

УДК 543.257.1 : 543.852

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ВОДЕ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

В.В. Свиридов, О.А. Сызганцева, А.А. Раева, Н.К. Зайцев, Н.В. Шведене, И.В. Плетнев

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

**Ионселективные электроды с мембранами на основе ионообменников, пластифицированными *o*-нитрофенилоктиловым эфиром, диэтилсебацинатом и дибутилфталатом использованы для определения содержания ионных жидкостей в воде. Оптимизирован состав мембран по концентрации ионообменника в фазе мембраны и природе пластификатора.**

Ионные жидкости (ИЖ) – низкотемпературные расплавы солей – в последние несколько лет привлекают все большее внимание [1–9]. Благодаря сочетанию таких свойств, как нелетучесть, термическая и электрохимическая стабильность, слабая смешиваемость с водой, эти соединения являются удачной заменой токсичных органических растворителей, традиционно используемых в процессах экстракции, катализа, биокатализа и в гальванотехнике. Однако некоторые физические свойства ИЖ, такие как смешиваемость с органическими растворителями и растворимость в воде, изучены недостаточно, а имеющаяся в литературе информация часто противоречива. Поскольку растворение в воде при промышленном использовании – наиболее вероятный путь попадания ИЖ в окружающую среду, контроль содержания компонентов ИЖ в воде имеет принципиальное значение для экологии. Ионные жидкости диссоциируют на ионы, поэтому универсальным методом определения содержания компонентов ИЖ в воде является прямая потенциометрия с использованием ионселективных электродов (ИСЭ) с мембранами на основе ионообменников.

Известно, что структура симметричных и несимметричных ионообменников, часто используемых в качестве электродноактивных компонентов (ЭАК), существенно влияет на потенциометрические характеристики ИСЭ [10]. Компоненты исследованных нами ионных жидкостей являются гидрофобными ионами. С одной стороны, определять с помощью ИСЭ гидрофобные ионы проще, чем гидрофильные [11], так как в первом случае нет необходимости в облегчении перехода таких ионов в фазу мембраны; с другой стороны, процесс ионного обмена при работе с гидрофобными частицами может утратить обратимость по мере роста гид-

рофобности определяемых соединений. Это ужесточает требования к гидрофобности электродноактивного компонента, находящегося в фазе мембраны. Концентрация ЭАК, как известно, оказывает влияние на чувствительность электродов, а также на предел обнаружения [12]. Выбор пластификатора также существенно влияет на свойства мембраны. Так, например, влияние липофильных ионов в меньшей степени сказывается в случае мембран, пластифицированных *bis*(2-этилгексилсебацинатом), нежели мембран на основе *o*-нитрофенилоктилового эфира [13].

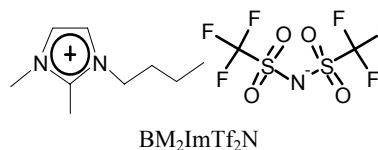
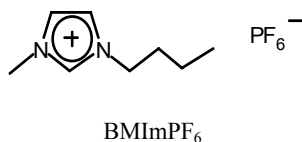
Ранее мы использовали ионселективные электроды на основе ионообменников для определения растворимости ионных жидкостей в воде [14]. Настоящая работа посвящена изучению влияния на характеристики электрода состава ПВХ-мембран, природы пластификатора и содержания электродноактивного компонента в мембранной композиции с целью разработки стабильно функционирующих ИСЭ, пригодных для определения ИЖ в воде.

### Экспериментальная часть

Структурные формулы использованных в работе ионных жидкостей гексафторфосфата бутилметилимидазолия ( $\text{BMIm PF}_6$ ) и *bis*(трифлилимида) бутилдиметилимидазолия ( $\text{BM}_2\text{Im Tf}_2\text{N}$ ) приведены на схеме.

Для изготовления мембран применяли поливинилхлорид (ПВХ) марки “С-70”. В качестве пластификаторов использовали *o*-нитрофенилоктиловый эфир (*o*-НФОЭ), диэтилсебацинат (ДЭС), дибутилфталат (ДФФ) квалификации “х.ч.”; электродноактивные вещества: катионообменник – тетрафенилборат натрия  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (“ч.д.а.”), анионообменник – бромид трибутилгексадецилфосфония  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$

Схема



(“ч.д.а.”). Растворение компонентов смеси проводили в свежеперегнанном тетрагидрофуране (ТГФ, “х.ч.”). Для приготовления внутреннего раствора сравнения использовали хлорид калия (“х.ч.”). Смесь ПВХ, электродноактивного компонента и пластификатора растворяли в ТГФ при перемешивании магнитной мешалкой в течение 15 мин. Содержание ПВХ в смеси составляло 33 мас.%, содержание ЭАК варьировали (0,5; 1; 2; 5%) при суммарной массе компонентов 0,2 г. Катионселективные мембраны в качестве ЭАК содержали ТФБ, анионселективные – ТБГДФ. После испарения растворителя полученные мембраны помещали в корпуса электродов и выдерживали в дистиллированной воде в течение суток, перед использованием электроды кондиционировали в растворе определяемой ионной жидкости ( $1 \times 10^{-4}$  М). В качестве внутреннего раствора использовали  $2 \times 10^{-5}$  М раствор определяемой ионной жидкости в  $1 \times 10^{-2}$  М растворе хлорида калия. Внутренним электродом сравнения служила серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра. В качестве внешнего электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод сравнения (“ЭСр 10108”), заполненный насыщенным раствором хлорида калия. Измерения проводили с помощью разработанного нами совместно с ООО “Эконикс-Эксперт” роботизированного программно-аппаратного потенциометрического комплекса [15]. Аппаратная часть комплекса состоит из четырехканального высокоомного вольтметра (иономера) “Эксперт 001”, устройства автоматической подачи образцов (автосамплера) и персонального компьютера (ПЭВМ). Соединение иономера и автосамплера с компьютером осуществляется посредством асинхронного последовательного интерфейса “RS 232” (COM). Автосамплер оснащен встроенной магнитной мешалкой, емкость автосамплера 12 ячеек объемом 100 мл. Управление данным комплексом осуществляли с помощью ПЭВМ посредством разработанного нами программного обеспечения. Применение данного комплекса позволило осуществить автоматизацию процесса потенциометрических измерений, что привело к воспроизводимости глубины погружения электродов, времени проведения однократного измерения, а также к возможности

осуществления многократного повторения серий экспериментов с дальнейшей статистической обработкой результатов.

Тангенс угла наклона электродной функции определяли методом наименьших квадратов (МНК), предел обнаружения – по отклонению электродной функции от экстраполированного линейного участка на величину, равную  $S \cdot \lg 2$ , где  $S$  — тангенс угла наклона электродной функции; pH-зависимость изучали по изменению pH, начиная с pH 2 ( $0,005$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), при постепенном введении раствора гидроксида лития. Коэффициенты потенциометрической селективности определяли по методу изолированных растворов [16]. В качестве посторонних ионов использовали наиболее распространенные неорганические, а также некоторые органические катионы и анионы, в том числе являющиеся компонентами других ионных жидкостей: натрий ( $\text{Na}^+$ ), аммоний ( $\text{NH}_4^+$ ), бензиламмоний ( $\text{PhCH}_2\text{NH}_2^+$ ), *трет*-бутиловый эфир  $\pm$  изолейцина гидрохлорид, дифенилдодецилэтилфосфоний ( $\text{Ph}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Et}^+$ ), хлорид ( $\text{Cl}^-$ ), нитрат ( $\text{NO}_3^-$ ), иодид (I), перхлорат ( $\text{ClO}_4^-$ ), пикрат (Pic).

### Результаты и их обсуждение

Для исследования зависимости электрохимических характеристик от процентного содержания ЭАК были приготовлены катионообменные (ТФБ) и анионообменные (ТБГДФ) мембраны, пластифицированные *о*-НФОЭ (содержание ЭАК 0,5; 1; 2; 5%). Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1.

При определении ИЖ в воде по катиону  $\text{BMIm}^+$  с использованием мембраны на основе катионообменника ТФБ оптимальное содержание ЭАК составляет 0,5–2%. В данных пределах наблюдается достаточно высокая чувствительность и воспроизводимость, предел обнаружения составляет  $3 \times 10^{-6}$  М. При содержании ЭАК 5% предел обнаружения становится более высоким, а воспроизводимость хуже.

Мембраны на основе анионообменника ТБГДФ отличаются теоретической крутизной электродной функции в растворах  $\text{BMImPF}_6$ , обладают широким интервалом линейности, низкими пределами обнаружения (до  $5 \times 10^{-7}$  М), хорошей воспроизводи-

Т а б л и ц а 1

**Зависимость электрохимических свойств мембран, пластифицированных *o*-НФОЭ, от содержания ЭАК**

Содержание ЭАК (ТФБ), %	ВМImPF <sub>6</sub>		ВМ <sub>2</sub> ImTf <sub>2</sub> N	
	наклон, мВ/дек	<i>C</i> <sub>мин</sub> , М	наклон, мВ/дек	<i>C</i> <sub>мин</sub> , М
0,5	56,6±0,5	3×10 <sup>-6</sup>	51,6±0,5	2×10 <sup>-6</sup>
1	56,6±0,3	3×10 <sup>-6</sup>	48,7±0,4	2×10 <sup>-6</sup>
2	57,4±0,4	3×10 <sup>-6</sup>	50,6±0,6	3×10 <sup>-6</sup>
5	57±2	4×10 <sup>-6</sup>	48,3±0,7	2×10 <sup>-6</sup>
Содержание ЭАК (ТФБ), %	ВМImPF <sub>6</sub>		ВМ <sub>2</sub> ImTf <sub>2</sub> N	
	наклон, мВ/дек	<i>C</i> <sub>мин</sub> , М	наклон, мВ/дек	<i>C</i> <sub>мин</sub> , М
0,5	-54±1	8×10 <sup>-7</sup>	-53±1	1×10 <sup>-6</sup>
1	-58±2	5×10 <sup>-7</sup>	-55±1	1×10 <sup>-6</sup>
2	-58±2	7×10 <sup>-7</sup>	-59±1	1×10 <sup>-6</sup>
5	-59,8±0,8	9×10 <sup>-7</sup>	-58±1	1×10 <sup>-6</sup>

димостью результатов. Увеличение содержания ЭАК в мембране при определении Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> с использованием анионселективных электродов приводит к значительному увеличению чувствительности – теоретическое значение крутизны электродной функции достигается при содержании ЭАК 2%. Однако количество введенного в мембрану анионообменника незначительно влияет на нижний предел обнаружения и воспроизводимость результатов.

Проведено исследование электрохимических свойств катионо- и анионообменных ПВХ-мембран в растворах ИЖ в зависимости от природы пластификатора при содержании ЭАК в мембране 2 мас.%. В качестве пластификаторов использовали *o*-НФОЭ ( $\epsilon = 23$ ), ДЭС ( $\epsilon = 5,0$ ), ДБФ ( $\epsilon = 6,4$ ), различающиеся диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  [17]. Изучали влияние пластификатора ПВХ мембраны на свойства ионселективного электрода: крутизну электродной функции, селективность по отношению к типичным неорганическим и некоторым органическим ионам, диапазон линейности и нижний предел обнаружения. Показано, что все исследуемые электроды независимо от используемого пластификатора проявляют потенциометрический отклик к компонентам ионной жидкости. Предел обнаружения составляет  $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-7}$  М (табл. 2). При определении катионов ИЖ (мембраны на основе ТФБ) *C*<sub>мин</sub> и крутизна электродной функции практически не зависят от природы пластификатора, однако для мембран, пластифицированных

ных *o*-НФОЭ, воспроизводимость аналитического сигнала существенно выше.

При определении анионов ИЖ (мембраны на основе ТБГДФ) только при использовании в качестве пластификатора *o*-НФОЭ наблюдали теоретическую крутизну электродной функции. Для ДЭС и ДБФ чувствительность определения несколько ниже.

Зависимость потенциала ИСЭ от кислотности раствора исследовали для катионселективных (ТФБ) и анионселективных (ТБГДФ) электродов, пластифицированных *o*-НФОЭ, в 10<sup>-3</sup> М растворе ВМImPF<sub>6</sub> (рис. 1). Как видно из графика, потенциалы электродов с различными электродноактивными компонентами практически не зависят от кислотности среды в интервале 2–9 ед. рН. Для анионселективного электрода изменение рН среды оказывает большее влияние на мембранный потенциал, особенно это различие проявляется в щелочной области (рН > 10).

Полученные электроды обладают высокой селективностью по отношению к ионам исследованных ионных жидкостей. Неорганические и некоторые гидрофильные органические ионы практически не оказывают мешающего влияния на потенциал индикаторного электрода (рис. 2, 3). Влияние гидрофобных органических ионов сильнее сказывается на отклике электродов к потенциалопределяющим ионам. Однако это не препятствует определению ионных жидкостей в присутствии ограниченных количеств даже таких гидрофобных анионов, как Pic и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Отметим, что несколько более высокую се-

Таблица 2

Электрохимические характеристики мембран с различными пластификаторами (содержание ЭАК 2%,  $P=0,95$ ,  $n=5$ )\*

ЭАК	ТФБ			ТБГДФ		
	<i>o</i> -НФОЭ	ДЭС	ДБФ	<i>o</i> -НФОЭ	ДЭС	ДБФ
Наклон, мВ/дек	57,4±0,4	58±2	56±5	-58±2	-53±4	-54±5
$C_{мин}$ , М	$3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$7 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-7}$

\* $n$  – число параллельных измерений,  $P$  – заданная доверительная вероятность.

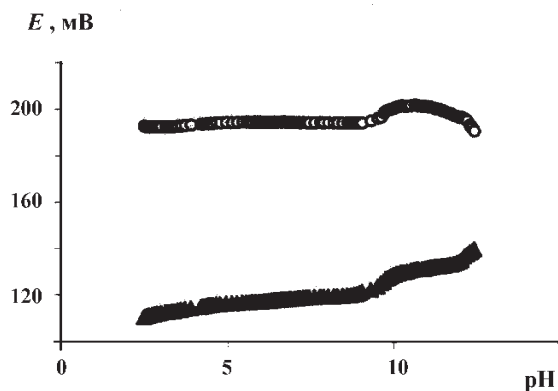


Рис. 1. Зависимость потенциала электродов на основе *o*-НФОЭ (содержанием ЭАК 2 мас.%) от кислотности раствора

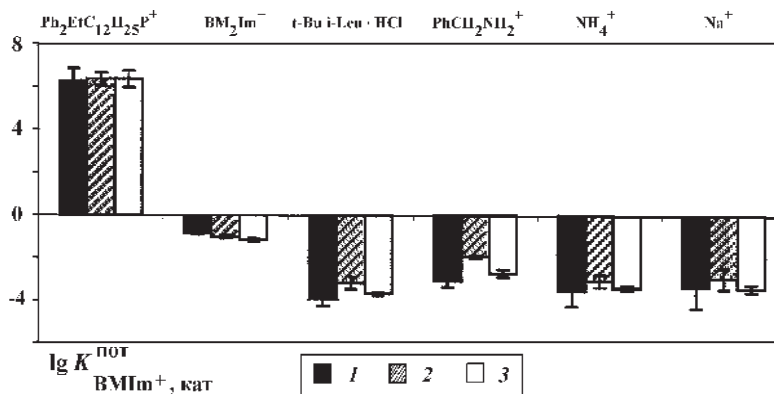


Рис. 2. Селективность к  $BMIm^+$  (содержание ЭАК 2%)

ллективность к аниону  $Tf_2N^-$  проявляют мембраны, пластифицированные ДЭС и *o*-НФОЭ. При потенциометрическом определении ИЖ по катиону наибольшее мешающее влияние оказывает сильногидрофобный ион  $Ph_2EtC_{12}H_{25}P^+$ , что соответствует представ-

лениям о механизме отклика ионселективных электродов на основе ионообменников. Мембрана на основе *o*-НФОЭ, как и при определении анионов ИЖ, проявляет более высокую селективность к целевому иону в присутствии посторонних.

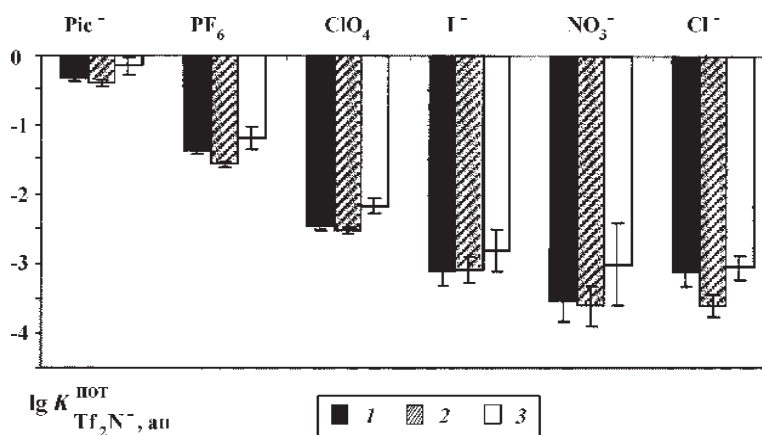


Рис. 3. Селективность к  $Tl_2N^+$  (содержание ЭАК ТБГДФВг 2%)

Таким образом, лучшими аналитическими характеристиками обладает мембрана, пластифицированная *o*-НФОЭ и содержащая 2% анионообменника ТБГДФ. Однако все остальные мембраны, опи-

санные в работе, также обладают удовлетворительным потенциометрическим откликом и могут быть использованы для определения ИЖ, в том числе и для оценки растворимости ИЖ в воде.

Авторы выражают благодарность докт. хим. наук А.А. Формановскому за синтез ионных жидкостей и ценные консультации.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pandey S. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. **556**. P. 38.
2. Zhao D., Wu M., Kou Yu., Min E. // *Catal. Today.* 2002. **74**. P. 157.
3. Yanga Zh., Panb Wu. // *Enzyme. Microb. Tech.* 2005. **37**. P. 19.
4. Vaheer M., Koel M., Kaljurand M. // *J. Chromatogr. A.* 2002. P. 27.
5. Takaya Sato, Gen Masuda, Kentaro Takagi. // *Electrochim. Acta.* **49**. P. 3603.
6. Jing-fu Liu, Gui-bin Jiang, Jing-fu Liu, Junsson Ja. // *TRAC.* 2005. **24**. P. 20.
7. Xiao Xiaohua, Zhao Liang, Liu Xia, Jiang Shengxiang. // *Analyt. Chim. Acta.* 2004. **519**. P. 207.
8. Guor-Tzo Wei, Zusing Yang, Chao-Jung Chen. // *Analyt. Chim. Acta.* 2003. **488**. P. 183.
9. Hagiwara R., Ito Ya. // *J. Fluorine Chem.* 2000. **105**. P. 221.
10. Schwake A., Cammann K., Smirnov A.L. et. al // *Analyt. Chim. Acta.* 1999. **393**. P. 19.
11. Sirieix-Plünet J., Gaillon L., Letellier P. // *Talanta.* 2004. **63**. P. 979.
12. Arada P., Yardani-Pedram M. // *Afinidad.* 2003. **60**. P. 262.
13. Perez M., Martin L.P., Quintana J.C., Yazdani-Pedram M. // *Sensor. Actuat. B.* 2003. **89**. P. 262.
14. Shvedene N.V., Borovskaya S.V., Sviridov V.V., Ismailova E.R., Pletnev I.V. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. **381**. P. 427.
15. Свиридов В.В., Зайцев Н.К., Юрицын В.В., Шорин С.В., Шведене Н.В. / Тез. док. 2-й Всеросс. конф. «Аналитические Приборы». СПб., 2005. С. 199.
16. Umezawa Yo., Vöhlmann Ph., Umezawa K., Tohda K., Atejiya Sh. // *Pure Appl. Chem.* 2002. **74**. P. 923.
17. Добош Д. Электрохимические константы. М., 1980.

Поступила в редакцию 16.02.06

## USING ION SELECTIVE ELRCTRODES FOR DETERMINATION OF IONIC LIQUIDS IN WATER WITH DIRECT POTENTIOMETRY

V.V. Sviridov, O.A. Syzgantceva, A.A. Raeva, N.K. Zajtcev, N.V. Shvedene, I.V. Pletnev

(Division of Analytical Chemistry)

Ion-selective electrodes with membranes based on ion-exchangers plasticized with *o* nitrophenyloctyl ether, diethylsebacate and dibutylphthalate were used for determination of ionic liquids in water. Membrane composition was optimized with respect to ion-exchanger content and plasticizer nature.