

УДК 543.257.1

ПОРФИРАЗИН КОБАЛЬТА (II) КАК ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ ИОДИД-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

К.Н. Откидач^{1*}, Н.В. Шведене¹, П.А. Тараканов², Л.Г. Томилова², И.В. Плетнев¹*(¹кафедра аналитической химии; ²Институт физиологически активных веществ РАН; *e-mail: kateotk@gmail.com)*

Порфиразин кобальта (II) синтезирован и исследован в качестве активного компонента твердотельных и ионоселективных (ИСЭ) электродов с пластифицированными мембранами. Установлено, что независимо от конструкции ИСЭ чувствительны к иодиду. Введение в ион-чувствительную композицию катионогенной добавки в виде ионной жидкости (ИЖ) хлорида 1,3-дигексадецилимидазолия существенно улучшает электрохимические характеристики. Крутизна электродной функции ИСЭ $S = -(57 \pm 1)$ мВ/дек, $c_{\text{мин}} = 8,3 \cdot 10^{-6}$ М. Твердотельный сенсор на основе планарного печатного электрода, модифицированного смесью порфиразина кобальта (II) и ИЖ в соотношении 1:4, также демонстрирует удовлетворительные электрохимические характеристики: крутизна электродной функции $S = -(56 \pm 4)$ мВ/дек, $c_{\text{мин}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ М. Изучена потенциометрическая селективность ИСЭ на иодид. Обнаружено, что при переходе от пластифицированных мембран к твердотельным электродам мешающее влияние липофильных ионов существенно снижается.

Ключевые слова: порфиразин кобальта (II), ионоселективные электроды, твердотельные электроды, иодид, ионные жидкости.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) широко применяются для определения различных ионов в водных растворах. Их неоспоримыми преимуществами являются дешевизна и простота конструкции. Известно большое число ИСЭ, чувствительных к анионам. Многие из них отличаются низким пределом обнаружения и хорошими эксплуатационными характеристиками, однако их селективность, как правило, сложно варьировать, часто она определяется рядом липофильности анионов Гофмейстера.

Для создания высокочувствительных и селективных сенсоров поиск новых рецепторов представляет собой важную и интересную задачу. В мембране анион-селективного электрода в роли электродноактивного компонента, обеспечивающего повышение селективности за счет специфических взаимодействий с целевым ионом, могут выступать разные органические металлокомплексы. В ИСЭ использовали, например, металлопорфирины [1–6] и металлофталоцианины [7–9], которые эффективно связывают анионы благодаря склонности к дополнительной координации лиганда или к лигандному обмену [7, 10]. Ранее нами использовались новые металлокомплексы алкилдиазепиновых производных порфиринов – порфиразины Ni (II), Mg (II),

Mn (III). Порфиразин Mn (III) хорошо зарекомендовал себя в качестве активного компонента мембраны иодид-селективного электрода [11].

Для улучшения электрохимических характеристик ИСЭ на основе нейтрального переносчика в мембранную композицию вводят ионогенную добавку [12]. Низкоплавкие ионные жидкости (ИЖ) – органические соединения, имеющие температуру плавления ниже 100°C, обладают прекрасными ионообменными свойствами, гибкостью и улучшают проводимость мембраны, снижая ее электрическое сопротивление [13, 14].

Твердотельные ИСЭ имеют ряд преимуществ перед электродами с полимерными мембранами: отсутствие влияния пластифицированной матрицы, отсутствие внутреннего раствора сравнения, быстрота изготовления, миниатюрность, возможность анализа малых объемов проб.

В литературе описаны модифицированные ионными жидкостями твердоконтактные ИСЭ, обратимые к катионам металлов. Так, в работе [15] исследованы такие ИЖ, как 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат, 1-бутил-3-метилимидазолия 2-(2-метоксиэтокси)этил сульфат и 1-метил-3-октилимидазолия хлорид в качестве компонентов смеси, модифицирующей твердотельные ИСЭ на катионы калия, натрия, кальция

и меди. В работе [16] 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат использован в мембране кадмий-селективного электрода. При разработке датчика, чувствительного к катионам меди, авторы работы [17] использовали хлориды 1-алкил-3-метилимидазолия с разной длиной алкильной цепи в качестве ионных добавок. Все упомянутые выше ИСЭ помимо ИЖ содержат в мембранной композиции электродноактивные соединения, обеспечивающие отклик к катионам.

Ранее мы получили ряд анион-селективных твердотельных сенсоров, модифицированных ИЖ. ИСЭ на основе катионов четвертичного аммония и аниона бис(салицилато)бората проявили обратимый отклик к иодиду [18], ИСЭ на основе бромид 1,3-дигексадецилимидазолия – к бромиду [19]. В работе [20] впервые изучены характеристики твердотельного ИСЭ на иодид, модифицированного смесью ИЖ и порфирина кобальта (III).

В настоящей работе описано применение нового порфираза кобальта (II) в качестве активного компонента пластифицированных мембран ИСЭ и твердотельных датчиков, обратимых к иодиду. Ионная жидкость хлорид 1, 3-дигексадецилимидазолия ($C_{16}H_{33}$)₂ImCl ($T_{пл.} = 68^{\circ}C$) использована в качестве добавки в пластифицированную мембрану, улучшающей электрохимические характеристики сенсоров. Структурная формула ионной жидкости приведена на рис. 1. В твердотельной конструкции ИЖ являются активным компонентом и одновременно матрицей для иммобилизации порфираза кобальта (II), который может обеспечивать специфические взаимодействия с целевым ионом.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы

Порфиразин кобальта (II) синтезировали по следующей методике. Смесью 5,7-бис(4-трет-бутилфенил)-6Н-1,4-дiazепин-2,3-дикарбонитрила (250 мг; 0,61 ммоль) и $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (38 мг; 0,15 ммоль) в изоамиловом спирте (50 мл) кипятили при интенсивном перемешивании в течение 12 ч. После охлаждения реакционной смеси растворитель удаляли

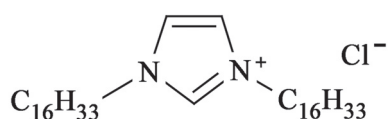


Рис. 1. Структурная формула ионной жидкости (1, 3-дигексадецилимидазолия ($C_{16}H_{33}$)₂ImCl)

при пониженном давлении, сухой остаток промывали 90%-м водным метанолом (3×20 мл), высушивали в вакууме при 90°C. Полученный продукт подвергали хроматографической очистке на колонке (Al_2O_3 ; 0,04–0,063 мм; элюент – дихлорметан:метанол = 100:1). Получили целевой комплекс кобальта (163 мг, 63%) в виде темно-синего порошка (рис. 2).

Для приготовления пластифицированных мембран ИСЭ в качестве полимерного связующего использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, пластификатор – *o*-нитрофенилоктиловый эфир (*o*-НФОЭ, «Sigma», $\epsilon = 24,5$). В качестве растворителя использовали свежеперегранный тетрагидрофуран.

Исходные растворы солей потенциалопределяющих (ПОИ) и посторонних ионов готовили растворением точной навески в дистиллированной воде; растворы меньшей концентрации получали последовательным разбавлением. Использовали следующие реактивы: соли натрия (сульфат, дигидрофосфат, фторид, ацетат, нитрит, хлорид, нитрат, бромид, бензоат, салицилат, перхлорат) и калия (иодид, тиоционат) марки «х.ч.» или «ч.д.а.».

Аппаратура и техника эксперимента

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Helios-6» в кварцевых кюветах ($l = 0,5$ см или $l = 1,0$ см), используя в качестве растворителей хлороформ, пиридин, бензол и тетрагидрофуран. Все растворители очищали по стандартным методикам непосредственно перед использованием.

Пластифицированные пленочные мембраны готовили по известной методике [21], последовательно растворяя в тетрагидрофуране при перемешивании пластификатор, ПВХ, электродноактивное вещество и ионную жидкость.

Пластифицированные мембраны имели следующий состав (мас. %):

$$\begin{aligned} \text{ПВХ:} & \textit{o}\text{-НФОЭ:PorCo} = 32,7: 65,3:2,0 \text{ или} \\ \text{ПВХ:} & \textit{o}\text{-НФОЭ:PorCo:(C}_{16}\text{H}_{33}\text{)}_2\text{Im Cl} = \\ & = 32,3:65,2:2,0:0,5. \end{aligned}$$

Для приготовления твердотельных датчиков применяли планарные электроды фирмы «Элком», выполненные методом трафаретной печати (*Screen Printed Electrodes*). Они представляют собой полимерную подложку, покрытую графитовыми чернилами и слоем изолятора; размеры электрода $10 \times 28 \times 0,35$ мм. Рабочая поверхность ($s = 0,2$ см²) свободна от изоляционного слоя. Модифицирование планарных печатных электродов

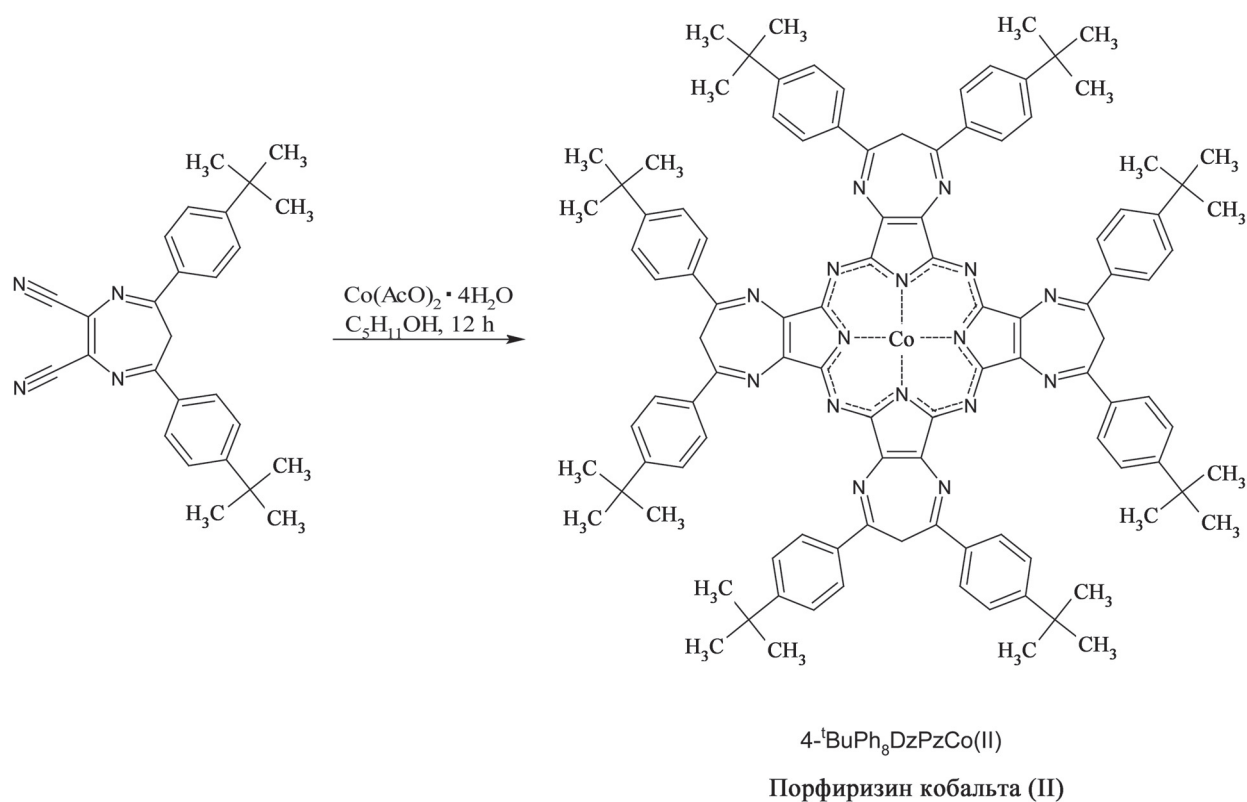


Рис. 2. Схема получения порфирина кобальта (II)

дов (рис. 3) проводили нанесением на индикаторную поверхность навески ИЖ (~0,5 мг) с последующим плавлением над электрической плиткой. Через 2–3 мин охлаждения при комнатной тем-

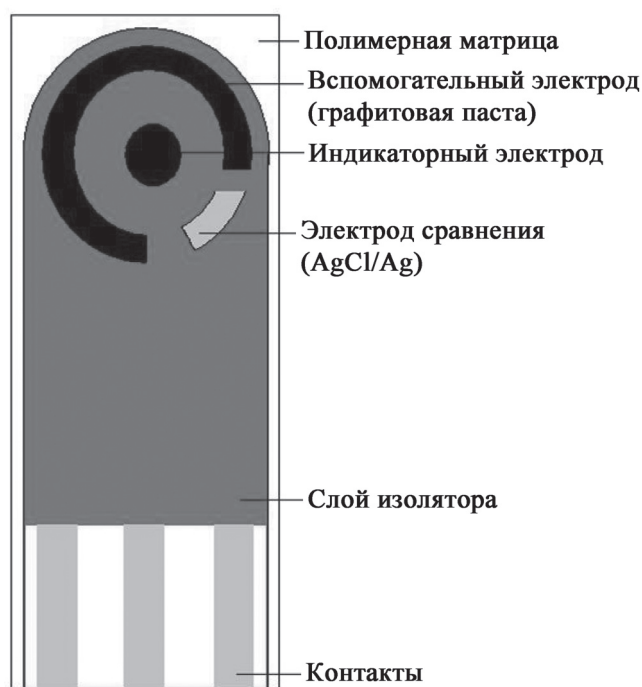


Рис. 3. Конструкция твердотельного планарного электрода

пературе получали модифицированные тонким ионочувствительным слоем затвердевшей ИЖ индикаторные электроды. Для приготовления модификатора на основе порфирина кобальта (II) и ИЖ смешивали эти соединения в соотношении 1:4, после чего полученную смесь растворяли в 2–3 каплях тетрагидрофурана и наносили на индикаторную поверхность планарного электрода с помощью стеклянной палочки. Масса модификатора составляла ~0,5 мг. Электрод был готов к работе после улетучивания растворителя.

Потенциометрические измерения проводили на ионметре «Эксперт 001» («Эконикс-Эксперт», Россия). Перед началом измерений все электроды с пластифицированными мембранами кондиционировали в растворе потенциопределяющего иона в течение суток. Внутренний раствор ИСЭ состоял из 10^{-3} М раствора определяемого иона и 1–2 капель насыщенного раствора KCl. Твердотельные планарные электроды использовали для измерения потенциала либо сразу после модифицирования рабочей поверхности, либо после кондиционирования в 1×10^{-4} М растворе ПОИ в течение 1–2 ч.

Внешним электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод марки «ЭВЛ-1М3Т» (Россия), заполненный насыщенным раствором KCl. Электрохимические свойства приготовлен-

С х е м а



ных мембран изучали, измеряя ЭДС гальванической цепи с переносом (схема).

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. Предел обнаружения ($c_{\text{мин}}$) оценивали согласно рекомендациям IUPAC как величину отклонения $(\lg 2) \cdot S$ экстраполированного прямолинейного участка электродной функции от экспериментальной кривой [22]. Коэффициенты потенциометрической селективности определяли методом бионных потенциалов [23].

Результаты и их обсуждение

По данным электронной спектроскопии, порфиразин Co(II) является индивидуальным соединением. Характерная особенность полученного комплекса – наличие в спектре двойной длинноволновой Q-полосы с максимумами при 630–640 и 670–680 нм (рис. 4). Такой же характер спектра наблюдается для комплексов с Mg(II) и Zn(II) в нейтральных (C_6H_6 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2) и донорных (пиридин, ТГФ) растворителях. Наличие расщепленной Q-полосы объясняется димеризацией тетраакис-1,4-дiazепинопорфиразинов и их комплексов как в растворах, так и в твердом состоянии. Склонность тетрадiazепинопорфиразинов

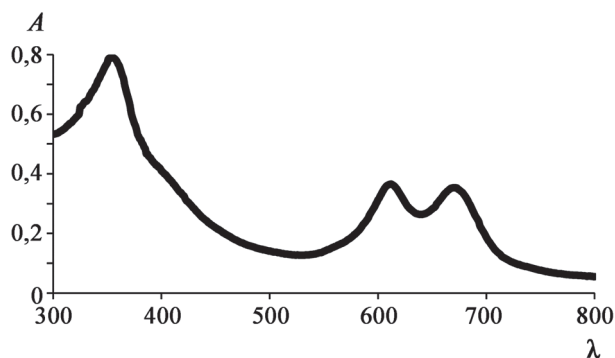


Рис. 4. Электронный спектр поглощения порфиразиона кобальта (II) в бензоле

к образованию такого типа димеров объясняется повышенной кислотностью CH_2 -групп diaзепинового цикла и способностью аксиальных атомов водорода в diaзепиновых кольцах одной молекулы к строго комплементарным взаимодействиям с *мезо*-атомами азота соседней молекулы за счет образования между ними водородных связей.

Ранее нами была показана возможность использования ИСЭ с пластифицированными мембранами на основе порфиразиона марганца (III) с ионогенной добавкой ИЖ хлорида 1,3-дигексадицилиммидазолия ($C_{16}H_{33}$)₂ImCl для определения иодида в водных растворах [11]. Мы предположили, что мембрана на основе порфиразиона кобальта (II) и вышеупомянутой ИЖ также будет проявлять потенциометрический отклик по отношению к иодиду и сравнили свойства двух иодид-селективных электродов, содержащих порфиразины с разными центральными атомами металлов. Кроме того, порфиразин кобальта (II) и ИЖ хлорид 1, 3-дигексадицилиммидазолия ($C_{16}H_{33}$)₂ImCl, которая, как показано ранее, обладает ионообменными свойствами по отношению к иодиду, использовали для получения твердотельного датчика на основе печатного электрода.

Электрохимические свойства ПВХ-мембран на основе порфиразиона кобальта (II) в растворах иодида

Исследован потенциометрический отклик пластифицированных *o*-нитрофенилоктиловым эфиром мембран, содержащих в качестве электродно-активного компонента порфиразин кобальта (II), порфиразин кобальта (II) с добавкой ИЖ и одну ионную жидкость. Установлено, что в растворах иодида электрод с мембраной на основе порфиразиона кобальта (II) с добавкой ИЖ демонстрирует близкий к теоретическому наклон электродной функции ($S = 57 \pm 1$ мВ/дек), предел обнаружения $c_{\text{мин}} = 8,3 \cdot 10^{-6}$ М (табл. 1). Время отклика в разбавленных растворах ($c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М) не превышает 30 с, в более концентрированных растворах ($c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ М) равновесный потенциал достигается за 20 с. В то время как крутизна электродной функ-

Т а б л и ц а 1

Электродные характеристики ИСЭ с пластифицированной мембраной ($n = 3, P = 0,95$)

ИСЭ с пластифицированной мембраной	Электродные характеристики ИСЭ с пластифицированной мембраной		
	Крутизна, мВ/дек	Интервал линейности, М	$c_{\text{мин}}$, М
PorCo	-32 ± 1	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-4}$
PorCo+ИЖ	-57 ± 1	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$8,3 \times 10^{-6}$
ИЖ	-41 ± 2	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-5}$

ции для пластифицированных мембран, содержащих только порфиразин кобальта (II) или только ИЖ существенно ниже. Электродные функции представлены на рис. 5.

Как уже было упомянуто, изученный ранее ИСЭ на основе порфиразина марганца (III) с ИЖ показал удовлетворительные электродные характеристики в растворах иодида: близкую к теоретической крутизну электродной функции ($S = 55 \pm 2$ мВ/дек) и низкий предел обнаружения $c_{\text{мин}} = 6,0 \times 10^{-6}$ М [11]. Электродные свойства мембраны, содержащей в качестве электроактивного компонента порфиразин кобальта (II) и добавку ИЖ, в некоторой степени превосходят характеристики, полученные для мембраны на основе порфиразина марганца (III) и ИЖ – крутизна электродной функции приближается к теоретической, улучшается воспроизводимость. Однако основные различия в поведении двух ИСЭ с

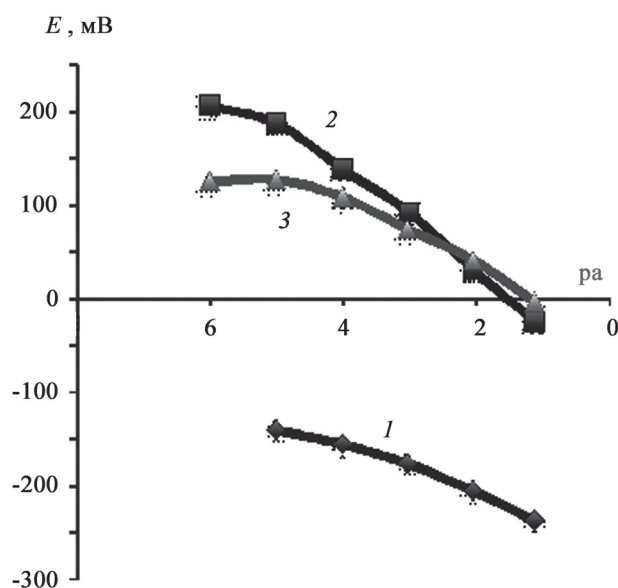


Рис. 5. Электродные функции ПВХ-мембран на основе порфиразина кобальта (II) (1), смеси порфиразина кобальта (II) и ИЖ (2) и одной ИЖ (3) в растворах иодида

порфиразинами, имеющими разные центральные атомы, очевидно, могут проявляться в их селективных свойствах.

Изучена потенциометрическая селективность пластифицированных мембран на основе порфиразина кобальта (II) с добавкой ИЖ и только ИЖ по отношению к иодиду. Установлено, что влияние посторонних ионов на результаты потенциометрического измерения возрастает в ряду: $\text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{F}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{Br}^- < \text{Benz}^- < \text{NO}_3^- < \text{Sal}^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$ (для мембраны, содержащей порфиразин кобальта (II) и ИЖ) и $\text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{F}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{NO}_2^- < \text{Benz}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Sal}^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$ (для мембраны на основе ИЖ).

Мембрана, содержащая порфиразин кобальта (II) и ИЖ, проявляет более высокую селективность к иодиду, что свидетельствует о возможности реализации специфических взаимодействий при введении в мембранную композицию металлокомплексного реагента в отличие от мембран, содержащих только ионную жидкость и функционирующих по ионообменному механизму (рис. 6).

В целом ряд влияния посторонних анионов на определение иодида для ИСЭ на основе порфиразина кобальта (II) с добавкой ИЖ аналогичен ряду, полученному для мембраны на основе порфиразина марганца (III) и ИЖ [11]. Однако при использовании соединения кобальта (II) электрод более селективен по отношению к иодиду в присутствии гидрофильных анионов, потенциометрические коэффициенты селективности на порядок ниже.

Таким образом, в случае пластифицированной мембраны, где наряду с ПВХ присутствует растворитель-пластификатор (*o*-НФОЭ), специфическое взаимодействие между целевым ионом и порфиразином реализуется слабо. Об этом свидетельствуют как усиление влияния посторонних ионов на отклик сенсора с ростом их липофильности, так и близость значений коэффициента потенциометри-

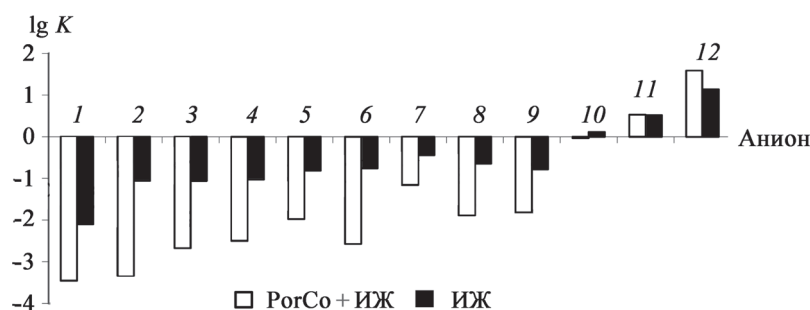


Рис. 6. Потенциометрическая селективность иодид-селективных ПВХ-мембранных ИСЭ на основе порфиразина кобальта (II) с добавкой ИЖ и только ИЖ ($c = 1,0 \times 10^{-2}$ M): 1 – SO_4^{2-} , 2 – H_2PO_4^- , 3 – F^- , 4 – CH_3COO^- , 5 – NO_2^- , 6 – Cl^- , 7 – NO_3^- , 8 – Br^- , 9 – Benz^- , 10 – Sal^- , 11 – SCN^- , 12 – ClO_4^-

Т а б л и ц а 2

Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ ($n = 3, P = 0,95$)

Твердотельный электрод	Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ		
	Крутизна, мВ/дек	Интервал линейности, М	$c_{\text{мин}}$, М
PorCo+ИЖ	-56 ± 4	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-5}$
ИЖ	-52 ± 2	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-5}$

ческой селективности для ИСЭ на основе только ИЖ и смеси порфиразин/ИЖ.

Электрохимические свойства модифицированных твердотельных электродов в растворах иодида

Для того чтобы устранить влияние поливинилхлорида и пластификатора в матрице мембраны ИСЭ, дальнейшие исследования проводили с твердотельными сенсорами, полученными на основе печатных электродов, которые модифицировали смесью порфиразина кобальта (II) и ион-

ной жидкости в соотношении 1:4 и только ионной жидкостью. Полученные результаты представлены в табл. 2, электродные функции изображены на рис. 7. Оба электрода демонстрируют крутизну электродной функции, близкую к теоретической, и низкий предел обнаружения. Время отклика электрода в растворах с концентрацией $1,0 \times 10^{-4}$ M составляет 40 с, в более концентрированных ($c = 1,0 \times 10^{-2}$ M) – 30 с.

Изучена потенциометрическая селективность двух твердотельных сенсоров, модифицированных смесью порфиразина кобальта (II) с ИЖ и только ИЖ по отношению к иодиду. Обнаружено существенное увеличение селективности твердотельных датчиков по сравнению с селективностью пластифицированных мембран, описанных выше. Влияние посторонних ионов на потенциометрический отклик возрастает в ряду: $\text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{F}^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{Benz}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{Sal}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{SCN}^- \approx \text{ClO}_4^-$ (для электродов, модифицированных смесью порфиразин кобальта (II)/ИЖ) и $\text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{F}^- < \text{Benz}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Sal}^- < \text{SCN}^- \approx \text{ClO}_4^-$ (для электродов на основе ИЖ). Полученный ряд потенциометрической селективности отличается от ряда липофильности анионов Гофмейстера (рис. 8). Этот факт свидетельствует о том, что потенциометрический отклик формируется за счет специфических взаимодействий между металло-

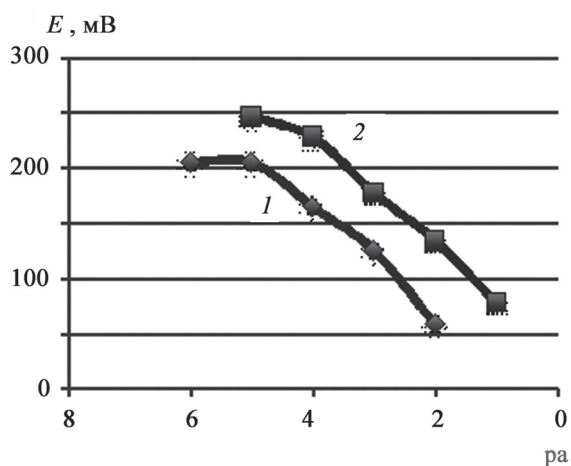


Рис. 7. Электродные функции твердотельных датчиков, модифицированных смесью порфиразина кобальта (II) с ИЖ (1:4) (1) и одной ИЖ (2), в растворах иодида

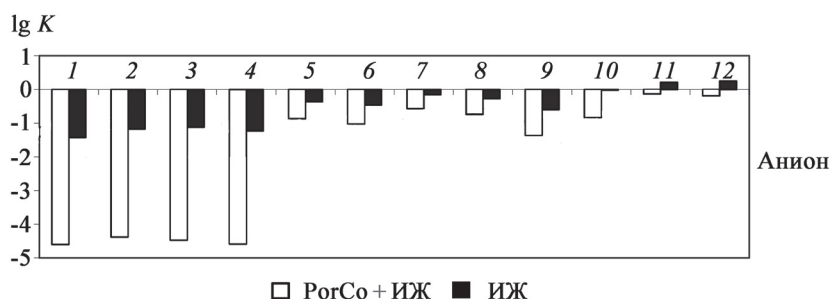


Рис. 8. Потенциометрическая селективность твердотельных ИСЭ, модифицированных смесью порфиразаина кобальта (II) с ИЖ (1:4) и одной ИЖ по отношению к иодиду ($c = 1,0 \times 10^{-2}$ М): 1 – SO₄²⁻, 2 – H₂PO₄⁻, 3 – F⁻, 4 – CH₃COO⁻, 5 – NO₂⁻, 6 – Cl⁻, 7 – NO₃⁻, 8 – Br⁻, 9 – Benz⁻, 10 – Sal⁻, 11 – SCN⁻, 12 – ClO₄⁻

реагентом и определяемым анионом. ИСЭ, модифицированный смесью порфиразаина кобальта (II) и ИЖ, проявляет гораздо более высокую селективность к иодиду. В случае твердотельных электродов мешающее влияние липофильных ионов существенно ниже, особенно это проявляется при использовании модифицирующей смеси порфиразаина кобальта (II)/ИЖ. Это можно объяснить несколькими факторами. Во-первых, отсутствует влияние пластифицированной полимерной матрицы. Во-вторых, ионная жидкость выступает в качестве матрицы, удерживающей электродноактивный компонент, который обратимо связывает целевой ион за счет специфических взаимодействий. Из литературных данных известно, что многие ионные жидкости в твердом виде имеют кристаллическую структуру [19], что может благоприятно сказываться на селективности. Очевидно, что использование ИЖ и ее смеси с порфиразином кобальта (II) в твердотельном варианте ИСЭ позволяет реализовываться спец-

ифическим взаимодействиям между активным компонентом и целевым анионом.

Таким образом, показано, что ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе порфиразаина кобальта (II) с добавкой ИЖ демонстрирует обратимый отклик к иодиду и удовлетворительные электрохимические характеристики: теоретический наклон электродной функции, низкий предел обнаружения, малое время отклика. Отдельно стоит отметить длительный срок службы предложенного электрода – в течение одного года электрохимические характеристики отличались хорошей воспроизводимостью. Твердотельный электрод, модифицированный смесью порфиразаина кобальта (II) и ИЖ в соотношении 1:4, также обладает близкой к теоретической крутизной электродной функции. Несмотря на то, что предел обнаружения иодида с использованием этого сенсора хуже, можно отметить его высокую селективность к иодиду в присутствии посторонних анионов, даже весьма липофильных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malinowska E., Gorski L., Meyerhoff M. // Anal. Chim. Acta. 2002. Vol. 468. P. 133.
2. Malinowska E., Meyerhoff M. // Anal. Chim. Acta. 1995. Vol. 300. P. 33.
3. Khorasani J.H., Amini M.K., Motaghi H., Tangestaninejad S., Moghadam M. // Sensors and Actuators. 2002. Vol. 87. P. 448.
4. Santos E.M.G., Araujo A.N. // Anal. Bioanal. Chem. 2006. Vol. 384. P. 867.
5. Amini M.K., Shahrokhian S., Tangestaninejad S. // Anal. Chem. 1999. Vol. 71. P. 2502.
6. Mitchell-Koch J.T., Pietrzak M., Malinowska E., Meyerhoff M. // Electroanalysis. 2006. Vol. 18. P. 551.
7. Leyzerovich N., Shvedene N., Blikova Yu., Tomilova L., Pletnev I. // Electroanalysis. 2001. Vol. 13. P. 246.
8. Шведене Н.В., Лейзерович Н.Н., Костальндина Е.В., Коваль Я.Н., Плетнев И.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 1. С. 34.
9. Бликова Ю.Н., Шведене Н.В., Плетнев И.В. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1110.
10. Chaniotakis N., Park S., Meyerhoff M. // Anal. Chem. 1989. Vol. 61. P. 566.
11. Шведене Н.В., Откидач К.Н., Гумеров М.Р., Тараканов П.А., Томилова Л.Г. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 1. С. 63.
12. Bakker E., Malinowska E., Schiller R.D., Meyerhoff M.E. // Talanta. 1994. Vol. 41. N 6. P. 881.
13. Gourishetty R., Crabtree A.M., Sanderson W.M., Johnson R.D. // Anal. Bioanal. Chem. 2011. Vol. 400. P. 3025.
14. Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Громова Ю.П., Немилова М.Ю., Плетнев И.В. // Рос. хим. журн. 2010. Т. 65. № 8. С. 880.

- Xie L., Qin Yu, Chen H. // Sens. Actuators, B. 2013. Vol. 186. P. 321.
15. Afkhami A., Bagheri H., Shirzadmehr A., Khoshshafar H., Hashemia P. A // Electroanalysis. 2012. Vol. 24. N 11. P. 2176.
16. Wardak C., Lenik J. // Sensors and Actuators B. 2013. Vol. 189. P. 52.
17. Chernyshov D.V., Egorov V.M., Shvedene N.V. Pletnev I.V. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. Vol. 1. N 9. P. 2055.
18. Rzevskaia A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V. // Sensors and Actuators B. 2014. Vol. 193. P. 563.
19. Rzevskaia A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V. // Talanta. 2012. Vol. 102. P. 123.
20. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М., 1980. 280 с.
21. Currie L.A., Svehla G. // Pure & Appl. Chem. 1994. Vol. 66. N 3. P. 595.
22. Umezawa Y., Buhlmann Ph., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S.H. // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72. P. 1851.

Поступила в редакцию 10.09.15

COBALT (II) PORPHYRAZINE AS AN ACTIVE COMPONENT OF IODIDE-SELECTIVE ELECTRODES

K.N. Otkidach^{1*}, N.V. Shvedene¹, P.A. Tarakanov², L.G. Tomilova², I.V. Pletnev¹

(¹Division of Analytical Chemistry; ²Institute of physiologically active compounds RAS; *e-mail: kateotk@gmail.com)

Cobalt (II) porphyrizine is synthesized and investigated as an active electrode component of polyvinyl chloride plasticized membrane ion-selective electrodes (ISEs) as well as solid-state ISEs for iodide. The introduction of an ionic additive, ionic liquid 1,3-dihexadecylimidazolium chloride, significantly improves electrochemical characteristics of the membranes ISE: the slope of the electrode function reaches $-(57 \pm 1)$ mV/dec, $c_{\min} = 8.3 \cdot 10^{-6}$ M. Solid-state screen printed electrodes which surface has been modified by 1:4 mixture of cobalt (II) porphyrizine and ionic liquid 1,3-dihexadecylimidazolium chloride demonstrate satisfactory electrochemical characteristics: the slope of the electrode function is $-(56 \pm 4)$ mV/dec and $c_{\min} = 2.5 \cdot 10^{-5}$ M. A good selectivity towards iodide over a number of anions was observed. It was found that the effect of lipophilic interfering ions is significantly lower for solid state ISEs than for plasticized membrane electrodes.

Key words: cobalt (II) porphyrizine, ion-selective electrodes, iodide, ionic liquid, solid-state electrodes.

Сведения об авторах: *Откидач Катерина Неофиту* – соискатель химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (kateotk@gmail.com); *Шведене Наталья Викторовна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим наук (shvedene@gmail.com); *Тараканов Павел Александрович* – науч. сотр. Института физиологически активных веществ РАН, канд. хим. наук (pavel369@inbox.ru); *Томилова Лариса Годвиговна* – науч. сотр. Института физиологически активных веществ РАН, профессор, докт. хим. наук (tom@org.chem.msu.ru); *Плетнев Игорь Владимирович* – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук (igor.pletnev@gmail.com).