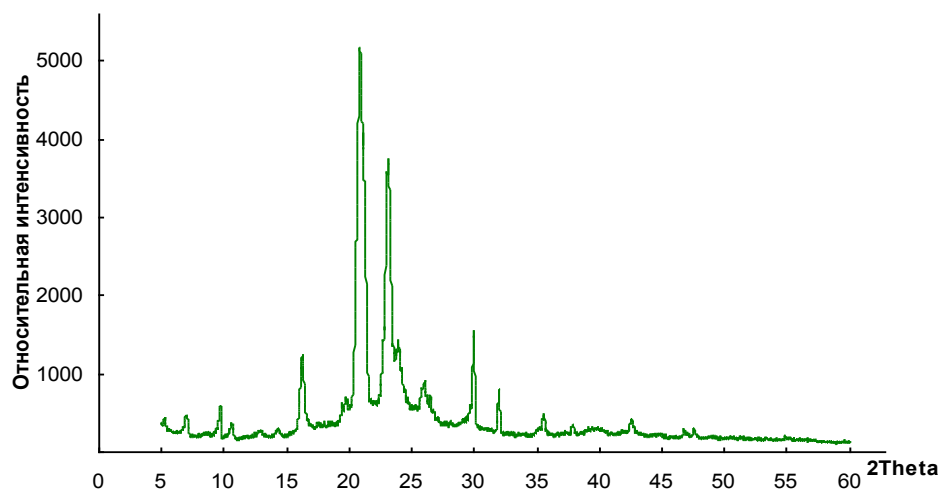
Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что исследуемые электроды в целом проявляют анти-Гофмейстерскую селективность. Работе всех трех электродов не мешает присутствие сульфата, нитрата и органических анионов (додецилсульфата, бензоата). Подобная закономерность связана со строением данных ИЖ. По-видимому, селективность изучаемых твердотельных ИСЭ, так же как и для рассмотренного выше твердотельного электрода на бромид, определяется стерическими ограничениями, и все исследуемые твердые мембраны обладают свойствами кристаллической матрицы. Дифрактограммы, полученные методом рентгенофазового анализа, представлены на рисунке 45. На показанных диаграммах видно, что все три ИЖ обладают кристаллическими свойствами. Для более детального изучения целесообразно вырастить и исследовать кристаллы данных соединений.



*a*



*б*



*в*

**Рис. 45.** Порошковые дифрактограммы ИЖ: *a* - 1,3-дигексадецилимидазолия хлорида, *б* - 1,3-дигексадецилимизадолия иодида, *в* - 1,3-дигексадецилимидазолия тиоцианата

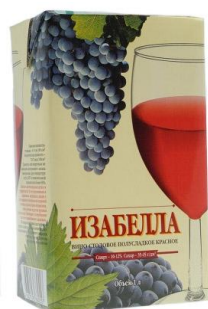
## **Глава 6. Практическое применение твердотельных ИСЭ на основе ИЖ**

### **6.1. Применение ИСЭ на основе 1,3-дигексадецилимидазолия бромида для определения бромида в красном вине «Изабелла»**

Для борьбы с вредителями и обеззараживания почвы при выращивании плодово-ягодных растений чаще всего применяют метилбромид – опасный токсикант, способный разрушать озоновый слой. После обработки почвы часть пестицидов может попасть в растения и их плоды. При попадании в организм человека таких бромсодержащих продуктов происходит их постепенное накопление в слизистых оболочках желудка, а затем при регулярном употреблении – отравление, торможение многих ферментных процессов, повреждение центральной нервной системы [168].

Наиболее часто фумигацию бромистым метилом проводят при выращивании винограда, поскольку это является дешевым, эффективным, но экологически вредным способом для уничтожения вредителей. В связи с этим, контроль содержания бромида в винах является важной экологической задачей, и создание доступного, недорогого и быстрого метода определения бромида в винах весьма актуально.

Для проведения исследований по ионометрическому определению бромида было выбрано красное полусладкое вино «Изабелла» производства ООО «Виктория».



Вино красное полусладкое «Изабелла», производство ООО «Виктория», г. Майкоп  
Спирт 10-12%  
Сахар – 35-45 г/дм<sup>3</sup>  
Содержит антиокислитель диоксид серы

Определение бромида проводили методом двойной стандартной добавки [107], т.к. предполагаемое количество бромида оказалось близким к пределу обнаружения твердотельного ИСЭ и крутизна электродной функции могла меняться. В данном случае обычный метод добавок давал бы неверные результаты. К анализируемому раствору добавляли 50 мкл 10<sup>-2</sup>М КВг. Расчетная формула приведена в разделе 2.3 главы 2. Результаты представлены в таблице 20.



Полученные данные подтверждены двумя независимыми методами, использовали кулонометрическое титрование бромида электрогенерированными из серебряного электрода ионами серебра с потенциометрическим детектированием и ионную хроматографию<sup>2</sup>.

**Таблица 20.** 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
s <sub>r</sub>	0,02	0,01	0,02

## **6.2. Применение ИСЭ на основе 1,3-дигексадецилимидазолия тиоцианата для определения тиоцианата в слюне человека**

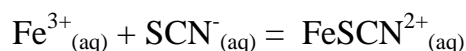
Тиоцианат-ион является одним из продуктов реакции между цианидом и тиосульфатом, которая протекает при участии фермента родоназы в печени. Концентрация тиоцианат-иона в биологических жидкостях высока, особенно в слюне, она варьируется в широких пределах в зависимости от диеты и курения. Кроме того, метаболизм витамина В<sub>12</sub> и определенные продукты, содержащие цианид или цианогенные гликозиды (например, орехи и крестоцветные овощи), увеличивают концентрацию SCN<sup>-</sup> в слюне. Помимо устранения токсического действия CN<sup>-</sup> тиоцианат также играет важную роль в антимикробных системах, действуя в качестве субстрата для пероксидазы [169].

По литературным данным, содержание тиоцианата в слюне здорового некурящего человека составляет 0,5 – 2,0 мМ, а курящего табак человека 2 – 6 мМ [170]. Повышение концентрации тиоцианата в слюне связано с наличием в табачном дыме, вдыхаемом курильщиком, цианида, который в результате реакции сульфирования превращается в тиоцианат. Таким образом, высокая концентрация тиоцианата в слюне может быть использована в качестве индикатора для выявления курящего табак человека.

Электрод, модифицированный ИЖ DHDI<sub>m</sub>SCN, был использован для определения тиоцианата в смешанной слюне человека.

<sup>2</sup> Выполнено м.н.с. Кубышевым С.С.

После отбора аликвоты проводили определение методом добавок. К анализируемому раствору добавляли 50 мкл  $10^{-2}$ М KSCN. В качестве метода сравнения использовали спектрофотометрическое определение окрашенного комплекса трехвалентного железа с тиоцианат-ионом [169]:



Полученные результаты приведены в таблице 21. Представленные данные согласуются со спектрофотометрическим определением, а также с имеющимися данными по среднему содержанию тиоцианата в слюне курящего и некурящего человека.

**Таблица 21.** Определение тиоцианат-ионов в слюне курящего и некурящего человека (n=3, P=0,95)

№	Ионометрия с модифицированным твердотельным электродом	Спектрофотометрия ( $\lambda=447$ нм)	Литературные данные [170]
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

### 6.3. Применение ИСЭ на основе 1,3-дигексадецилимидазолия иодида для определения иодида в лекарственных препаратах «Калия йодид 200» и «Йодиол»

Перед применением разработанного ИСЭ для определения иодида в фарм. препаратах, проведена проверка воспроизводимости нескольких образцов твердотельных электродов, модифицированных 1,3 дигексадецилимидазолия иодидом. Для этой цели в одинаковых условиях, с использованием планарных печатных электродов («Rusens») было изготовлено три электрода: ИСЭ-1, ИСЭ-2, ИСЭ-3. Исследовали отклик всех электродов по отношению к иодиду. Полученные данные свидетельствуют о том, что характеристики всех датчиков близки, они показывают стабильный отклик и воспроизводимую крутизну электродной функции (табл. 22). Важно отметить, что, несмотря на очевидную простоту изготовления данных сенсоров, все они могут быть использованы для проведения измерений в реальных объектах.

**Таблица 22.** Метрологические характеристики твердотельных ИСЭ на основе 1,3-дигексадецилимидазолия иодида (n=5, P=0,95)

Параметр	Номер электрода		
	ИСЭ-1	ИСЭ-2	ИСЭ-3
Наклон, мВ/дек	$-59 \pm 1$	$-60 \pm 1$	$-58,7 \pm 0,8$
Предел обнаружения, М	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Время отклика, с	15	20	20

Иод является обязательным биологически активным микроэлементом для полноценной работы организма человека. Его недостаток в организме человека приводит к нарушению функции щитовидной железы. В современном мире проблема недостаточного количества иода в продуктах питания, поступающих в организм человека, заметно растёт, поэтому появляется всё больше различных иодсодержащих препаратов. Отметим, что в таких лекарственных средствах иод обычно находится не в виде молекулярного иода, а в виде иодид-иона. Поэтому определение иодида, а также суммарного количества иодсодержащих форм, в лекарственных препаратах весьма актуально.

В качестве объектов для определения иодид-иона были выбраны лекарственные иодсодержащие препараты “Калия йодид 200” (для приёма внутрь) и “Йодиол” (для наружного применения).

В обоих случаях определение иодида проводили методом добавок. К анализируемому раствору добавляли 50 мкл  $10^{-2}$ М KI. Правильность определения оценивали по данным производителя для данного препарата. Результаты представлены в таблице 23.

**Таблица 23.** Определение содержания иодид-ионов в лекарственных препаратах (n=3, P=0,95)

Название фармпрепарата	Найдено иодида	$s_r$	Содержание иодида по данным производителя
«Калия йодид 200»	$(200 \pm 8)$ мкг	0,04	200 мкг
«Йодиол»	$(2,9 \pm 0,1)$ г/л	0,03	3 г/л

Полученное содержание соответствует заявленному производителем, что говорит о надежной работе нашего датчика и о возможности его применения при определении иодида в представленных на рынке фармацевтических препаратах.

## 6.4. Мультисенсорная система для анализа смесей анионов

Изучение литературы последних лет показывает, что область потенциометрии активно развивается, предлагаются новые конструкции сенсоров, расширяется область их применения. Среди новых направлений по развитию потенциометрических методов можно выделить создание сенсорных систем для анализа многокомпонентных смесей. Потенциометрические сенсоры удобны в изготовлении и эксплуатации, имеют небольшие размеры и позволяют проводить измерения во внелабораторных условиях. Как известно, широкое применение большей части ИСЭ в аналитической химии ограничено из-за недостаточной селективности. Именно электроды, обладающие групповой чувствительностью к нескольким ионам, могут быть использованы для создания мультисенсорной системы. На отклик такого сенсора, обладающего перекрёстной чувствительностью, оказывают влияние все компоненты смеси, поэтому с помощью подходящих статистических методов обработки данных можно извлечь информацию об активности всех ионов раствора.

Как следует из результатов разделов 5.2 и 5.3 применение ионных жидкостей в качестве ионочувствительных компонентов твердотельных ИСЭ значительно улучшает селективность по сравнению с электродами с пластифицированными мембранами, содержащими те же ИЖ в “растворенном виде”. В твердотельном варианте дискриминируются как очень гидрофильные, так и сильно гидрофобные анионы. Так, для твердотельного электрода на основе DHDImBr селективность к бромиду в присутствии тетрафенилбората оказалась на 9 порядков лучше, чем для жидкостного ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе той же ИЖ. Однако для ионов, занимающих “промежуточное” положение, и имеющих размеры, близкие к размеру целевого иона, не было выявлено таких значительных улучшений селективности. Для того же бромид-селективного электрода значение  $\lg K_{Br/j}^{pot}$  в присутствии иодида улучшается лишь с 1,38 до 0,33 (табл. 15). Аналогичная картина наблюдается для других исследуемых ИСЭ. В целом, все сенсоры на основе ИЖ DHDImX (где DHDIm<sup>+</sup> - ион 1,3-дигексадецилимидазолия, X<sup>-</sup> = Cl, Br, I) обладают невысокой селективностью по отношению к целевым ионам в присутствии “промежуточных” ионов. Таким образом, разработанные ИСЭ могут быть использованы для создания мультисенсорной системы.

Ранее в нашей научной группе была изучена ИЖ 1,3-дигексадецилимидазолия нитрат, которая демонстрирует стабильный отклик к нитрат-иону. Температура плавления этой ИЖ – 69<sup>0</sup>С, что позволяет получать на её основе не только

пластифицированные, но и твердые мембраны и применять их в мультисенсорной системе (табл. 24).

**Таблица 24.** Электроды, используемые в работе

(Сокращенные обозначения типа мембран: П – пластифицированная, Т – твердотельная)

Ионная жидкость	Сокращённое обозначение электрода
DHDI $m^+$ NO $_3^-$	П-NO $_3$
DHDI $m^+$ Br $^-$	П-Br
DHDI $m^+$ I $^-$	П-I
DHDI $m^+$ NO $_3^-$	Т-NO $_3$
DHDI $m^+$ Br $^-$	Т-Br
DHDI $m^+$ I $^-$	Т-I
DHDI $m^+$ Cl $^-$	Т-Cl

Целью работы является оценка возможности применения массива потенциометрических сенсоров на основе ионных жидкостей для анализа многокомпонентных смесей анионов.

#### **Изучение параметров перекрестной чувствительности электродов.**

Для создания потенциометрической мультисенсорной системы необходим определенный набор ИСЭ, обладающих перекрёстной чувствительностью к определяемым компонентам и воспроизводимостью электродного отклика. Только при наличии воспроизводимого отклика сенсоров, определяемого составом мембраны, мультисенсорная система будет давать достоверную информацию о составе исследуемой среды.

Как было сказано в литературном обзоре, перекрестную чувствительность электрода характеризуют три параметра: средний наклон электродной функции  $S$ , фактор воспроизводимости  $K$  и фактор неселективности  $F$ . Значение этих параметров определяет возможность использования электрода в составе мультисенсорной системы [134].

Средний наклон  $S$  электродной функции находится как среднее арифметическое наклонов, соответствующих отклику электрода на отдельный ион:

$$S = \frac{1}{m} \sum S_i,$$

где  $m$  — число ионов в смеси,  $S_i$  — наклон электродной функции отклика электрода на  $i$ -й ион.

Чем больше абсолютное значение наклона, тем выше общая чувствительность электрода к ионам раствора. Ожидаемое значение наклона соответствует  $59/z_A$ , где  $z_A$  — заряд определяемого иона А.

Фактор воспроизводимости  $K$  — среднее арифметическое отношений наклона электродной функции к квадрату стандартного отклонения (дисперсии):

$$K = \frac{1}{m} \sum \frac{S_i}{\sigma_i^2},$$

где  $S_i$  — средний наклон электродной функции отклика электрода на  $i$ -й ион,  $\sigma^2$  — дисперсия значений наклона электродной функции отклика на  $i$ -й ион.

Чем выше значение фактора  $K$ , тем более воспроизводим потенциал электрода и более стабильно его поведение и в растворе, содержащем один тип ионов, и в смеси. Говорить о воспроизводимости электрода можно только при  $K > 2$ .

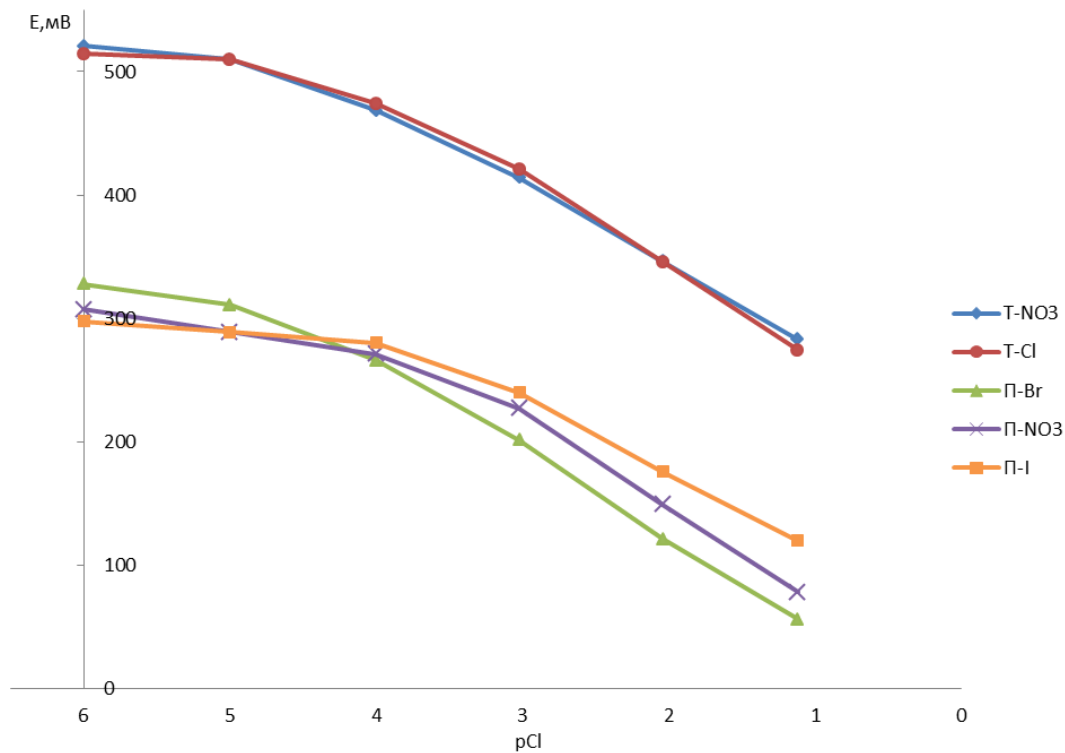
Фактор неселективности  $F$  определяется как отношение среднего наклона к квадрату стандартного отклонения:

$$F = \frac{S_{cp}}{\sigma^2},$$

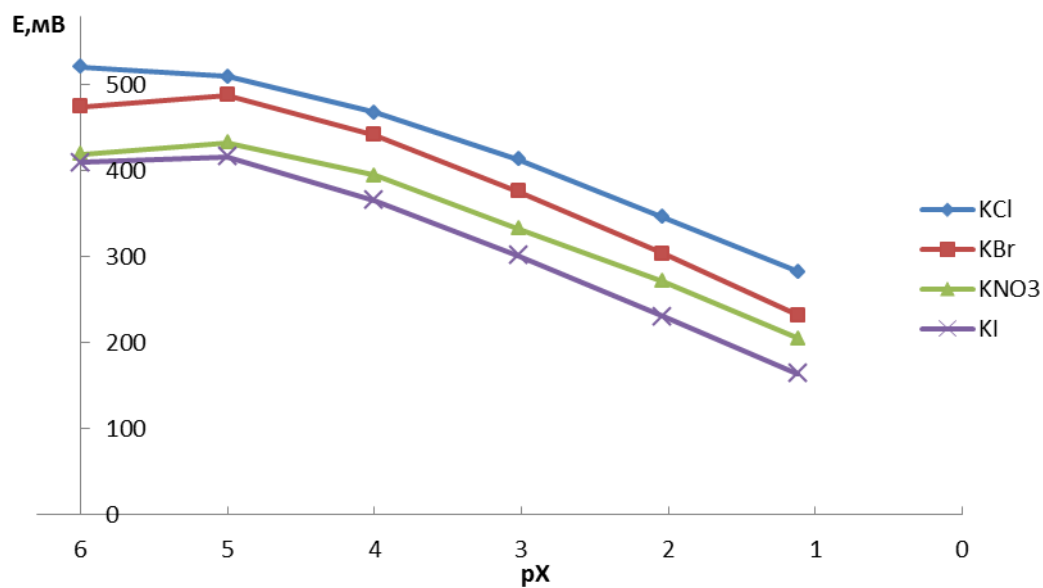
где  $S_{cp}$  — средний наклон электродной функции,  $\sigma^2$  — дисперсия значений наклона электродной функции.

Оптимальное значение фактора  $F$  для электродов мультисенсорной системы составляет  $F > 0,5$ , при таком значении можно считать, что перекрёстная чувствительность по отношению к определяемым ионам смеси достаточна.

Для построения электродных функций и определения характеристик перекрёстной чувствительности каждого ИСЭ измеряли потенциал в растворах KCl, KNO<sub>3</sub>, KBr, KI в диапазоне концентраций  $10^{-6}$  —  $10^{-1}$  М. Виды электродных функций в растворах солей различных анионов для некоторых электродов представлены на рисунках 46 и 47.



**Рис. 46.** Вид электродных функций для T-NO<sub>3</sub>, T-Cl, П-Br, П-NO<sub>3</sub>, П-I в растворе KCl



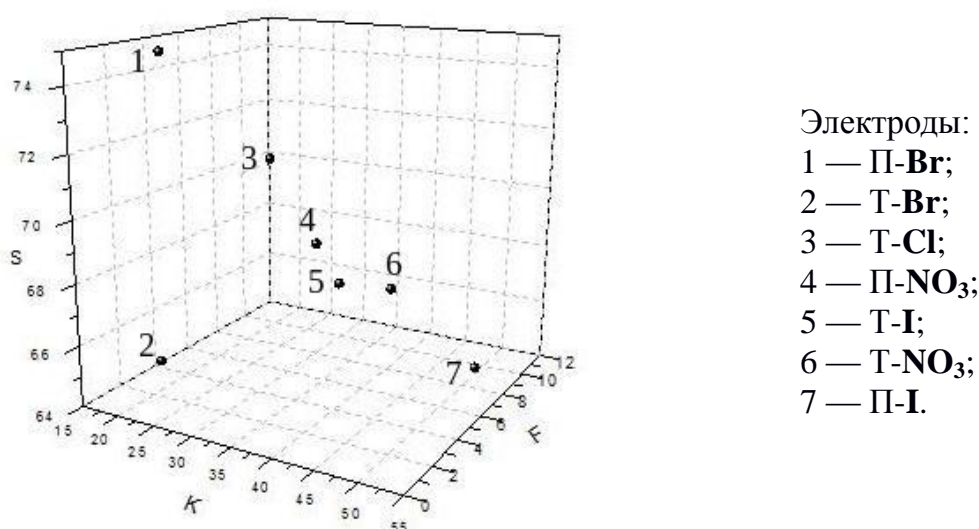
**Рис. 47.** Вид электродных функций для T-NO<sub>3</sub> в растворах KBr, KNO<sub>3</sub>, KCl, KI

Значения параметров перекрестной чувствительности для электродов с твердотельными и пластифицированными мембранами, рассчитанные в соответствии с формулами, приведенными выше, представлены в таблице 25.

**Таблица 25.** Значения параметров перекрёстной чувствительности твердотельных электродов и электродов с пластифицированными мембранами

Электрод	$S$ , мВ/дек	$F$	$K$
T-Cl	-70,1	10,6	18,1
T-Br	-63,0	0,9	24,0
T-NO <sub>3</sub>	-69,3	1,1	51,4
T-I	-68,9	1,9	44,3
П-Br	-74,8	2,9	20,0
П-NO <sub>3</sub>	-67,0	11,0	24,4
П-I	-64,3	9,0	50,2

Как видно из представленных таблиц, все электроды удовлетворяют требованиям  $|S| > 60$ ,  $K > 2$  и  $F > 0,5$ . Однако среди изучаемых электродов есть те, которые обладают лучшими (по сравнению с остальными) характеристиками. Так, наибольшими значениями фактора воспроизводимости  $K$  обладают электроды T-NO<sub>3</sub>, T-I, П-I. Сравнивая оставшиеся электроды, можно заметить, что при близких значениях параметра  $K$  фактор неселективности  $F$  выше для T-Cl (рис. 48), но использование других электродов П-NO<sub>3</sub>, П-Br, T-Br в составе массива сенсоров также возможно. Таким образом, все исследуемые сенсоры обладают высокой перекрёстной чувствительностью и могут быть использованы для создания мультисенсорной системы на соответствующие анионы. В дальнейшей работе использовались различные комбинации всех изучаемых ИСЭ.



**Рис. 48.** Трёхмерная диаграмма распределения электродов по параметрам  $S$ ,  $K$  и  $F$  перекрёстной чувствительности



Показано, что электроды разной природы (твердотельный и с пластифицированной мембраной), даже с одинаковой ионной жидкостью в качестве ЭАС, различаются по параметрам перекрёстной чувствительности (табл. 25, рис. 48), что позволяет использовать эти электроды в составе одной мультисенсорной системы.

### Анализ четырехкомпонентной системы

Оценена возможность применения мультисенсорного массива ИСЭ для анализа смеси, состоящей из анионов хлорида, нитрата, бромид и иодида. Концентрации варьировали в диапазоне: для нитрат-иона  $1,0 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$  М, для хлорид-иона  $5,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-3}$  М, для бромид-иона  $5,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-4}$  М, для иодид-иона  $5,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-4}$  М. Такие концентрационные диапазоны охватывают ПДК анионов в природных водах.

На первом этапе проводили калибровку мультисенсорной системы: измеряли отклик электродов в серии калибровочных растворов с чередованием концентраций определяемых компонентов. Для поддержания постоянной ионной силы в раствор вводили фоновый электролит в количестве, заведомо превышающем максимально возможную суммарную концентрацию ионов анализируемого раствора. Анион фонового электролита, не входил в число анализируемых компонентов. В качестве такого электролита был выбран фторид натрия.

После калибровки электродов проводили измерения потенциалов массива ИСЭ в модельных растворах, в которых концентрации компонентов не выходили за границы концентраций калибровочных растворов. Использовали 27 модельных растворов с различным содержанием компонентов.

Обработку данных проводили методом наименьших квадратов. Использовали системы из четырех и более электродов, системы формировали различными комбинациями имеющихся электродов. Результаты расчётов значений концентраций иодид- и хлорид-ионов в проверочных смесях представлены в таблице 26.

**Таблица 26.** Результаты определения содержания иодида (М) и хлорида (М) в четырёхкомпонентных проверочных смесях

№	Введено		Найдено			
	$c(\text{Cl}^-)$ , М	$c(\text{I}^-)$ , М	$c(\text{Cl}^-)$ , М	$\delta$ , %	$c(\text{I}^-)$ , М	$\delta$ , %
1	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$9,76 \cdot 10^{-4}$	22,0	$7,92 \cdot 10^{-5}$	-1,0
2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	5,0	$2,2 \cdot 10^{-4}$	10,0
3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	-22,8	$6,2 \cdot 10^{-5}$	3,3

Погрешность определения нитрат- и бромид-ионов высока и составляет более 40 %, тогда как погрешность определения хлорид- и особенно иодид-иона сравнительно небольшая. Наименьшие погрешности получены для четырёхсенсорных массивов, составленных из следующих электродов: T-Cl, T-NO<sub>3</sub>, T-Br, T-I, П-NO<sub>3</sub>, П-Br. Большая точность определения хлорида и иодида может быть связана с более высокой чувствительностью электродов к данным компонентам, по сравнению с остальными ионами смеси. Значения ионных радиусов исследуемых анионов смеси следующие:  $r_{Cl}=1,72 \text{ \AA}$ ,  $r_{Br}=1,88 \text{ \AA}$ ,  $r_{NO_3}=1,96 \text{ \AA}$ ,  $r_I=2,10 \text{ \AA}$ . Возможно, мультисенсорная система распознает именно иодид и хлорид вследствие их большой разницы в размерах: у хлорида наименьший радиус, у иодида наибольший в этой смеси. Что касается других двух анионов, бромид и нитрата, то их ионные радиусы очень близки, и система может принять их за один компонент. В результате при обработке данных не произошло распознавания этих ионов.

Таким образом, в ходе анализа многокомпонентных смесей показано, что определение состава модельных растворов происходит с заметной погрешностью. Недостаточна и воспроизводимость полученных результатов, о чём можно судить по относительному стандартному отклонению  $s_r$ . Исключение составляет определение иодида в присутствии различных содержаний нитрата, хлорида и бромид; в данном случае  $s_r$  не превышает 0,04.

Для устранения отмеченных недостатков можно предложить следующие подходы:

- увеличить число электродов, поскольку это повысит точность расчётов за счёт уменьшения вклада в построение теоретической модели откликов тех электродов, которые неадекватно описывают реальную систему;
- увеличить число калибровочных растворов для более корректного построения матрицы откликов и, как следствие, увеличение точности и воспроизводимости определения составов многокомпонентных смесей с помощью мультисенсорной системы.

### **Распознавание минеральных вод**

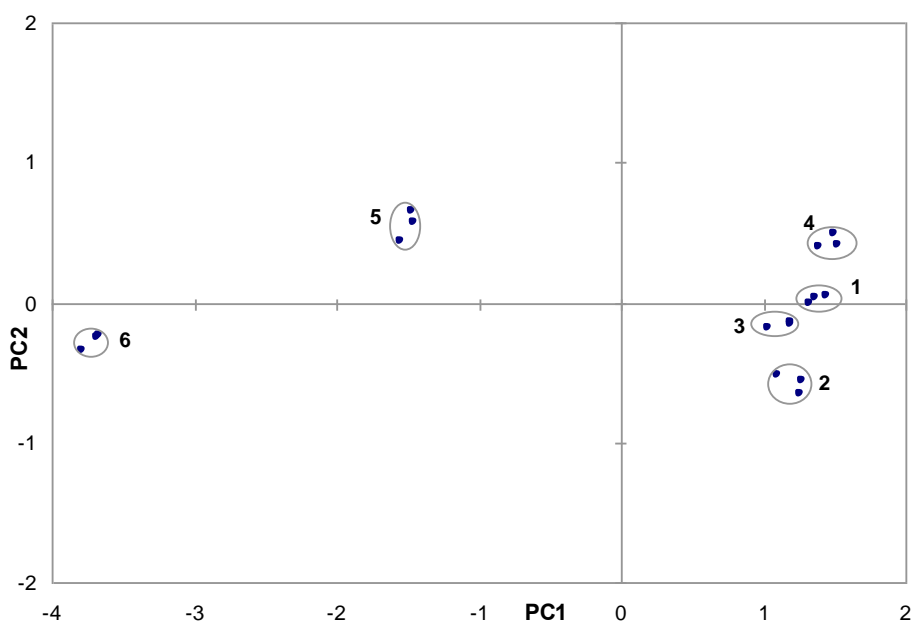
Другой возможный способ применения мультисенсорной системы типа «электронный язык», который надёжно позволяет получать достоверные результаты, - это распознавание или классификация водных образцов. Благодаря тому, что сенсоры обладают перекрестной чувствительностью, на разный состав системы они будут давать

разные сигналы. В данной работе проведена классификация минеральных вод с помощью описанной выше системы сенсоров. Исследовали воды торговых марок «Славяновская», «Наша семья», «Святой источник», «Аква Минерале», «Липецкий бювет», «Ессентуки 4» от трех производителей. Описание образцов минеральной воды представлено в таблицах 27, 28. Результаты измерений, полученных от массива сенсоров, обрабатывали с помощью метода анализа по главным компонентам. Анализ главных компонент – линейный проекционный метод, который преобразует исходные многомерные данные в пространство меньшей размерности для выявления между ними внутренней связи. Графическая часть метода заключается в создании проекции на главные компоненты (координаты), описывающие распределение точек многомерного пространства относительно средних значений и называемые графиками счетов. Главными компонентами называются новые случайные переменные, полученные в результате линейной комбинации исходных данных и некоррелированные между собой. Для оценки качества модели применяется доля объясненной дисперсии. Чем она больше, тем меньше роль других факторов, и тем лучше данная модель аппроксимирует исходные данные. В качестве исходных данных использовали значения потенциалов электродов, регистрируемых в присутствии фонового электролита. Пробоподготовка образцов заключалась в разбавлении образцов фоновым электролитом и удалении газа (для образцов вод торговых марок «Славяновская» и «Ессентуки»). Измерения образцов производились в случайном порядке.

**Таблица 27.** Образцы воды, использованные для проведения классификации по производителю с помощью мультисенсорной системы

Название	Аква Минерале (1)	Наша семья (2)	Святой источник (3)	Липецкий бювет (4)	Славяновская (5)	Ессентуки 4 (ЗАО «Старый источник») (6)
Общая минер, мг/л	50-500	100-700	100-500	50-500	3000-4000	6000-9000
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	<200	<350	<250	<400	1200-1500	3500-5500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	<100	<50	<50	<50	800-1000	100-300
Cl <sup>-</sup> , мг/л	<50	<50	<150	<150	250-350	500-1000
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	<30	<90	<80	<120	250-350	<100
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	<20	<50	<20	<50	<50	<75
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> , мг/л	<10	<70	<20	<12	600-800	1700-2700

На рисунке 49 представлены данные анализа по двум первым главным компонентам для минеральных вод, составы которых указаны в таблице 27. На первом этапе для классификации образцов минеральных вод использовали массив из семи твердотельных и жидкостных электродов. Установлено, что сокращение числа сенсоров не влияет на их способность к распознаванию, и удовлетворительное разделение достигается при использовании трех сенсоров. В этом случае доля объясненной дисперсии (доля вариации данных, учитываемых моделью) для двух первых главных компонент составила около 98 %. Вдоль первой главной компоненты воды распределились в соответствии со значениями содержания в образцах хлорид-иона. Воды 5 и 6, для которых характерны высокие концентрации хлорида, сильно выделяются по свойствам, полученным по данным потенциометрических сенсоров, и расположились в левой части диаграммы. Воды под номерами 1 – 4, содержащие сравнительно небольшие количества хлорида, оказались близки по свойствам и расположились в правой части диаграммы, что система и определила. Что касается второй компоненты, то вдоль нее не наблюдается такого заметного распределения образцов минеральных вод по свойствам.



**Рис. 49.** Графики счетов двух первых главных компонент (PC1 и PC2), построенные на основе сигналов трех сенсоров (T-Cl, T-NO<sub>3</sub>, T-I) в присутствии фонового электролита NaF. Овал определяет область пространства признаков, включающую экспериментальные точки, характерные для конкретного образца воды, с вероятностью 95%.

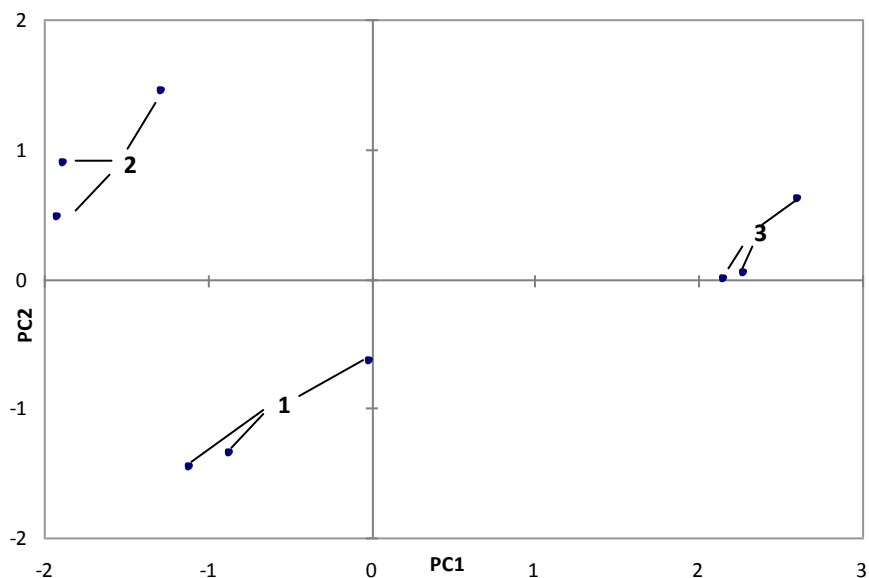
**1** – «Аква Минерале», **2** – «Наша семья», **3** – «Святой источник», **4** – «Липецкий бювет», **5** – «Славяновская», **6** – «Ессентуки 4» (производитель ЗАО «Старый источник»).

Следующей задачей было распознавание трех образцов минеральной воды «Ессентуки 4» от разных производителей. Если в предыдущем эксперименте системе удалось различить воды разных торговых марок, отличающихся составом, то здесь проведено дифференцирование очень близких по свойствам вод. В соответствии с данными таблицы 28, для образцов вод «Ессентуки 4» компании «Кавказская здравница» (образец №1) и «Ессентуки Аква» (образец №2) указали одинаковый интервал содержания основных компонентов. Состав образца компании «Старый источник» (образец №3) отличается от первых двух практически по всем компонентам.

**Таблица 28.** Информация об образцах минеральных вод «Ессентуки 4» от разных производителей

Изготовитель	ООО «Ессентуки Аква» (№1)	ООО «Кавказская здравница» (№2)	ЗАО «Старый источник» (№3)
Скважина, №	71	71	49
Общая минер, г/л	7,0-10,0	7,0-10,0	6,0-9,0
$\text{HCO}_3^-$ , мг/л	3400-4800	3400-4800	3500-5500
$\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л	<25	<25	100-300
$\text{Cl}^-$ , мг/л	1300-1900	1300-1900	500-1000
$\text{Ca}^{2+}$ , мг/л	<150	<150	<100
$\text{Mg}^{2+}$ , мг/л	<100	<100	<75
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , мг/л	2000-3000	2000-3000	1700-2700
$\text{H}_3\text{BO}_3$ , мг/л	30-60	30-60	–

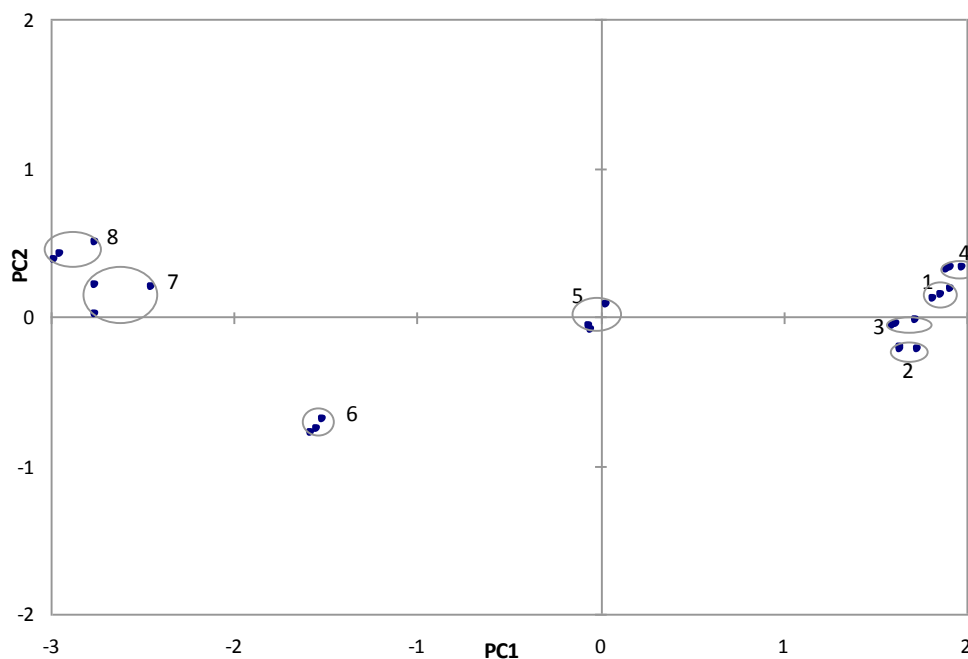
На рисунке 50 представлены результаты анализа данных по первым двум главным компонентам для образцов вод «Ессентуки 4» от разных производителей. Удовлетворительное разделение достигается при использовании трех твердотельных сенсоров, доля объясненной дисперсии составляет около 99 %. Несмотря на указанный 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.



**Рис. 50.** Графики счетов двух первых главных компонент (PC1 и PC2), построенные на основе сигналов трех сенсоров (T-Cl, T-Br, T-NO<sub>3</sub>).

**1** – «Ессентуки 4» (пр. «Ессентуки Аква»), **2** – «Ессентуки 4» (пр. «Кавказская здравница»), **3** – «Ессентуки 4» (пр. ЗАО «Старый источник»).

Проведение классификации всех имеющихся восьми образцов минеральных вод выявило четкое разделение образцов в соответствии со значениями содержания хлорида-иона на три группы: содержащие наибольшее количество хлорида (образцы 7 и 8), среднее (образцы 5 и 6) и наименьшее (образцы 1-4); доля объясненной дисперсии составляет около 98 %. 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. Заметим, что для вод, содержащих наибольшее количество хлорида разброс данных максимален, в отличие от остальных образцов. Минеральные воды, имеющие близкие составы (образцы 1-4 и образцы 7,8), как и ожидалось, практически не различаются с помощью массива сенсоров. Отметим, что удовлетворительное разделение образцов минеральных вод достигается при использовании трех твердотельных сенсоров (рис. 51).



**Рис. 51.** Графики счетов двух первых главных компонент (PC1 и PC2), построенные на основе сигналов трех сенсоров (T-Cl, T-Br, T-NO<sub>3</sub>).

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

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.

## Список литературы

1. Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts // Bull. Acad. Sci. 1914. P.405–422.
2. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // Inorg. Chem. 1982. V.21. P.1263-1264.
3. Wilkes J.S., Zaworotko M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids // Chem. Commun. 1992. V.13. P.965–967.
4. Tokuda H., Tsuzuki S., Susan Md. A.B.H., Hayamizu K., Watanabe M. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties // J. Phys. Chem. B. 2006. V.110. P.19593-19600.
5. Dean P.M, Pringle J.M., MacFarlane D.M. Structural analysis of low melting organic liquids: perspectives on ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V.12. P.9144-9153.
6. Dupont J., Suarez P.A., Souza R.F., Burrow R.A., Kintzinger J.-P. C–H– $\pi$  Interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetraphenylborate molten salt: solid and solution structures // Chem. Eur. J. 2000. V.6. P. 2377–2381
7. Koel M. Physical and chemical properties of ionic liquids based on the dialkylimidazolium cation // Proc. Est. Acad. Sci. Chem. 2000. No.3, P. 145–155.
8. Koel M. Ionic liquids in chemical analysis. Boca Raton: CRC Press, 2008. P. 1–60.
9. Pringle J.M., Golding J., Baranyai K., Forsyth C.M., Deacon G.B., Scott J.L., MacFarlane D.R. The effect of anion fluorination in ionic liquids - physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts // New J. Chem. 2003. V.27. P.1504-1510.
10. Xu W., Wang L.-M., Nieman R.A., Angell C.A. Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers // J. Phys. Chem. B. 2003. V.107. P.11749–11756.
11. Seddon K.R., Stark A., Torres M-J. Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids // Pure Appl.Chem. 2000. V.72. No. 12. P. 2275-2287.
12. Evans R.G., Klymenko O.V., Hardacre C., Seddon K.R., Compton R.G. Oxidation of N,N,N',N'-tetraalkyl-para-phenylenediamines in a series of room temperature ionic liquids incorporating the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion.// J. Electroanal. Chem. 2003. V.556. P. 179 – 188.

13. Wang X., Vogel C.S., Heinemann F.W., Wasserscheid P., Meyer K. Solid-state structures of double-long-chain imidazolium ionic liquids: influence of anion shape on cation geometry and crystal packing // *Cryst. Growth Des.* 2011. V.11. P.1974–1988.
14. Zheng W., Mohammed A., Hines L.G., Xiao D., Martinez O.J., Bartsch R.A., Simon S.L., Russina O., Triolo A., Quitevis E.L.. Effect of cation symmetry on the morphology and physicochemical properties of imidazolium ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2011. V.115. P. 6572–6584.
15. Binnemans K. Ionic Liquid Crystals. // *Chem. Rev.* 2005. V.105. P.4148–4204.
16. Cammarata L., Kazarian S.G., Salter P.A., Welton T. Molecular states of water in room temperature ionic liquid // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V.3. P.5192-5200.
17. Свиридов В.В., Сызганцева О.А., Раева А.А., Зайцев Н.К., Шведене Н.В., Плетнев И.В. Использование ионоселективных электродов для определения содержания ионных жидкостей в воде методом прямой потенциометрии. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2 Химия.* 2007. Т.48. №2. С.106-109.
18. Scott M.P., Brazel C.S., Benton M.G., Mays J.M., Holbrey J.D, Rogers R.D. Application of ionic liquids as plasticizers for poly(methyl methacrylate) // *Chem. Commun.* 2002. P. 1370–1371.
19. Shvedene N.V., Chernyshov D.V., Khrenova M.G., Formanovsky A.A., Baulin V.E., Pletnev I.V. Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes // *Electroanalysis.* 2006. V.18. No.13-14. P.1416-1421.
20. Trulove, C.; Mantz, R. A. “Ionic Liquids in synthesis”, Chapter 3.6: Electrochemical properties of oonic liquids, (P. Wasserscheid, T. Welton eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2003. P. 141-172.
21. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A. Dialkylimidazolium chloraliminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // *Inorg. Chem.* 1982. V.21. P. 1263 – 1264.
22. Ong S.P., Andreussi O., Wu Y., Marzari N., Ceder G.. Electrochemical windows of room-temperature ionic liquids from molecular dynamics and density functional theory calculations // *Chem. Mater.* 2011. V.23. P.2979–2986.
23. Fitchett, B., Rollins, J.; Conboy, J. 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis (perfluoroalkylsulfonyl) imide water-immiscible Ionic Liquids. The effect of water on electrochemical and physical properties // *J. Electrochem. Soc.* 2004. 151. E219–E225.

24. Chiappe C., Pieraccini D. Review commentary. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. // *J. Phys. Org. Chem.* 2005. V.18. No.5. P.275-297.
25. Chiappe C., Pieraccini D., Saullo P. Nucleophilic displacement reactions in ionic liquids: substrate and solvent effect in the reaction of  $\text{NaN}_3$  and  $\text{KCN}$  with alkyl halides and tosylates // *J. Org. Chem.* 2003. V.68. P.1760-1765.
26. Torimoto T., Tsuda T., Okasaki K., Kuwabata S. New frontiers in material science opened by ionic liquid // *Adv. Mater.* 2010. V.22. P.1196-1221.
27. Dai S., Ju H., Barnes C.E. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. P.1201-1202.
28. Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J.H., Rogers R.D. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions // *Chem. Commun.* 2001. P.135-136.
29. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Зернов В.В. Применение ионных жидкостей в экстракции // *Ж. Рос. хим. общества им.Д.И.Менделеева.* 2004. Т.48. № 6. С.51-58.
30. Shimojo K., Kamiya N., Tani F., Naganawa H., Naruta Y., Goto M.. Extractive solubilization, structural change, and functional conversion of cytochrome C in ionic liquids via crown ether complexation // *Anal. Chem.* 2006. V.78. P.7735-7742.
31. Wang J., Cheng D., Chen X., Du Z., Fang Z.-L. Direct extraction of double-stranded DNA into ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and its quantification // *Anal. Chem.* 2007. V.79. P. 620-625.
32. Herrador E.A., Lucena R., Cardenas S., Valcarcel M. The roles of ionic liquids in sorptive microextraction techniques // *Trends in Anal. Chem.* 2010. V.29. No.7. P.602-616.
33. Twu P., Zhao Q., Pitner W.R., Acree W.E., Jr., Baker G.A., Anderson J.L. Evaluating the solvation properties of functionalized ionic liquids with varied cation/anion composition using the solvation parameter model // *J. Chromatogr. A.* 2011. V.1218. P.5311-5318.
34. Armstrong D.W., He L., Liu Y.S. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 3873-3876.
35. Giaginis C., Tsantili-Kakoulidou A. The performance of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid as mobile phase additive in HPLC-based lipophilicity assessment // *Biomed. Chromatogr.* 2011. V.25. P.606-612.

36. Nageswara R., Ramachandra B. Reversed-phase liquid chromatographic separation of antiretroviral drugs on a monolithic column using ionic liquids as mobile phase additives // *J. Sep. Sci.* 2011. V. 34. P. 500-507.
37. Qiu, H.; Liang, X.; Sun, M.; Jiang, S. Development of silica-based stationary phases for high-performance liquid chromatography // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V.399. P. 3307-3322.
38. Armstrong D.W., Zhang L.-K., He L., Gross M.L. Ionic liquids as matrixes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2001. V.73. P. 3679-3686.
39. Miksa, B.; Sochacki, M.; Libiszowski, J.; Duda, A.; Ciesielski, W., Potrzebowski, M. J. Application of ionic liquid matrices in spectral analysis of poly(lactide) – solid state NMR spectroscopy versus matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry // *Anal. Methods* 2012. V. 4. P. 377-383.
40. Fukuyama Y., Nakaya S., Yamazaki Y., Tanaka K.. Ionic liquid matrixes optimized for MALDI-MS of sulfated/sialylated/neutral oligosaccharides and glycopeptides // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. P. 2171-2179.
41. Shvedene N.V., Chernyshov D.V., Pletnev I.V. Ionic liquids in electrochemical sensors // *Russ. Khim. Zh.* 2008. V.52. No.2. P.80-91.
42. Wadhawan J.D., Schroder U., Neudeck A., Wilkins S.J., Compton R.G., Marken F., Consorti C.S., Souza R., Dupont J. Ionic liquid modified electrodes. Unusual partitioning and diffusion effects of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  in droplet and thin layer deposits of 1-methyl-3-(2,6-(S)-dimethylocten-2-yl)-imidazolium tetrafluoroborate // *J. Electroanal. Chem.* 2000. V. 493. P. 75–83.
43. Nassi A., Ebelle C. Thin-film voltammetry of a lutetium bisphthalocyanine at ionic liquid | water interface // *Electroanalysis.* 2011. V.23. No.2. P.424-432.
44. Fukushima T., Kosaka A., Ishimura Y., Yamamoto T., Takigawa T., Ishii N., Aida T. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes // *Science.* 2003. V.300. No. 5628. P.2072–2074.
45. Liu T., Zhu X., Cui L., Ju P., Qu X., Ai S. Simultaneous determination of adenine and guanine utilizing  $\text{PbO}_2$ -carbon nanotubes-ionic liquid composite film modified glassy carbon electrode // *J. Electroanal. Chem.* 2011. V.651. P.216-221.
46. Liu Y., Shi L., Wang M., Li Z., Liu H., Li J. A novel room temperature ionic liquid sol–gel matrix for amperometric biosensor application.// *Green Chem.* 2005. No.7. P.655–658.

47. Jia F., Shana C., Li F., Niu L. Carbon nanotube/gold nanoparticles/polyethylenimine-functionalized ionic liquid thin film composites for glucose biosensing // *Biosens. Bioelectron.* 2008. V.24. P. 945–950.
48. Chernyshov D.V., Shvedene N.V., Antipova E.R., Pletnev I.V. Ionic liquid-based miniature electrochemical sensors for the voltammetric determination of catecholamines // *An. Chim. Acta.* 2008. V.621. P. 178–184.
49. Ngo H.L., LeCompte K., Hargens L., McEwen A.B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids // *Thermochim.Acta.* 2000. V.357-358. P.97-102.
50. Wang Z., Lin P., Baker G.A., Stetter J., Zeng X. Ionic liquids as electrolytes for the development of a robust amperometric oxygen sensor // *Anal. Chem.* 2011. V.83. P.7066–7073.
51. Rogers E. I., O'Mahony A. M., Aldous L., Compton R. G. Amperometric gas detection using room temperature ionic liquid solvents // *ECS Trans.* 2010. V. 33. P. 473–502.
52. Coll C., Labrador R.H., Manez R.M., Soto J., Sancenon F., Segui M.-J., Sanchez E. Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate in PVC membrane ion-selective electrodes // *Chem. Commun.* 2005. P.3033–3035.
53. Xie L., Qin Yu, Chen H. Preparation of solid contact potentiometric sensors with self-plasticizing triblock polymer and IL-polymer composites // *Sens. Actuators, B.* 2013. V.186. P.321– 326.
54. Afkhami A., Bagheri H., Shirzadmehr A., Khoshsafar H., Hashemia P. A Potentiometric sensor for  $\text{Cd}^{2+}$  based on carbon nanotube paste electrode constructed from room temperature ionic liquid, ionophore and silica nanoparticles // *Electroanalysis.* 2012. V.24. No. 11. P.2176 – 2185.
55. Wardak C., Lenik J. Application of ionic liquid to the construction of Cu (II) ion-selective electrode with solid contact // *Sens. Actuators, B.* 2013. V. 189. P.52– 59.
56. Al-Asousi M.F., Shoukry A.F., Bu-Olayan A.H., Halogen-free ionic liquid as an additive in zinc(II)-selective electrode: Surface analyses as correlated to the membrane activity // *Talanta.* 2012. V.94. P. 184– 188.
57. Shvedene N.V., Chernyshev D.V., Gromova Yu.P., Nemilova M.Yu., Pletnev I.V. Hydrophobic ionic liquids in plasticized membranes of ion-selective electrodes // *Russ. Khim. Zh.* 2010. V.65. No.8. P.880-884.

58. Chernyshov D.V., Egorov V.M., Shvedene N.V. Pletnev I.V. Low-melting ionic solids: versatile for ion-sensing devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2009. V.1. No.9. P.2055-2059.
59. Gourishetty R., Crabtree A.M., Sanderson W.M., Johnson R.D. Anion-selective electrodes based on ionic liquid membranes: effect of ionic liquid anion on observed response // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 400. P. 3025–3033.
60. Cattrall R.W., Freiser H. Coated wire Ion-Selective Electrode // *Anal. Chem.* 1971. V.43. P.1905-1906.
61. Freiser H., Coated wire ion-selective electrodes, ion-selective electrodes in analytical chemistry. Plenum Press, New York, 1980. V.2. P.85-105.
62. Nikolskii B.P., Materova E.A. Solid contact in membrane ion-selective electrodes // *Ion-selective electrode Rev.* 1985. V.7. P.3-39.
63. Vazquez M., Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. Influence of oxygen and carbon dioxide on the electrochemical stability of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) used as ion-to-electron transducer in all-solid-state ion-selective electrodes // *Sens. Actuators, B.* 2002. V.82. P.7-13.
64. Michalska A., Dumanska J., Maksymiuk K. Lowering the detection limit of ion-selective plastic membrane electrodes with conducting polymer solid contact and conducting polymer potentiometric sensors // *Anal. Chem.* 2003. V.75. P.4964-4974.
65. Chumbimuni-Torres K., Rubinova N., Radu A., Kubota L., Bakker E. Solid contact potentiometric sensors for trace level measurements // *Anal. Chem.* 2006. V.78. P.1318-1322.
66. Lindfors T. Light sensitivity and potential stability of electrically conducting polymers commonly used in solid contact ion-selective electrodes // *J. Solid State Electrochem.* 2009. V.13. P.77–89.
67. Veder J.-P., De Marco R., Clarke G., Chester R., Nelson A., Prince K., E. Pretsch E., Bakker E. Elimination of undesirable water layers in solid-contact polymeric ion-selective electrodes // *Anal. Chem.* 2008. V.80. P.6731–6740.
68. Veder J.-P., De Marco R., Clarke G., Jiang S.P., Prince K., Pretsch E., Bakker E. Water uptake in the hydrophilic poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly-(styrene sulfonate) solid-contact of all-solid-state polymeric ion-selective electrodes // *Analyst.* 2011 V.136. P.3252–3258.

69. Yu S., Li F., Qin W. An All-solid-state  $\text{Cd}^{2+}$ -selective electrode with a low detection limit // *Sens. Actuators, B*. 2011. V.155. P.919–922.
70. Jaworska E., Wójcik M., Kisiel A., Mieczkowski J., Michalska A. Gold nanoparticles solid contact for ion-selective electrodes of highly stable potential readings // *Talanta*. 2011. V. 85. P. 1986– 1989.
71. Mousavi Z., Teter A., Lewenstam A., Maj-Zurawska M., Ivaska A., Bobacka J. Comparison of multi-walled carbon nanotubes and poly(3-octylthiophene) as ion-to-electron transducers in all-Solid-State potassium ion-selective electrodes // *Electroanalysis*. 2011. V.23. No.6. P.1352 – 1358.
72. Fouskaki M., Chaniotakis N. Fullerene-based electrochemical buffer layer for ion-selective electrodes // *Analyst*. 2008. V.133. P.1072–1075.
73. Lai C., Joyer M.M., Fierke M.A., Petkovich N.D., Stein A., Bühlmann P. Subnanomolar detection limit application of ion-selective electrodes with three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) carbon solid contacts // *J. Solid State Electrochem.* 2009. V.13. P.123–128.
74. Michalska A., Maksymiuk K. All-plastic, disposable, low detection limit ion-selective electrodes // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V.523. P.97–105.
75. Ciosek P., Zawadzki K., Stadnik D., Bembnowicz P., Golonka L., Wróblewski W. Microelectrode array fabricated in low temperature cofired ceramic (LTCC) technology // *J. Solid State Electrochem.* 2009. V.13. P.129–135.
76. Koncki R., Tymecki L., Zwierkowska E., Głab S. Strip thick-film silver ion-selective electrodes // *Sens. Actuators, B*. 2003. V.96. P.482–488.
77. Vonau W., Gerlach F., Enseleit U., Spindler J., Bachmann T. New solid-state glass electrodes by using zinc oxide thin films as interface layer // *J. Solid State Electrochem.* 2009. V.13. P.91–98.
78. Sanchez-Moreno R., Gismera M., Sevilla M., Procopio J. Screen-printed sensor for batch and flow injection potentiometric chromium (VI) monitoring // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V.397. P.331-338.
79. Novell M., Parrilla M., Crespo G.A., Rius F.X., Andrade F.G. Paper-Based Ion-Selective Potentiometric Sensors // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. P.4695–4702.
80. Khaled E., Hassan H.N.A., Gehad G.M., Eldin A.S. Towards disposable sensors for drug quality control: dextromethorphan screen-printed electrodes // *Drug Test. Anal.* 2010. V.2. P.424-429.



81. Veltsistas P.G., Prodromidis M.I., Efstathiou C.E. All solid state potentiometric sensors for ascorbic acid by using a screen-printed compatible solid contact // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V.502. 15-22.
82. Khaled E, Hassan H, Girgis A, Metelka R. Construction of novel simple phosphate screen-printed and carbon paste ion-selective electrodes // *Talanta*. 2008. V.77. No.2. P.737-743.
83. Gonzalo-Ruiza J., Masa R., Haro C., Cabruja E. Camero R., Alonso-Lomillo M.A., Munoz F.J. Early determination of cystic fibrosis by electrochemical chloride quantification in sweat // *Biosens. Bioelectron*. 2009. V.24. P.1788–1791.
84. Chernyshov D.V., Khrenova M.G., Pletnev I.V., Shvedene N.V. Screen-printed ion-selective electrodes covered with membranes containing ionic liquids // *Mendeleev Commun*. 2008. V.18. P.88–89.
85. Shvedene N.V., Avramenko O.A., Baulin V.E., Tomilova L.G., Pletnev I.V. Iodide-selective screen-printed electrodes based on low-melting ionic solids and metallated phthalocyanine // *Electroanalysis*. 2011. V.23. I.5. P.1067-1072.
86. Zhang Y.B., Tan Y.W., Stormer H.L., Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene // *Nature*. 2005. V. 438. P. 201-204.
87. Fernandez-Merino M.J., Guardia L., Paredes J.I, Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V.114. P.6426-6432.
88. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrice Jr. C., Ruoff R.S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy// *Carbon*. 2009. V.47. P.145-152.
89. Chen L., Tang Y., Wang K., Liu C., Luo S. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application // *Electrochem. Comm*. 2011. V.13. P.133–137.
90. Tang L., Wang Y., Li Y., Feng H., Lu J., Li J. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films // *Adv. Funct. Mater*. 2009. V 19. P. 2782-2789.
91. Dikin D.A., Stankovich A., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G., Evmenenko G., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper // *Nature*. 2007. V.448. P.457-460.

92. Pumera M., Ambrosi A., Bonanni A., Lay E., Cheng K., Ling H. Graphene for electrochemical sensing and biosensing// *Trends in Anal. Chem.* 2010. V.29. P.954-965.
93. Zhou M., Zhai Y., Dong S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide// *Anal. Chem.* 2009. V.81. P.5603-5613.
94. Shan C., Yang H., Han D., Zhang Q., Ivaska A., Niu L. Graphene/AuNPs/chitosan nanocomposites film for glucose biosensing // *Biosens. Bioelectron.* 2010. V.25. P.1070-1074.
95. Du D., Zou Z., Shin Y., Wang J., Wu H., Engelhard M.H., Liu J., Aksay I.A., Lin Y. Sensitive immunosensor for cancer biomarker based on dual signal amplification strategy of graphene sheets and multienzyme functionalized carbon nanospheres// *Anal. Chem.* 2010. V.82. P.2989-2995.
96. Ping J., Wang Y., Wu J., Ying Y. Development of an all-solid-state potassium ion-selective electrode using graphene as the solid-contact transducer // *Electrochem. Comm.* 2011. V.13. P.1529-1532.
97. Li F., Ye J., Zhou M., Gan S., Zhang Q., Hana D., Niu L. All-solid-state potassium-selective electrode using graphene as the solid contact // *Analyst.* 2012. V.137. P.618-623.
98. Jaworska E., Lewandowski W., Mieczkowski J., Maksymiuk K., Michalska A. Critical assessment of graphene as ion-to-electron transducer for all-solid-state potentiometric sensors // *Talanta.* 2012. V.97. P.414-419.
99. Jaworska E., Lewandowski W., Mieczkowski J., Maksymiuk K., Michalska A. Simple and disposable potentiometric sensors based on graphene or multi-walled carbon nanotubes-carbon-plastic potentiometric sensors // *Analyst.* 2013. V.138. P.2363-2371.
100. Jaworska E., Lewandowski W., Mieczkowski J., Maksymiuk K., Michalska A. Non-covalently functionalized graphene for the potentiometric sensing of zinc ions // *Analyst.* 2012. V.137. P.1895-1898.
101. Hernandez R., Riu J., Bobacka J., Valles C., Jimenez P., Benito A.M., Maser W.K., Rius F.X. Reduced graphene oxide films as solid transducers in potentiometric all-solid-state ion-selective electrodes // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V.116. P.22570-22578.
102. Yuan X., Chai Y., Yuan R., Zhao Q., Yang C. Functionalized graphene oxide-based carbon paste electrode for potentiometric detection of copper ion(II) // *Anal. Methods.* 2012. V.4. P.3332-3337.

103. Yuan X., Chai Y., Yuan R., Zhao Q. Improved potentiometric response of solid-contact lanthanum (III) selective electrode // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V.779. P.35-40.
104. Ping J., Wang Y., Ying Y., Wu J. Application of electrochemically reduced graphene oxide on screen-printed ion-selective electrode// *Anal. Chem.* 2012. V.84. P.3473-3479.
105. Tang W., Ping J., Fan K., Wang Y., Luo X., Ying Y., Wu J., Zhou Q. All-solid-state nitrate-selective electrode and its application in drinking water// *Electrochim. Acta*. 2012. V.81. P.186-190.
106. Antonisse M.G., Reinhoudt D.N. Potentiometric anion selective sensors // *Electroanalysis*. 1999. V.11. No.14. P.1035-1048.
107. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Изд-во Мир, 1980. С. 70–186.
108. <https://www.thermoscientific.com/>
109. <http://www.coleparmer.com/>
110. <http://www.nico2000.net/analytical/bromide.htm>
111. <http://www.izmteh.ru/elis/131br/>
112. Hofmeister F. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 1888. V.24. P.247-260.
113. Ganjali M.R., Pourjavid M.R., Rezapour M., Poursaberi T., Daftari A., Salavati-Niasari M. Ruthenium (III) schiff's base complex as novel chloride selective membrane sensor // *Electroanalysis*. 2004. V.16. No.11. P.922-927.
114. Mahajan R.K., Kaur I., Kaur R., Uchida S., Onimaru A., Shinodab S., Tsukube H. Anion receptor functions of lanthanide tris(b-diketonate) complexes: naked eye detection and ion-selective electrode determination of Cl<sup>-</sup> anion. // *Chem. Comm.* 2003. P.2238–2239.
115. Kondo S., Sonoda H., Katsu T., Unno M. Improvement of solubility of 2,2-binaphthalene derivatives bearing urea groups as anion receptors and their application to a chloride selective electrode // *Sens. Actuators, B*. 2011. V.160. P.684–690.
116. Alvarez-Romero A.G., Ramirez-Silva M. T., Galan-Vidal C. A., Paez-Hernandez M. E., Romero-Romo M. A. Development of a chloride ion-selective solid state sensor based on doped polypyrrole-graphite-epoxy composite // *Electroanalysis*. 2010. V.22. No.14. P.1650–1654.
117. Zahran E.M., Hua Y., Li Y., Flood A.H., Bachas L.G. Triazolophanes: a new class of halide-selective ionophores for potentiometric sensors // *Anal. Chem.* 2010. V.82. P.368–375.

118. Ganjali M.R., Tahami R., Poursaberi T., Pazoukian R., Javanbakht M., Shamsipur M., Baezat M.R. Novel Bromide Liquid Membrane Electrode // *Anal. Lett.* 2003. V.36. No.2. P.347–360.
119. Ganjali M.R., Norouzi P., Golmohammadi M., Rezapour M., Salavati-Niasari M. Novel bromide PVC-based membrane sensor based on iron (III)-salen // *Electroanalysis*. 2004. V.16. No.11. P.910-914.
120. Singh A.K., Mehtab S., Saxena P. A bromide selective polymeric membrane electrode based on Zn(II) macrocyclic complex // *Talanta*. 2006. V.69. P.1143–1148.
121. Ghaedi M., Shojaie A. Iodide-selective electrodes based on bis[N(2-methyl-phenyl) 4-nitro-thiobenzamidato]mercury(II) and bis[N-phenyl 3,5-dinitro-thiobenzamidato]mercury (II) carriers // *Electroanalysis*. 2005. V.17. No.19. P.1746-1754.
122. Singh A., Mehtab S. Polymeric membrane sensors based on Cd(II) Schiff base complexes for selective iodide determination in environmental and medicinal samples // *Talanta*. 2008. V.74. P.806-814.
123. Zhou W., Chai Y.-Q., Yuan R., Wu X., Guo J.-X. Potentiometric iodide selectivity of polymer-membrane sensors based on Co (II) Triazole derivative // *Electroanalysis*. 2008. V.20. No.13. P.1434-1439.
124. Xu W., Yuan R. Fabrication of an iodide-selective electrode based on phthalocyaninatotitanium (IV) oxide and the selective determination of iodide in actual samples // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. V.392. P.297-303.
125. Abdel-Latif M.; Al-Saraj M. A Novel potentiometric solid-state iodide sensor // *Anal. Lett.* 2007. P. 729-734.
126. Amini M.K., Shahrokhian S., Tangestaninejad S.. Thiocyanate-selective electrodes based on nickel and iron phthalocyanines // *An. Chim. Acta.* 1999. V.402. P.137–143.
127. Dong Y.-Y., Li C.-Y., Zhang X.-B., Yu R.-Q., Shen G.-L. A Novel potentiometric sensor for thiocyanate based on an amide-linked manganese diporphyrin xanthene // *Electroanalysis*. 2008. V.20. No.16. P.1769-1774.
128. Yuan R., Wang X.L., Xu L., Chai Y.Q., Sun Z.Y., Huang X.Q., Li Q.F., Zhao Q., Zhou L.. Highly selective thiocyanate electrode based on bis-benzoin-semiethylenetetraamine binuclear copper(II) complex as neutral carrier // *Electrochem. Commun.* 2003. V.5. P.717–721.

129. Wu X., Chai Y.-Q., Yuan R., Ye G.-R., Zhou W. Highly selective thiocyanate electrode based on bis-benzyl Schiff base binuclear copper(II) complex as neutral carrier // *Anal. Lett.* 2008. V.41, P.890–901.
130. Hassan S.M., Badr I.H., Kamel A.H., Mohamed M.S. A novel poly(vinyl chloride) matrix membrane sensor for batch and flow-injection determinations of thiocyanate, cyanide and some metal ions // *Anal. Sci.* 2009. V.25. P.911-917.
131. Singh P., Singh A.K. Determination of thiocyanate ions at nanolevel in real samples using coated graphite electrode based on synthesized macrocyclic Zn(II) complex // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V.400. P.2261–2269.
132. Erden S., Demirel A., Memon S., Yılmaz M., Canel E., Kılıç E.. Using of hydrogen ion-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on calix[4]arene as thiocyanate ion-selective electrode // *Sens. Actuators, B.* 2006. V.113. P.290–296.
133. Segui J., Lizondo-Sabater J., Martinez-Manez R., Sancenon F., Soto J. Linear polyamines as carriers in thiocyanate-selective membrane electrodes // *Talanta.* 2006. V.68. P.1182–1189.
134. 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.
135. Власов Ю.Г., Ермоленко Е.Ю., Легин А.В., Рудницкая А.М., Колодников В.В. Химические сенсоры и их системы // *Журн. аналит. химии.* 2010. Т.65. № 9. С. 900-919.
136. Karamizadeh S., Abdullah Sh.M., Manaf A.A., Zamani M., Hooman A. An overview of principal component analysis // *J. Sign. Inform. Proc.* 2013. V.4. P.173-175.
137. Otto M., Thomas J.D.R. Model studies on multiple channel analysis of free magnesium, calcium, sodium, and potassium at physiological concentration levels with ion-selective electrodes // *Anal.Chem.* 1985. V.57. P.2647 — 2651.
138. Rudnitskaya A., Ehlert A., Legin A., Vlasov Yu., Buttgenbach S. Multisensor system on the basis of an array of non-specific chemical sensors and artificial neural networks for determination of inorganic pollutants in a model groundwater // *Talanta.* 2001. V.55. P.425 – 431.
139. Kirsanov D., Zadorozhnaya O., Krashennnikov A., Komarova N., Popov A., Legin A. Water toxicity evaluation in terms of bioassay with an Electronic Tongue // *Sens. Actuators, B.* 2013, V.179. P.282–286.

140. Kulapina E.G., Snesev S.M. Potentiometric sensors based on organic ion exchangers of tetraalkylammonium and silver complexes with ampicillin, oxacillin, and cefazolin // *J. of Anal. Chem.* 2012. V.67. No.2. P.163–167.
141. Yamada H., Mizota Ya., Toko K., Doi T. Highly sensitive discrimination of taste of milk with homogenization treatment using a taste sensor // *Mater. Sci. Eng.* 1997. V. C5. P.41–45.
142. Toko K. Electronic Sensing of Tastes // *Sens. Update.* 1998. V. 3(1). P.131–160.
143. Gallardo J., Alegret S., del Valle M. Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis // *Talanta.* 2005. V. 66. P. 1303–1309.
144. Ciosek P., Maminska R., Dybko A., Wroblewski W. Potentiometric electronic tongue based on integrated array of microelectrodes // *Sens. Actuators, B.* 2007. V.127, P. 8–14.
145. Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R., Mallouk T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., Gorchinskiy A.D. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations // *Chem. Mater.* 1999. V.11. P.771–778.
146. Currie L. A., Svehla G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis // *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. P. 595–608.
147. Umezawa Y., Umezawa K., Sato H. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting  $k_{ij}^{pot}$  values // *Pure Appl. Chem.* 1995. V. 67. No. 3, P.507–518.
148. Jeffery G.H., Bassett J., Mendham J., Denney R.C. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis.* Pub.:Longman Scientific&Technical. England. 1994. P.529.
149. Crosthwaite J.M., Aki S., Maginn E.J., Brennecke J.F. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V.108. P. 5113–5119.
150. Fu Y., Wu T., Li B., Sun C. Fabrication of a covalently attached multilayer film electrode containing cobalt phthalocyanine and its application as a potentiometric sensor of iodide ion // *An. Chim. Acta.* 2002. V.455. P.61–68.
151. Rout A., Souza E.R., Binnemans K. Solvent extraction of europium (III) to a fluorine-free ionic liquid phase with a diglycolamic acid extractant // *RSC Adv.* 2014. V.4. I.23. P.11899–11906.
152. Gad E.A.M., El-Sukkary M.M.A., Ismail D.A. Surface and thermodynamic parameters of sodium N -acyl sarcosinate surfactant solutions. // *JAOCS.* 1997. V. 74. № 1. P. 43–47.

153. 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 ионселективного электрода // ЖАХ. 2012. Т.67. № 10. С. 1-9.
154. Egorov V.M., Pletnev I.V., Roslova M.V., Shvedene N.V. Fluorine – Free Ionic Liquids for Separation and Sensor Applications / ISRANALYTICA. Tel Aviv, Israel. 2010. P.129.
155. Fauchere J.L., Charton M., Kier L.B., Verloop A. Amino acid side chain parameters for correlation studies in biology and pharmacology // Int. J. Peptide Res. 1988. V.32. P.269-278.
156. Торохин А.А., Егоров В.М., Торочешникова И.И., Большов М.А., Плетнев И.В. Экстракция ионов металлов в ионную жидкость – лауроилсаркозинат тетраоктиламмония / тез.докл. конф. «Аналитическая химия – новые методы и возможности». Клязьма. 2010. С.296.
157. Aksu S, Doyle F.M. Electrochemistry of Copper in Aqueous Glycine Solutions // J. Electrochem. Soc. 2001. V.148. I.1, P.851-857.
158. Bunting J.W., Thong K.M. Stability constants for some 1:1 metal-carboxylate complexes // Can. J. Chem. 1970. V.48. P.1654-1656.
159. Алимарин И.П., Фадеева В.И., Дорохова Е.Н. Демонстрационный эксперимент по общему курсу аналитической химии. М.: Химия, 1974. С. 143-150.
160. 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.
161. Межов Э.А., Реймаров Г.А., Хананашвили Н.Л. Параметры свертки для прогнозирования на ЕС ЭВМ с помощью программы ОПАГ2 значений констант анионообменной экстракции в 287 сериях экстракционных систем с участием 236 различных анионов // Радиохимия. 1992. Т.34, №1. С.5–40.
162. Roy B., Bar A. K., Gole B., Mukherjee P. S. Fluorescent tris-imidazolium sensors for picric acid explosive // J. Org. Chem. 2013. V.78. P. 1306-1310.
163. Lee K.M., Lee C.K., Lin I.J.B. First example of interdigitated U-shape benzimidazolium ionic liquid crystals // Chem. Commun. 1997. P.899-900.
164. Holbrey J. D., Reichert W. M., Nieuwenhuyzen M., Johnston S., Seddon K. R., Rogers R. D. Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization // Chem. Commun. 2003. P.1636-1637.

165. Hamaguchi H.-O., Ozawa R., *Advances in Chemical Physics*, ed. S. A. Rice, John Wiley & Sons Inc, New York, 2005, V. 131. P. 85–104.
166. Shao Y.Y., Wang J., Engelhard M., Wang C.M., Lin Y.M. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications // *J. Mater. Chem.* 20 10. V.20. P.743-748.
167. Shen J., Li T., Long Y., Shi M., Li N., Ye M. One-step solid state preparation of reduced graphene oxide // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 2134-2140.
168. Wagner S.L. *Clinical Toxicology of Agricultural Chemicals*. Pub.: Oregon State University Press. 1981. P.10-33.
169. Thomas E.L., Milligan T.W., Joyner R.E., Jefferson M.M. Antibacterial activity of hydrogen peroxide and the lactoperoxidase-hydrogen peroxide-thiocyanate system against oral streptococci // *Infect. Immun.* 1994. V.62. P.529-535.
170. Tenovuo J. In *Human Saliva: Clinical Chemistry and Microbiology*, V. II; Tenovuo, J., Ed.; CRC: Boca Raton, FL, 1989, P. 55–91.



**Таблица 1. Характеристики хлорид-селективных электродов**

Название ЭАК	Тип ИСЭ	S, мВ/дек	C <sub>min</sub> , М	pH	Время отклика, с	Селективность	ссылка
комплекс рутения (III) с основанием Шиффа	Жидкостной с ПВХ мембраной	-54,5±0,5	2,0·10 <sup>-6</sup>	4-10	20	lgK <sub>Cl,I</sub> = -3,0, lgK <sub>Cl,Br</sub> = -3,6	[113]
Комплексы трис(β-дикетонатов)	Жидкостной с ПВХ мембраной	-57,6	-	2-6	30	lgK <sub>Cl,I</sub> = -2,71, lgK <sub>Cl,ClO4</sub> = -2,94	[114]
8,8-ди(трет-бутиламинокарбониламино)-2,2-бинафталин	Жидкостной с ПВХ мембраной	-59,0	2,4·10 <sup>-5</sup>	~7	30	lgK <sub>Cl-,ClO4</sub> =1,77; lgK <sub>Cl-,SCN</sub> = 1,17;	[115]
Полипиррол, допированный хлорид-ионом	Твердотельный	-57,4±0,3	4,0·10 <sup>-6</sup>	4-8	20	-	[116]

**Таблица 2. Характеристики бромид-селективных электродов**

Название ЭАК	Тип ИСЭ	S, мВ/дек	C <sub>min</sub> , М	pH	Время отклика, с	селективность	ссылка
1,2,3-триазолофаны	Жидкостной с ПВХ мембраной	-57,1	8,5·10 <sup>-6</sup>	5-7	-	lg K <sub>Br,Sal</sub> = -1,54; lg K <sub>Br,SCN</sub> = -0,27	[117]
комплекс ртути с бис(4-гидроксифенил)1,4-диаза-1,3-бутадиеном	Жидкостной с ПВХ мембраной	-59,1±0,5	5,0·10 <sup>-6</sup>	4-9	20	lgK <sub>Br,I</sub> = -3, K <sub>Br,ClO4</sub> = -2,52, K <sub>Br,Sal</sub> = -3,3	[118]
комплекса железа (III) с саленном	Жидкостной с ПВХ мембраной	-59,0±0,5	6,0·10 <sup>-6</sup>	3-9	15	lgK <sub>Br,X</sub> < -2	[119]
2,3,10,11-тетрафенил-1,4,9,12-тетраазаацетилгексадека-1,3,9,11-тетраен цинка (II)	Жидкостной с ПВХ мембраной	-59,2±0,5	1,4·10 <sup>-6</sup>	3,5-9,5	20	lgK <sub>Br,ClO4</sub> = -4,6, lgK <sub>Br,SCN</sub> = -3	[120]

**Таблица 3. Характеристики иодид-селективных электродов**

Название ЭАК	Тип ИСЭ	S, мВ/дек	$C_{min}$ , М	pH	Время отклика, с	селективность	ссылка
Бис(N(2-метил-фенил) 4-нитро-фиобензамидат ртути (II))	Твердотельный с ПВХ-мембраной	$-59,6 \pm 0,8$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	3-11,5	5	$\lg K_{I,Sal} = -4,05$ ; $\lg K_{B,SCN} = -2,87$	[121]
N,N-бис(салицилиден)-1,4-диаминбутан (Cd-S <sub>1</sub> ), N,N-бис(салицилиден)-3,4-диаминтолуол (Cd-S <sub>2</sub> )	Жидкостной с ПВХ мембраной	-59,2	$6,3 \cdot 10^{-7}$	2,5-9	11	$\lg K_{I,ClO_4} = -3,15$ , $\lg K_{I,Sal} = -2,94$ , $\lg K_{I,SCN} = -2,20$	[122]
3-амион-5-меркапто-1,2,4-триазол кобальта (II)	Жидкостной с ПВХ мембраной	-56,6	$5,1 \cdot 10^{-7}$	2-8	11	$\lg K_{I,ClO_4} = -2,72$ , $\lg K_{I,SCN} = -2,28$	[123]
Фталоцианин титана (IV)	Жидкостной с ПВХ мембраной	-58,9	$8,5 \cdot 10^{-7}$	3-8	50	$\lg K_{I,ClO_4} = -2,72$ , $\lg K_{I,SCN} = -1,56$	[124]
Оксид олова	Твердотельный типа «покрытая проволока»	$-(57,1 - 64,8)$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	5,6, исп.буфер	10	$\lg K_{I,SCN} = -3,06$ , $\lg K_{I,S} = -1,17$	[125]

**Таблица 4. Характеристики тиоцианат-селективных электродов**

Название ЭАК	Тип ИСЭ	S, мВ/дек	C <sub>min</sub> , М	pH	Время отклика, с	селективность	ссылка
фталоцианины Ni(II) и Fe(III)	Жидкостной с ПВХ мембраной	-58,7	$5 \cdot 10^{-7}$	3-10	2	lgK <sub>SCN,ClO4</sub> = -1,2 lgK <sub>SCN,SaI</sub> = -3,2 lgK <sub>SCN,I</sub> = -1,9	[126]
Дипорфирин ксантан Mn (III)	Жидкостной с ПВХ мембраной	-58,3	$1 \cdot 10^{-6}$	3-8	60	lgK <sub>SCN,ClO4</sub> = -3,7 lgK <sub>SCN,SaI</sub> = -1,65 lgK <sub>SCN,I</sub> = -2,64	[127]
Биядерный комплекс Cu (II) бис-бесзоин-семитриэтилентетрамина	Жидкостной с ПВХ мембраной	-57,0	$7 \cdot 10^{-7}$	5,0	25	lgK <sub>SCN,ClO4</sub> = -0,5 lgK <sub>SCN,SaI</sub> = -1,0 lgK <sub>SCN,I</sub> = -0,9	[128]
Биядерный комплекс Cu(II)-N,N'- (аминоэтил)этилендиамид бис(2-бензоиденимина)	Жидкостной с ПВХ мембраной	-59,0	$5 \cdot 10^{-7}$	5,0	–	lgK <sub>SCN,ClO4</sub> = -0,76 lgK <sub>SCN,SaI</sub> = -1,34 lgK <sub>SCN,I</sub> = -2,55	[129]
Комплекс Cu(II)-2-(5-бромо-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенола	Жидкостной с ПВХ мембраной	-57,5±0,5	$5,6 \cdot 10^{-7}$	3,2-8	10	lgK <sub>SCN,ClO4</sub> = -2,2, lgK <sub>SCN,SaI</sub> = -3,5, lgK <sub>SCN,I</sub> = -2,7	[130]
6,7:14,15-Бензо2-10,11-(4-метилбензол)-[15]-6,14-диен-9,12-диметилакрилат-9,12-N <sub>2</sub> -1,5-O <sub>2</sub>	Твердотельный	-59,0±0,2	$6,7 \cdot 10^{-8}$	2,5-8	8	lgK <sub>SCN,ClO4</sub> = -2,48, lgK <sub>SCN,SaI</sub> = -2,05, lgK <sub>SCN,I</sub> = -2,4	[131]
5,11,17,23-тетра-терт-бутил-25,26,27,28-тетрацианометокси-каликс[4]арен	Жидкостной с ПВХ мембраной	-52,0±0,2	$2,5 \cdot 10^{-5}$	2 -2,2	10-15	lgK <sub>SCN,ClO4</sub> = -1,15, lgK <sub>SCN,I</sub> = 1,13	[132]
Октил-{2-[2-(2-октиламино-этиламино)-этиламино]-этил}-амин	Жидкостной с ПВХ мембраной	-58,5	$2,6 \cdot 10^{-6}$	4-8	3-5	lgK <sub>SCN,IO3</sub> = -3,05, lgK <sub>SCN,SaI</sub> = -1,32, lgK <sub>SCN,I</sub> = -1,43	[133]

### **Методики определения**

*Методика определения содержания бромидов в полусладком красном вине «Изабелла» (производство ООО «Виктория»)*

Аликвоту вина 25,00 мл, с помощью ротаторного испарителя довели до 5,00 мл. Затем отобрали аликвоту 10,00 мл и провели определение с помощью метода двойной стандартной добавки.

*Методика определения содержания йодида в лекарственных препаратах «Калия йодид 200» и «Йодиол»*

10 таблеток препарата «Калия йодид 200» подвергли измельчению и растворили в деионизованной воде. Осадок, содержащий гидроксикарбонат и стеарат магния, целлюлозу, тальк и диоксид кремния отфильтровали через фильтр «синяя лента», тщательно промыли, собрали промывные воды в мерную колбу на 100,0 мл и довели до метки деионизованной водой. 1,00 мл препарата «Йодиол» разбавили деионизованной водой в колбе на 100,0 мл. Затем отобрали аликвоту 10,00 мл и провели определение с помощью метод добавок.

*Методика определения содержания тиоцианата в слюне человека*

В обоих случаях (для некурящего и курящего табак человека) с помощью метода сплевывания отобрали около 10 мл смешанной слюны в пластиковый стаканчик. Для проведения эксперимента отбирали 5,00 мл смешанной слюны и растворили в деионизованной воде в мерной колбе на 50,0 мл. Затем отобрали аликвоту 10,00 мл и провели определение с помощью метод добавок.

## Аналитическое применение разработанных ИСЭ

Название ИСЭ	Определяемый анион	Анализируемые объекты
Твердотельный на основе DHDImBr	$\text{Br}^-$	Красное столовое полусладкое вино «Изабелла» (пр. ООО «Виктория»)
Твердотельный на основе DHDImI	$\text{I}^-$	Лекарственные препараты «Калия йодид 200» и «Йодиол»
Твердотельный на основе DHDImSCN	$\text{SCN}^-$	Смешанная слюна человека
Массив из твердотельных и жидкостных сенсоров на основе имидазолиевых ИЖ	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{I}^-$	Модельная многокомпонентная смесь анионов; распознавание минеральных вод