

УДК 543.554.6

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ

Н.В. Шведене, А.В. Ржевская, И.В. Плетнев

(кафедра аналитической химии; e-mail: shvedene@gmail.com)

Твердотельный ионселективный электрод (ИСЭ) на основе твердой при комнатной температуре ионной жидкости (ИЖ) N-лауроилсаркозината тетраоктиламмония проявляет отклик к анионным формам аминокислот. Предварительное кондиционирование в растворе сульфата меди и введение в состав композиции более тугоплавкой и гидрофобной ИЖ (бромид 1,3-дигексадецилимидазолия) позволило понизить предел обнаружения фенилаланина в несколько раз ($c_{\text{мин}} = 2,7 \cdot 10^{-5}$ М) и существенно увеличить эксплуатационный ресурс ИСЭ. Показана возможность использования для создания твердотельного ИСЭ двух ИЖ, где одна из них служит инертной твердой матрицей для иммобилизации второй, обеспечивающей связывание аналита и формирование потенциометрического сигнала.

Ключевые слова: твердотельные ионселективные электроды, ионные жидкости, определение аминокислот.

В последние годы для синтеза новых ионных жидкостей (ИЖ) помимо широко распространенных ионов (катионы имидазолия, фосфония, ряд 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 в настоящее время все большее внимание исследователей привлекают анионы аминокислот или ПАВ, поскольку они, как правило, являются биоразлагаемыми и, следовательно, экологически безопасными в отличие от часто используемых в составе ИЖ фторсодержащих анионов [1]. Среди всего многообразие поверхностно-активных веществ можно выделить саркозиновые ПАВ, в частности анион N-лауроилсаркозината. В работе [2] показано, что проводимость растворов лауроилсаркозината натрия наибольшая по сравнению с растворами других саркозинатов, что является важным свойством, необходимым при создании ИЖ. Кроме того, анион N-лауроилсаркозината является нетоксичным и гидрофобным. Поскольку ИЖ с фторсодержащими анионами благодаря своим ионообменным свойствам и малой растворимости в воде нашли достаточно широкое применение в электрохимических методах анализа, представляло интерес изучить возможность их замены на ИЖ с нефторированными анионами.

Особенно интересны твердые при комнатной температуре ИЖ (по широкому определению, под ионными жидкостями сейчас понимают органические соли, плавящиеся ниже 100°C), поскольку они весьма удобны для модификации коммерческих печатных электродов [3–6].

Природные аминокислоты хорошо растворимы в воде и, как правило, весьма гидрофильны, что затрудняет использование ионселективных электродов (ИСЭ) для их количественного определения. Кроме того, в широком диапазоне pH эти соединения существуют в цвиттер-ионной форме, непригодной для ионометрического определения. Для определения аминокислот в анионной форме мы использовали такую ИЖ, как N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS), температура плавления которой составляет 26°C . Близость структур N-лауроилсаркозината (аниона ИЖ) и природных аминокислот может обеспечить возникновение ионообменных процессов и потенциометрического отклика на аминокислоты.

Высказанное предположение подтверждено ранее на примере жидкостной конструкции ИСЭ [7]. Полученные результаты продемонстрировали наличие устойчивого отклика TOALS на анионную форму аминокислот фенилаланина, триптофана и аспарагина. Цель настоящего исследования – создание и изучение поведения твердотельного ИСЭ на основе коммерческого печатного электрода, модифицированного

TOALS, в растворах фенилаланина (Phe), триптофана (Trp) и глицина (Gly).

Экспериментальная часть

Ионная жидкость N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония синтезирована в научной группе докт. хим. наук И.В. Плетнёва. Ионная жидкость бромид 1,3-дигексадецилимидазолия (DHDImBr) синтезирована в ИФХЭ РАН под руководством докт. хим. наук В.Е. Баулина. Их структурные формулы представлены на рис. 1.

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

Константы кислотности и параметр гидрофобности для исследуемых аминокислот приведены в табл. 1. Измерения проводили при рН существования анионной формы фенилаланина, глицина и триптофана (рН 10). Для установления нужной величины рН растворов использовали сухой гидроксид лития.

Для приготовления твердотельных электродов применяли планарные электроды, выполненные по методу трафаретной печати (Screen Printed Electrodes) фирмы «Элком». Они представляют собой полимерную подложку, покрытую графитовыми чернилами и слоем изолятора; размеры электрода 10×28×0,35 мм. Эти электроды не обладают ионообменными свойствами и использу-

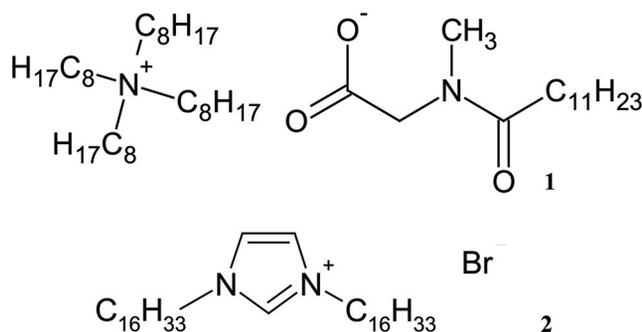


Рис. 1. Структурные формулы ионных жидкостей, используемых в работе: 1 – N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония; 2 – бромид 1,3-дигексадецилимидазолия

Т а б л и ц а 1

Константы кислотности и параметр гидрофобности исследуемых аминокислот

Аминокислота	$pK_{a1}; pK_{a2}$	Параметр гидрофобности [8]
Фенилаланин (Phe)	2,2; 9,09	1,79
Триптофан (Trp)	2,38; 9,39	2,25
Глицин (Gly)	2,34; 9,6	0

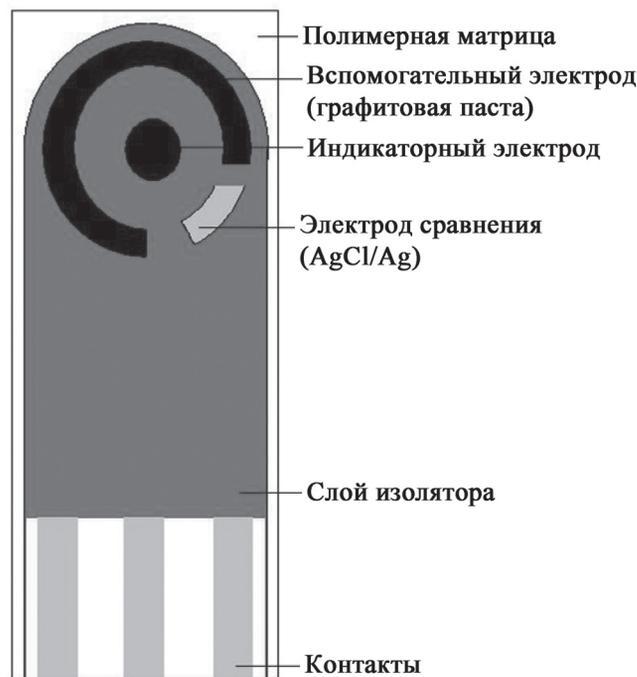


Рис. 2. Конструкция твердотельного планарного электрода

ются в вольтамперометрии. Рабочая поверхность ($s = 0,2 \text{ см}^2$) свободна от изоляционного слоя. Модифицирование планарных печатных электродов (рис. 2) проводили нанесением на индикаторную поверхность навески ИЖ (~0,5 мг) с последующим плавлением над электроплиткой. Через 2–3 мин охлаждения при комнатной температуре получали модифицированную тонким иончувствительным слоем затвердевшей ИЖ поверхность индикаторного электрода. Для приготовления модификатора на основе двух ионных жидкостей TOALS и DHDImBr смешивали эти соединения в соотношении 1:1, 1:4 и 1:9. После чего полученную смесь расплавляли и наносили на индикаторную поверхность планарного электрода. Масса модификатора составляла ~0,5 мг.

Индикаторная поверхность
планарного электрода

Модификатор – ИЖ

Исследуемый
раствор

С х е м а

AgCl/Ag

Электрохимические свойства твердотельных мембран изучали путем измерения э.д.с. гальванической цепи с переносом (схема).

Потенциометрические измерения проводили на иономере «Эксперт 001» («Эконикс–Эксперт», Россия). Твердотельные планарные электроды использовали для измерения потенциала сразу после модифицирования рабочей поверхности.

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 помощью программы «С_{мин}», базирующейся на величине ($S \cdot \lg 2$) мВ экстраполированного прямолинейного участка электродной функции от экспериментальной кривой, где S – тангенс угла наклона электродной функции.

Результаты и их обсуждение

Электрод проявляет анионный отклик, однако значения потенциала оказались неустойчивы, плохо воспроизводились, наклон электродной функции был гораздо ниже нернстовского.

Для улучшения электродных характеристик ИСЭ предварительно кондиционировали в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ М CuSO_4 в течение 1 ч. Такой реагент был выбран не случайно. Для связывания карбоксильных групп аминокислоты обычно используют соединения со «встроенными» ионами металлов. Как было показано ранее [9], TOALS хорошо экстраги-

рует из водных растворов ряд металлов: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ce^{4+} и др.

Потенциометрический отклик в растворах аминокислот при pH существования анионной формы аминокислот изучали с ИСЭ после предварительного кондиционирования в растворе CuSO_4 . Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3, 4. Сравнивая характеристики электрода в растворе фенилаланина до и после кондиционирования в растворе CuSO_4 (табл. 2) можно отметить, что после кондиционирования предел обнаружения снизился на порядок, чувстви-

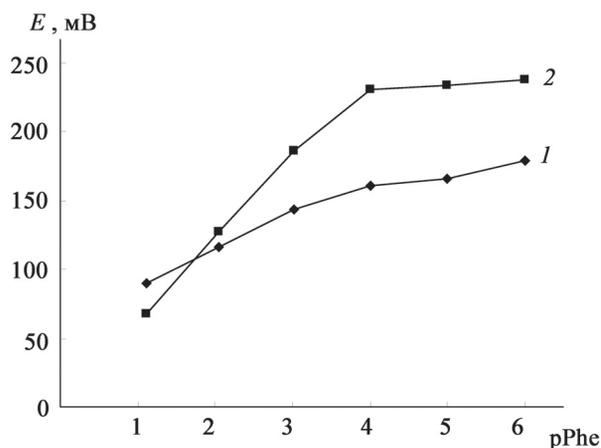


Рис. 3. Отклик твердотельного электрода, модифицированного TOALS, в растворах фенилаланина без кондиционирования (1) и после кондиционирования в растворе CuSO_4 (2) (pH 10)

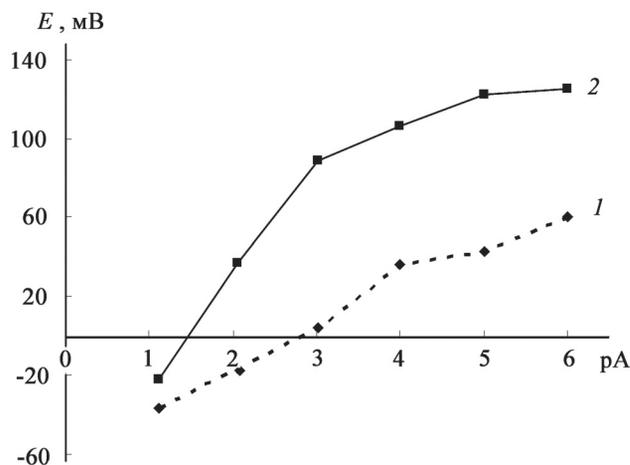


Рис. 4. Отклик модифицированного TOALS электрода после кондиционирования в CuSO_4 в растворах глицина (1) и триптофана (2) (pH 10)

Т а б л и ц а 2

Характеристики твердотельного ИСЭ, модифицированного TOALS, в растворах фенилаланина ($n = 3$, $P = 0,95$)

Характеристика	1	2
Наклон функции, мВ/дек	$-(26 \pm 2)$	$-(56 \pm 2)$
Предел обнаружения, М	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$

П р и м е ч а н и е: 1 – без кондиционирования, 2 – с кондиционированием в CuSO_4 .

ность возросла вдвое, наклон электродной функции приблизился к нернстовскому и составил $-(56 \pm 2)$ мВ/дек (рис. 3).

Для триптофана 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 отразиться на всех сложных равновесиях, описанных выше.

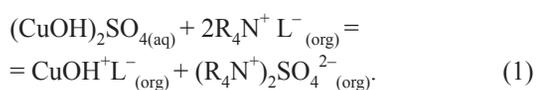
Для потенциометрического отклика глицина характерны крутизна электродной функции ниже теоретического значения $-(22 \pm 1)$ мВ/дек в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$ М, высокий предел обнаружения и плохая воспроизводимость потенциала (рис. 4). Такая зависимость обусловлена, очевидно, использованием растворов с высоким значением pH (pK_{a2} глицина составляет 9,6). Не исключено, что высокая концентрация ионов гидроксила оказывает влияние и на мембранный потенциал ИСЭ. 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 подобное поведение ИСЭ в случае Gly может быть обусловлено и гидрофильностью молекулы глицина, что затрудняет обмен аниона N-лауроилсаркозината на моноанион аминокислоты в мембране ИСЭ.

Таким образом, наилучший отклик ИСЭ проявляет к Phe, аминокислоте, умеренной по гидрофобности, при оптимальном значении pH.

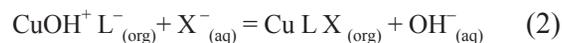
Улучшение отклика после кондиционирования в растворе $CuSO_4$ позволяет предположить, что в мембране происходит образование металлокомплексного соединения TOALS, которое отвечает за связывание карбоксильных групп определяемой аминокислоты. По-видимому, в состав комплекса входит анион N-лауроилсаркозината, 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 N-лауроилсаркозината, X^- – анион аминокислоты.

Можно предложить следующую схему формирования потенциометрического отклика.

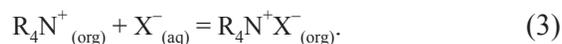
Стадия 1. Кондиционирование ИСЭ в растворе сульфата меди:



Стадия 2. Взаимодействие мембраны с аминокислотой



или



Допущение существования 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 N-лауроилсаркозината на анион аминокислоты (стадия 2), что и вызывает потенциометрический отклик. Такой процесс обусловлен большей устойчивостью образующегося комплекса металла с простой аминокислотой (исследуемый водный раствор) по сравнению с N-ацилированной (N-лауроилсаркозинат – Cu в мембране ИСЭ). Действительно, константа устойчивости комплекса меди с глицином составляет 8,57 [10], а с N-ацетилглицином – 1,30 [11]. Ионная жидкость TOALS высокополярна, вследствие чего влияние гидрофобного эффекта при обмене анионов может быть небольшим.

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

Электрод на основе TOALS оказался недолговечным: эксплуатационный ресурс составляет 8–9 дней. В это время электрод проявляет стабильные электрохимические характеристики. Затем наблюдается ухудшение потенциометрического отклика, что связано, возможно, с частичным вымыванием TOALS с поверхности электрода.

В целях продления срока службы электрода было решено использовать в качестве матрицы для создания мембраны твердотельного ИСЭ более тугоплавкую (с температурой плавления $78^\circ C$) и гидрофобную ИЖ – бромид 1,3-дигексадецилимидазолия (DHDImBr) (рис. 1). Данная ИЖ не проявляет потенциометрического отклика к фенилаланину (рис. 5). Расплавленную смесь двух ИЖ при разном соотношении TOALS:DHDImBr (1:1, 1:4, 1:9) наносили на индикаторную поверхность электрода. После полного застывания смеси ИЖ полученные датчики кондиционировали в растворе $CuSO_4$. Все приготовленные ИСЭ были использованы для измерения потенциала в растворе Phe. Результаты представлены на рис. 5 и

Т а б л и ц а 3

Характеристики твердотельных ИСЭ на фенилаланин, модифицированных смесью TOALS и DHDImBr, взятых в разных соотношениях ($n = 3, P = 0,95$)

Характеристики	TOALS:DHDImBr			
	1:0	1:1	1:4	1:9
Наклон функции, мВ/дек	-56 ± 2	$-58,2 \pm 1,5$	$-26,5 \pm 2,5$	$-17,6 \pm 2,5$
Предел обнаружения, М	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Интервал линейности, М	$10^{-1} - 10^{-4}$	$10^{-1} - 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$
Время отклика, с	15	15	25	30

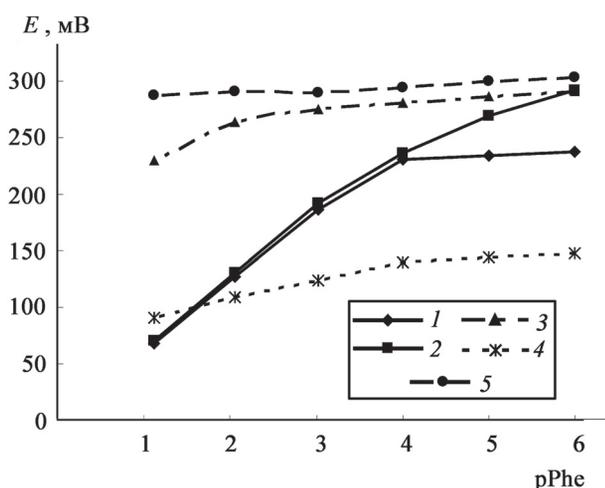


Рис. 5. Отклик твердотельных электродов, модифицированных смесями TOALS + DHDImBr, после кондиционирования в CuSO_4 в растворах фенилаланина (pH 10): 1 – DHDImBr; 2 – TOALS : DHDImBr = 1:4; 3 – TOALS : DHDImBr = 1:9; 4 – TOALS : DHDImBr = 1:1; 5 – TOALS

в табл. 3. По представленным данным видно, что наилучшие характеристики электрода достигаются при соотношении TOALS:DHDImBr, равном 1:1. При остальных пропорциях наблюдается зна-

чительное 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.

В заключение отметим, что в данной работе впервые показана возможность одновременного использования двух ионных жидкостей для получения твердотельного ИСЭ. При этом одна ИЖ выступает в роли инертной матрицы, в которую включена вторая ИЖ, обеспечивающая связывание аналита и формирование потенциометрического отклика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu Y., Wu T., Li B., Sun C. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. Vol. 455. P. 61.
2. Gad E.A.M., El-Sukkary M.M.A., Ismail D.A. // *JA-OCS.* 1997. Vol. 74. P. 43.
3. Chernyshov D.V., Egorov V.M., Shvedene N.V., Pletnev I.V. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. Vol. 1. P. 2055.
4. Shvedene N.V., Avramenko O.A., Baulin V.E., Tomilova L.G., Pletnev I.V. // *Electroanalysis.* 2011. Vol. 23. P. 1067.
5. Shvedene N.V., Rzhavskaia A.V., Pletnev I.V. // *Talanta.* 2012. Vol. 102. P. 123.
6. Rzhavskaia A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V. // *Sens. Actuators B. Chem.* 2014. Vol. 193. P. 563.
7. 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.
8. Fauchere J.L., Charton M., Kier L.B., Verloop A. // *Int. J. Peptide Res.* 1988. Vol. 32. P. 269.
9. 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.
10. Aksu S, Doyle F.M. // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. P. 851.
11. Bunting J.W., Thong K.M. // *Can. J. Chem.* 1970. Vol. 48. P. 1654.

SOLID-STATE ION-SELECTIVE ELECTRODES BASED ON IONIC LIQUID SOLIDIFIED AT ROOM TEMPERATURE FOR THE DETERMINATION OF AMINO ACIDS

N.V. Shvedene, A.V. Rzhavskaia, I.V. Pletnev

(Division of Analytical Chemistry)

Solid-state ion-selective electrode (ISE) based on ionic liquid (IL) tetraoctylammonium N-lauroyl sarcosinate for the determination of anionic forms of amino acids is reported. Preconditioning in copper sulfate solution and using of more infusible and hydrophobic IL 1,3-dihexadecylimidazolium bromide allowed to lower limit of detection of phenylalanine in several times ($C_{\min} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{M}$) and significantly improve operational resource of the sensor. Tetraoctylammonium N-lauroyl sarcosinate and 1,3-dihexadecylimidazolium bromide are solid at room temperature. Thus, the possibility of using two ILs for creation of solid-state ISE, where one of them is used as inert solid matrix for the immobilization of the second IL, which provides the binding of the analyte and the formation of potentiometric signal, is showed.

Key words: solid-state ion-selective electrodes, ionic liquids, determination of amino acids.

Сведения об авторах: *Шведене Наталья Викторовна* – доцент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (shvedene@gmail.com); *Ржевская Александра Вячеславовна* – аспирант химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (grialeksandra@yandex.ru); *Плетнев Игорь Владимирович* – вед. науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (pletnev@analyt.chem.msu.ru).