

УДК 543.257.1:543.852

## НИТРАТСОДЕРЖАЩИЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ МЕМБРАН НИТРАТ-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В.В. Свиридов, О.А. Авраменко, А.А. Раева, И.В. Плетнев, В.Е. Баулин,  
Н.В. Шведене

(кафедра аналитической химии; e-mail: shvedene@analyt.chem.msu.ru)

В качестве активного компонента ПВХ-пластифицированных мембран нитрат-селективного электрода исследованы две нитратсодержащие ионные жидкости (ИЖ) на основе катиона замещенного имидазолия. Изучены потенциометрическая обратимость и основные электрохимические характеристики ион-селективных электродов в растворах  $\text{KNO}_3$ . Исследуемые мембраны, содержащие 5% активного компонента, демонстрируют близкий к теоретическому отклик по отношению к  $\text{NO}_3^-$ . Использование более гидрофобной ИЖ на основе додецилимидазолия повышает чувствительность определения и снижает предел обнаружения: крутизна электродной функции 57 мВ/дек,  $C_{\min} = 3,7 \cdot 10^{-6}$  М. Изучен интервал рН функционирования мембраны и определена потенциометрическая селективность к  $\text{NO}_3^-$  в присутствии ряда посторонних анионов. По основным электрохимическим характеристикам – пределу обнаружения и времени отклика – разработанный электрод превосходит коммерчески доступный аналог. Показана возможность использования разработанных электродов для прямого потенциометрического определения ИЖ, содержащих  $\text{NO}_3^-$  в водных растворах.

Практически во всех предложенных к настоящему времени пластифицированных мембранных ион-селективных электродах (ИСЭ) на нитрат-ион используют ассоциаты гидрофобных органических катионов с ионами  $\text{NO}_3^-$  [1]. В подавляющем большинстве случаев анионообменником служат соли алкиламмония либо алкилфосфония. При этом во время кондиционирования в растворе потенциалоопределяющего иона  $\text{NO}_3^-$  экстрагируется в липофильную мембрану, избирательность и, следовательно, потенциометрическая селективность которой соответствует ряду липофильности Гофмейстера [2]. Мембранные электроды на основе анионообменников предложены для ионометрического определения таких относительно гидрофобных органических анионов, как  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  [3,4]. Электродноактивный компонент формируется на поверхности мембраны в результате продолжительного кондиционирования мембраны в растворе потенциалоопределяющего иона за счет образования соответствующего ассоциата. Более перспективны, на наш взгляд, ИСЭ, в мембрану которых гидрофобный ассоциат, содержащий целевой ион, введен непосредственно [5, 6].

В последние годы в аналитической химии все более широко используют ионные жидкости (ИЖ) – ионные органические соединения, находящиеся в расплавленном состоянии [7, 8]. Чаще всего к ИЖ отно-

сят соединения, температура плавления которых не превышает  $100^\circ\text{C}$ . Ионные жидкости используют в качестве растворителей, разбавителей и экстрагентов в жидкостной экстракции [9–11], вольтамперометрии [12], в капиллярном электрофорезе и хроматографии [13–15]. Появилась информация о возможности использования ИЖ и в качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) и пластификаторов полимерного связующего мембран ИСЭ [16].

В настоящей работе в качестве активного компонента ПВХ-мембраны ИСЭ, обратимого к  $\text{NO}_3^-$ , мы исследовали две ИЖ на основе катионов 1,3-диалкилимидазолия —  $\text{C}_8\text{C}_{12}\text{Im NO}_3$  и  $(\text{C}_{16})_2\text{Im NO}_3$ .

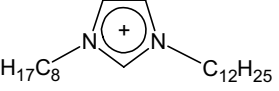
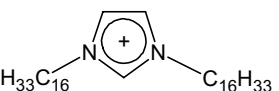
### Экспериментальная часть

**Растворы и реагенты.** Ионные жидкости нитрат 1-октил-3-додецилимидазолия  $\text{C}_8\text{C}_{12}\text{Im NO}_3$  (жидкость при комнатной температуре) и нитрат 1,3-дигексадецилимидазолия  $(\text{C}_{16})_2\text{Im NO}_3$  (твердое соединение при комнатной температуре,  $T_{\text{пл}} = 68,5^\circ\text{C}$ ) синтезированы согласно [17] (табл. 1). При изготовлении пластифицированных мембран в качестве растворителя-пластификатора использовали *o*-нитрофенилоктиловый эфир (*o*-НФОЭ,  $\epsilon = 24,5$ , Sigma). Полимерной матрицей служил поливинилхлорид марки “С-70”.

Исходные растворы  $\text{KNO}_3$ , а также растворы ИЖ готовили растворением в дистиллированной воде точ-

Т а б л и ц а 1

## ИЖ – электродноактивные соединения

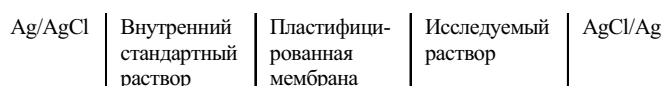
Название соединения	Структурная формула	Обозначение мембран
1-Додецил-3-октилмидазолия нитрат $C_8C_{12}Im^+ NO_3^-$		I
1,3-Дигексадецилимидазолия нитрат $(C_{16})_2Im^+ NO_3^-$		II

ной навески вещества; растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением. Растворы солей “посторонних” анионов для изучения потенциометрической селективности ( $1 \cdot 10^{-3}$  М):  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $ClO_4^-$  готовили растворением точной навески соответствующей соли щелочного металла (Na, K или Li) марки “х.ч.” или “ч.д.а.” в дистиллированной воде.

#### Изготовление пластифицированных мембран ИСЭ

Пленочные мембраны ИСЭ готовили по известной методике [18] растворением ПВХ, пластификатора и ЭАК в свежеперегнанном тетрагидрофуране при перемешивании. Содержание ЭАК, пластификатора и ПВХ составило 5,0; 63,5 и 31,5 мас.% соответственно. В качестве электродноактивного компонента – ионообменника в мембранную композицию вводили непосредственно ИЖ.

Электрохимические свойства приготовленных мембран изучали путем измерения ЭДС гальванической цепи с переносом:



Для измерения ЭДС применяли иономер “Эксперт-001”. В качестве внешнего электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки “ЭВЛ-1 МЗ”. Значение коэффициентов потенциометрической селективности ( $\lg K_{X,NO_3}^{pot}$ ) оценивали мето-

дом бионных потенциалов при концентрации основного и мешающего ионов  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Основные параметры функционирования исследуемого электрода сравнивали с характеристиками нитрат-селективного электрода “ЭЛИТ 021”, выпускаемого научно-производственной компанией “Нико-Аналит”.

#### Результаты и обсуждение

##### Изучение электрохимических характеристик ИСЭ на основе ИЖ

Исследован потенциометрический отклик мембран, содержащих в качестве электродноактивного компонента ИЖ на основе катионов диалкилимидазолия и иона  $NO_3^-$  (табл. 1). Установлено, что в растворах  $KNO_3$  все исследуемые ИСЭ проявляют отклик к  $NO_3^-$ , крутизна электродной функции близка к теоретической величине (рис. 1). Время отклика электродов не превышает двух минут. Потенциал мембраны не зависит от кислотности исследуемого раствора в интервале pH 3,0–10,0. Использование в качестве активного компонента мембраны  $(C_{16})_2Im NO_3$  (более гидрофобной ИЖ) позволяет повысить чувствительность определения и снизить предел обнаружения  $NO_3^-$  (табл. 2).

Электрохимические свойства мембран на основе ИЖ сопоставили с характеристиками нитрат-селективного электрода “ЭЛИТ 021”. Установлено, что по всем характеристикам ИСЭ на основе ИЖ не уступают коммерческому аналогу, а по пределу обнаружения ( $C_{мин}$ ) и времени отклика превосходят его (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

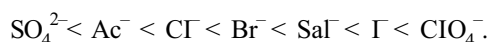
Электрохимические свойства мембран

Электрод	Характеристика ИСЭ				
	крутизна, мВ	интервал линейности, М	$C_{мин} \cdot 10^6$ , М	время отклика ( $10^{-1}$ М), мин	рабочий интервал рН
I	-51±5	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	5,0	2,5	3-10
II	-57,1±0,8	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	3,7	2,5	3-10
“ЭЛИТ 021”	-58±1	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	5,9	4,0	2-9

**Определение селективности мембраны к нитрат иону**

Для изучения потенциометрической селективности мембраны на основе ИЖ измерены коэффициенты потенциометрической селективности в растворах солей ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) посторонних анионов: сульфата, хлорида, бромида, иодида, ацетата, перхлората. Полученные коэффициенты селективности приведены в табл. 3.

Установлено, что влияние посторонних ионов на отклик к  $NO_3^-$  растет в ряду:



Наибольшая селективность наблюдается в присутствии  $SO_4^{2-}$ , сильнее всего ионометрическому определению  $NO_3^-$  мешает присутствие в исследуемом растворе  $ClO_4^-$ .

**Изучение отклика нитрат-селективных электродов в растворах ИЖ**

Электроды, содержащие в качестве активного компонента ИЖ, использованы для ионометрического определения  $NO_3^-$  в растворе ИЖ  $C_8C_{12}Im NO_3$ . По сравнению с растворами  $KNO_3$  поведение ИСЭ сильно меняется. Обнаружено существенное влияние на отклик к  $NO_3^-$  присутствия в исследуемом растворе крупного гидрофобного катиона диалкил-имидазолия ( $C_8C_{12}Im^+$ ). Установлено, что чувствительностью к  $NO_3^-$  в узком интервале концентраций обладает только мембрана II, содержащая в качестве анионообменника  $(C_{16})_2Im^+$  (более гидрофобный катион имидазолия). В области малых концентраций ИЖ (ниже  $1 \cdot 10^{-4}$  М) наблюдается неполная анионная функция с крутизной (43±3) мВ/дек,

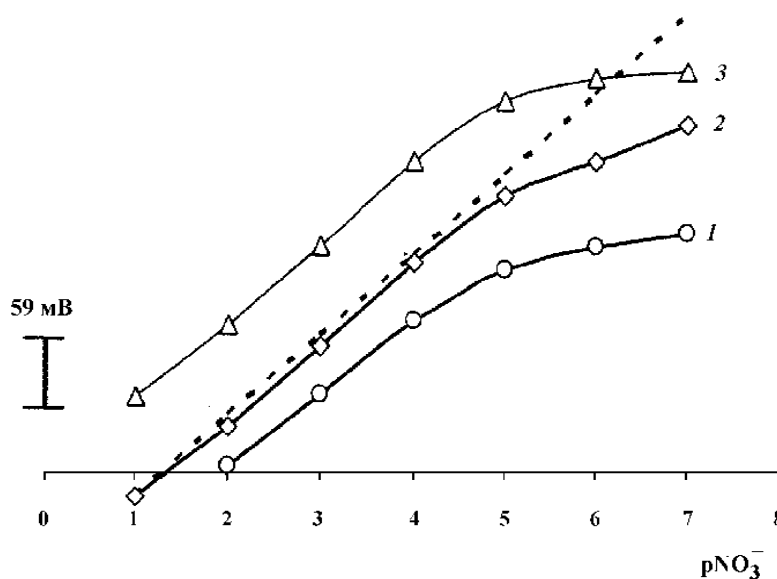


Рис. 1. Отклик электродов I, II и “ЭЛИТ 021” на  $KNO_3$ , где 1 – электрод I, 2 – электрод II, 3 – “ЭЛИТ 021” (пунктиром обозначена теоретическая функция)

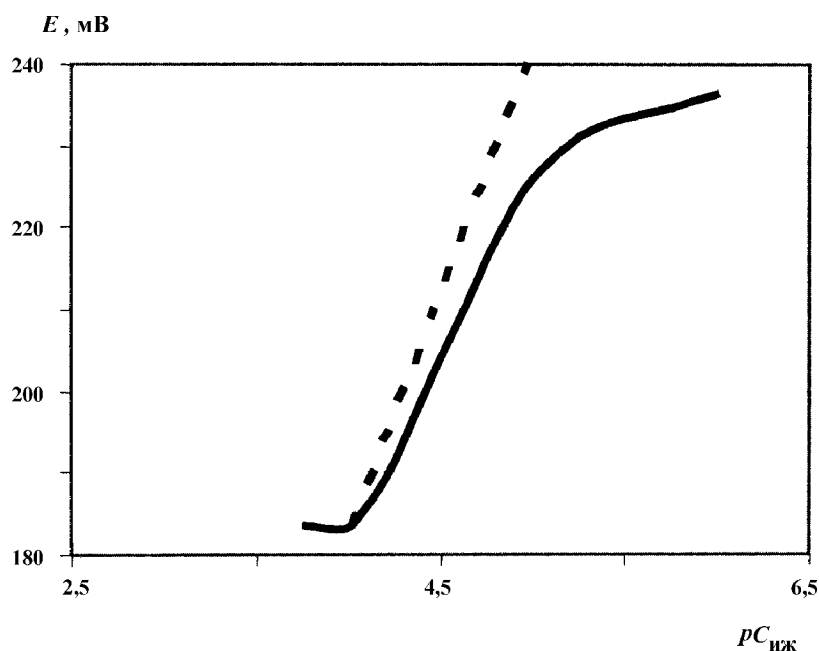


Рис. 2. Отклик ИСЭ с мембраной II в водном растворе  $C_8C_{12}ImNO_3$  (пунктиром обозначена теоретическая функция)

Таблица 3

Потенциометрическая селективность электродов

$\lg K_{X,NO_3}^{pot}$	Электрод	
	II	ЭЛИТ 021
$SO_4^{2-}$	-3,41	-3,39
$Ac^-$	-2,04	-1,97
$Cl^-$	-1,45	-1,36
$Br^-$	-0,94	-0,69
$Sal^-$	0,99	1,38
$\Gamma^-$	1,01	1,06
$ClO_4^-$	2,55	2,81

$C_{мин}$  составляет  $6,3 \times 10^{-6}$  М (рис. 2). Подобная субнернстовская электродная функция, вероятно, объясняется присутствием в растворе гидрофобных катионов имидазолия, которые, проникая в мембрану, снижают ее чувствительность к нитрату. При более вы-

соких концентрациях ИЖ (выше  $2 \times 10^{-4}$  М), мембрана утрачивает чувствительность к аниону, наблюдается обращение электродной функции на катионную, что, по-видимому, также обусловлено влиянием гидрофобного катиона. Отметим, однако, что в узком интервале концентраций ИЖ ( $1 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-5}$  М) потенциал электрода хорошо воспроизводим, что позволяет рекомендовать разработанный ИСЭ для селективного определения ИЖ, содержащих  $NO_3^-$ , в том числе для оценки растворимости подобных ИЖ в воде.

**Определение растворимости  $C_8C_{12}ImNO_3$  в воде**

Для определения содержания ИЖ ( $C_8C_{12}ImNO_3$ ) в воде использовали электрод II с мембраной на основе  $(C_{16})_2ImNO_3$ . Градуирование ИСЭ проводили в растворе  $C_8C_{12}ImNO_3$ . Для приготовления насыщенного раствора использовали описанную ранее методику [19]. Равные объемы ИЖ и дистиллированной воды встряхивали 10 мин. После расслоения жидкостей отбирали 1 мл водной фазы, разбавляли дистиллированной водой (1:10) и проводили измерения. Содержание ИЖ находили методом прямой потенциометрии. Установлено, что растворимость  $C_8C_{12}ImNO_3$  составляет  $5,6 \times 10^{-4}$  М.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32976).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985.
2. Wegmann D., Weiss H., Amman D., Morf W.E., Pretsch E., Sugahara K., Simon W. // *Microchimica Acta*. 1984. **3**. P. 1.
3. Nielsen H., Hansen E. // *Anal. Chim. Acta*. 1976. **85**. P. 1.
4. Урусов Ю.И., Сергиевский В.В., Сырченко А.Я., Жуков А.Ф., Гордиевский А.В. // *ЖАХ*. 1975. **9**. С. 1757.
5. Чернова Е.К., Кулапина Е.Г., Матерова Е.А., Третьяченко Е.В. // *ЖАХ*. 1995. **50**. С. 705.
6. Егоров В.В., Борисенко Н.Д., Рахманько Е.М. // *ЖАХ*. 1998. **53**. С. 855.
7. Weyershausen B., Lehmann K. // *Green. Chem.* 2005. **7**. P. 15.
8. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамьчева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М., 2005.
9. Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D. W. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. **375**. P. 191.
10. Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatoski R.P., Rogers R.D. // *Chem. Commun.* 1998. **16**. P. 1765.
11. Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I., Formanovsky A.A., Pletnev I.V. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. **378**. P. 1369.
12. Khachatryan K.S., Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I., Shvedene N.V., Formanovsky A.A., Pletnev I.V. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. **381**. P. 464.
13. Armstrong D.W., He L., Liu Y.S. // *Anal. Chem.* 1999. **71**. P. 3873.
14. Qin W., Li S.F. // *Analyst*. 2002. **128**. P. 37.
15. Poole C.F., Kersten B.R., Ho S.J. // *J. Chromatogr.* 1986. **352**. P. 407.
16. Shvedene N.V., Chernyshov D.V., Khrenova M.G., Formanovsky A.A., Baulin V.E., Pletnev I.V. // *Electroanalysis*. 2006. **18**. P. 1416.
17. Bonhote P., Dias A.-P., Papageorgiou N. et al. // *Inorg. Chem.* 1996. **35**. P. 1168.
18. Moody G.D., Owusu R.K., Thomas J.D.R. // *Analyst*. 1987. **112**. P. 121.
19. Shvedene N.V., Borovskaya S.V., Sviridov V.V., Ismailova E.R., Pletnev I.V. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. **381**. P. 427.

Поступила в редакцию 10.10.06

## NITRATE-CONTAINING IONIC LIQUIDS AS ACTIVE MEMBRANE COMPONENTS OF NITRATE-SELECTIVE ELECTRODES

V.V. Sviridov, O.A. Avramenko, A.A. Rayeva, I.V. Pletnirov, V.E. Baulin, N.V. Shvedene

*(Division of Analytical Chemistry)*

Two dialkylimidazolium-based ionic liquids were investigated as active components in the PVC membranes of nitrate ion-selective electrodes (ISE). The main potentiometric characteristics including selectivity to nitrate ion and pH-function were studied. The membranes involved contain 5% of active component and display close to theoretical response for nitrate ion. Using of more hydrophobic ionic liquid increases the sensitivity up to 57 mV/pC and decreases the low detection limit ( $C_{\min} = 3.7 \cdot 10^{-6}$  M). In comparison to commercial nitrate-selective electrode ELIT 021 advantages of ISE developed were found: the lower  $C_{\min}$  and the lower time of response. It was shown that ISE developed is applicable for direct potentiometric detection of ionic liquids containing nitrate ion in aqueous solutions.