

УДК 543.554.6

## ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ НА ОСНОВЕ КАТИОНА ЧЕТВЕРТИЧНОГО ФОСФОНИЯ КАК ПЛАСТИФИКАТОР И ЭЛЕКТРОДНО-АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ В МЕМБРАНАХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Д.В. Чернышев, М.Г. Хренова, И.В. Плетнев, В.Е. Баулин, Н.В. Шведене

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

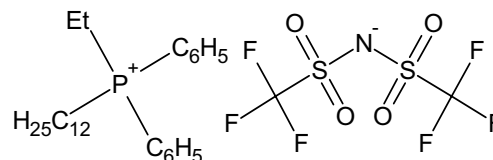
Ионная жидкость бис(трифторметилсульфонил)имид додецилэтилдифенилфосфония может служить пластификатором и электродно-активным компонентом в мембранах ионоселективных электродов, чувствительных к катионным поверхностно-активным веществам. В растворах бромидов цетилпиридиния и цетилтриметиламмония крутизна электродной функции близка к теоретической; предел обнаружения составляет  $(5,0 \pm 1,0) \times 10^{-6}$  М и  $(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-5}$  М соответственно. Мембранный потенциал не зависит от кислотности среды в диапазоне рН 3–11. Разработанный электрод использован для определения критической концентрации мицеллообразования.

В последнее время все более актуальным становится поиск новых экологически безопасных органических растворителей [1]. Одним из классов подобных соединений являются ионные жидкости (ИЖ). Нелетучесть, негорючесть, термическая стабильность [2], а часто и несмешиваемость с водой позволяют использовать ИЖ в качестве растворителей для синтеза, катализа, экстракции [3–6], хроматографии [7–9] и электрофореза [10–12]. Благодаря ионной природе, широкому электрохимическому “окну” и высокой ионной проводимости ИЖ находят применение в вольтамперометрии [13–16]. В последние несколько лет ИЖ используют в качестве растворителей для получения полимеров с разными физико-химическими свойствами. Отмечено, что в ИЖ полимеризация часто происходит быстрее и эффективнее, чем в традиционно используемых растворителях; при этом ИЖ можно использовать в качестве пластификатора, растворителя или и того, и другого одновременно [18]. Чрезвычайно низкая (по сравнению с традиционно используемыми в качестве пластификаторов простыми и сложными эфирами) летучесть ИЖ может обеспечить в перспективе создание пластичных полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Ионные жидкости обладают как ионообменными свойствами, так и способностью пластифицировать некоторые полимеры. Совокупность этих свойств позволяет использовать ионные жидкости одновременно в качестве пластификаторов и электродно-активных компонентов при получении мембран ионоселективных электродов (ИСЭ). Проверке этой возможности посвящена данная работа.

### Экспериментальная часть

#### Реагенты

Для приготовления пластифицированных мембран ИСЭ в качестве полимерного связующего использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70. В качестве электродно-активного компонента (ионообменника) и пластификатора использовали впервые синтезированную ионную жидкость – бис(трифторметилсульфонил)имид додецилэтилдифенилфосфония:



Растворы солей потенциалоопределяющих (ПОИ) и посторонних ионов готовили по точным навескам с последовательным разбавлением. Для этих целей использовали следующие реактивы: бромид цетилпиридиния ( $C_{16}H_{33}-N-C_5H_5Br$ ), бромид цетилтриметиламмония ( $C_{16}H_{33}-N-(CH_3)_3Br$ ), гидрохлорид бензил-аммония ( $C_6H_5-CH_2NH_2HCl$ ), хлорид аммония ( $NH_4Cl$ ), хлорид калия ( $KCl$ ), хлорид натрия ( $NaCl$ ) и хлорид лития ( $LiCl$ ).

#### Аппаратура и техника эксперимента

Пластифицированные пленочные мембраны готовили по методике [19], последовательно растворяя в тетрагидрофуране при перемешивании (2–3 ч) и небольшом нагревании ( $60^\circ C$ ) ионную жидкость и ПВХ. Массовое соотношение ПВХ:ИЖ меняли от 1:1

С х е м а



до 1:2 (масса мембраны 0,3 г, диаметр 40 мм); оптимальное соотношение устанавливали эмпирически. Перед началом измерений мембрану кондиционировали в течение 1,5–3 ч в растворе потенциалоопределяющего иона, после чего проводили измерения методом прямой потенциометрии на иономере/рН-метре “ORION 420A” (США). Внешним электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод марки “ЭВЛ-1МЗТ” (Россия), заполненный насыщенным раствором KCl. Электрохимические свойства приготовленных мембран изучали путем измерения ЭДС гальванической цепи с переносом (схема).

Предел обнаружения ( $C_{мин}$ ) оценивали согласно рекомендациям ИЮПАК как величину отклонения  $S \cdot I_g 2$  экстраполированного прямолинейного участка электродной функции от экспериментальной кривой. Коэффициенты потенциометрической селективности определяли методом бионных потенциалов [19].

Контроль рН осуществляли на иономере/рН-метре “Эконикс-эксперт” (модель 001-3, Россия) с использованием комбинированного стеклянного электрода (модель ЭСК-10601/7, Россия). Для определения зависимости потенциала от кислотности среды в раствор ПОИ, предварительно подкисленный концентрированной  $H_2SO_4$  до рН 2, добавляли по каплям 0,1 М раствор NaOH.

При определении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) по точным навескам приготовили ряд растворов бромида цетилпиридиния (ЦП) с концентрацией, заведомо превышающей ККМ. Растворы ЦП с концентрацией ниже ККМ готовили последовательным разбавлением  $5 \times 10^{-3}$  М раствора. Критическую концентрацию мицеллообразования определяли по точке пересечения экстраполированных прямолинейных участков электродной функции в области высоких содержаний ПАВ.

### Обсуждение результатов

При поиске оптимальной композиции мембраны исследовали соотношения ПВХ:ИЖ, равные 1:1; 1:1,5; 1:2. Во всех случаях бис(трифторметилсульфонил)имид додецилэтилдифенилфосфония пластифицирует ПВХ, при этом с увеличением доли ИЖ в мембране улучшаются физические и эксплуатационные свойства последней. При соотношении 1:2 получена гомогенная, гибкая, эластичная и прозрачная мембрана.

Для изучения электрохимических свойств мембран провели поиск потенциалоопределяющих ионов. Наибольший потенциометрический отклик обнаружен в растворах солей катионов с поверхностно-активными свойствами (КПАВ), поэтому в дальнейшем исследовали характеристики мембран по отношению к таким КПАВ, как бромиды цетилпиридиния (ЦП) и бромид цетилтриметиламмония (ЦТМА).

В растворах данных КПАВ крутизна электродной функции близка к теоретической. По отношению к ЦП электрод обладает хорошими эксплуатационными характеристиками (наклон составляет  $57 \pm 3$  мВ/дек,  $C_{мин} - (5 \pm 1) \times 10^{-6}$  М). В растворах ЦТМА исследуемая мембрана также проявляет теоретический отклик и наблюдается высокая воспроизводимость потенциала ( $59,5 \pm 0,2$ ) мВ/дек, однако  $C_{мин}$  несколько хуже и составляет  $(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-5}$  М (рис. 1).

С целью понижения  $C_{мин}$  варьировали концентрацию внутренних растворов ЦП и ЦТМА. Установлено, что понижение концентрации потенциалоопределяющего иона во внутреннем растворе ИСЭ от  $5 \times 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  М приводит к резкому уменьшению наклона градуировочного графика и лишь незначительному снижению  $C_{мин}$ . Оптимальная концентрация КПАВ во внутреннем растворе составляет  $5 \times 10^{-6}$  М.

Методом бионных потенциалов определены потенциометрические коэффициенты селективности мембраны к ПОИ в присутствии посторонних ионов (рис. 2). Установлено, что мембрана ИСЭ проявляет

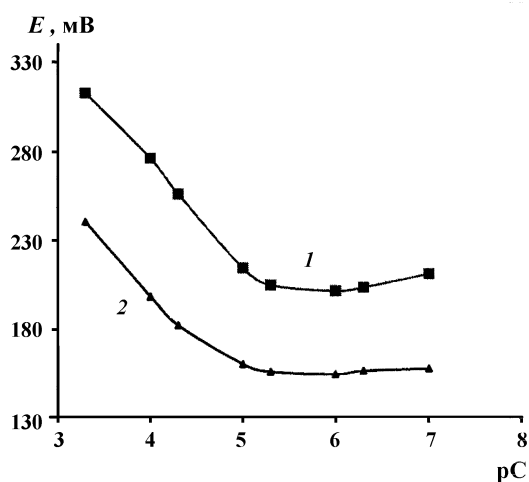


Рис. 1. Вид электродных функций ИСЭ в растворах бромидов ЦП (1) и ЦТМА (2)

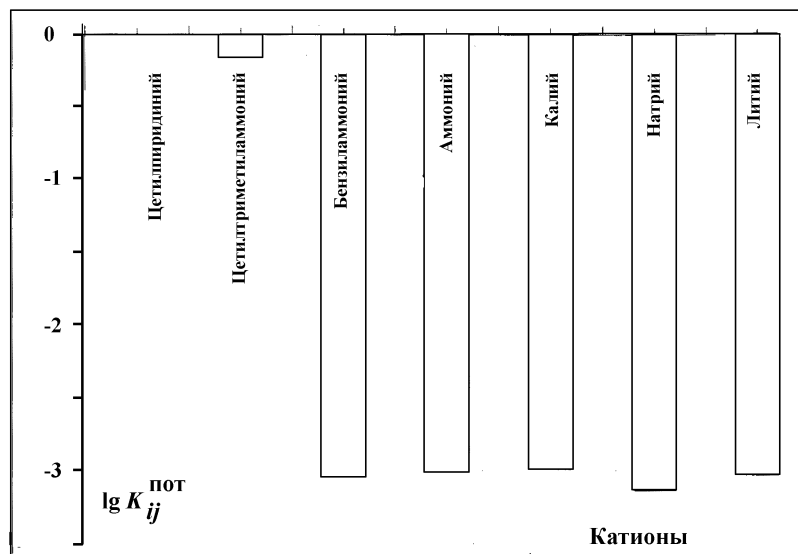


Рис. 2. Потенциометрическая селективность ИСЭ к ЦП в присутствии посторонних ионов (ЦП-селективный электрод)

высокую селективность к катионным ПАВ. Ионы щелочных металлов, аммония, а также катиона бензиламиния (относительно малогидрофильного) практически не влияют на результаты определения ЦП и ЦТМА. Обнаружено несколько большее сродство мембраны к ЦП по сравнению с ЦТМА, однако это различие невелико.

Установлено, что мембранный потенциал не зависит от кислотности среды в широком диапазоне pH 3–11. Некоторое снижение потенциала при pH >10 можно связать с погрешностью работы стеклянного электрода в сильно щелочных средах. Сложнее объяснить резкий подъем pH-зависимости в кислой области. Вероятно, он обусловлен проявлением кислотно-основных свойств электродно-активного компонента, например, протонированием *бис*(трифторметилсульфонил)имидного аниона (рис. 3).

Важными достоинствами полученных мембран являются стабильность и воспроизводимость электрохимических характеристик даже при длительном (несколько месяцев) хранении, что объясняется крайне низкой летучестью ИЖ. Примечательно, что при измерении мембранного потенциала в растворах КПАВ с интервалом в неделю крутизна электродной функции не изменяется (незначительно изменяются лишь абсолютные значения потенциалов), что свидетельствует о хороших эксплуатационных свойствах исследуемого ИСЭ. При правильном хранении (погружение ИСЭ с внутренним раствором в разбавленный раствор ПОИ) электрод сохраняет свои электрохимические свойства неизменными в течение длительного промежутка времени. Отметим так-

же, что время потенциометрического отклика даже в разбавленных растворах КПАВ не превышает 20 с (рис. 4).

Известно, что прямая потенциометрия с ИСЭ позволяет измерять активность (равновесную концентрацию) ионов и может быть использована для опре-

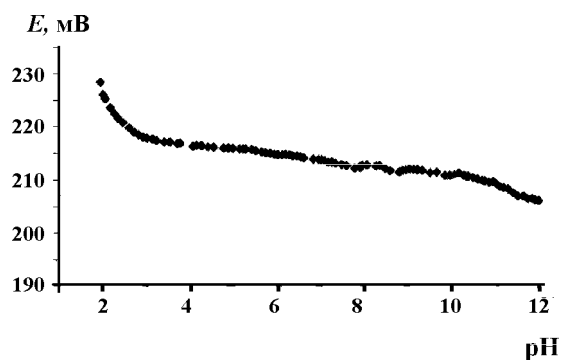


Рис. 3. Зависимость потенциала ИСЭ от кислотности среды ( $1 \cdot 10^{-4}$  М ЦП)

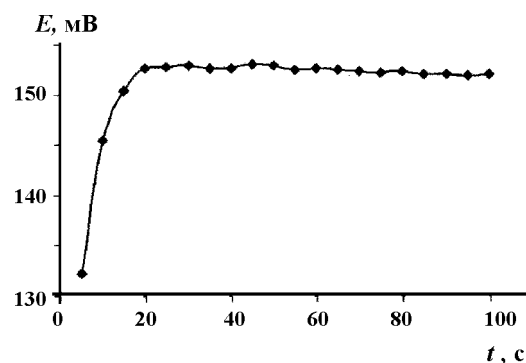


Рис. 4. Время отклика мембраны ИСЭ в растворе ЦП ( $5 \cdot 10^{-5}$  М)

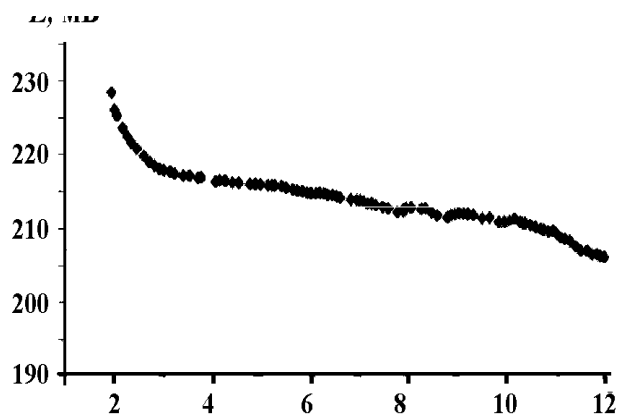


Рис. 5. Вид электродной функции ИСЭ для определения ККМ ЦП

деления ККМ по изменению крутизны электродной функции в области высокого содержания ПАВ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-03-32976).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holbrey J.D., Seddon K.R. // Chem. Comm. **2003**. P. 1209.
- Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **2002**. P. 380.
- Dai S., Ju Y.H., Barnes C.E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1999**. P. 1201.
- Wilkes J. S., Levisky J. A., Wilson R. A., Hussey C. L. // Inorg. Chem. **1982**. **21**. P. 1263.
- Visser A.E., Swatowski R. P., Reichert W. M. // Chem. Comm. **2001**. P. 135.
- Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski R.P., Rogers R.D. // Chem. Comm. **1998**. P. 1765.
- Stepnowski P., Muller A., Behrend P., Ranke J., Hoffmann J., Jastorff B. // J.Chromatogr. A. **2003**. **993**. P. 173.
- Armstrong D.W., He L., Liu Y.S. // Anal. Chem. **1999**. **71**. P. 3873.
- Berthod A., He L., Armstrong D.W. // Chromatographia. **2001**. **53**. P. 63.
- Yanes E.G., Gratz S.R., Stalcup A.M. // Analyst. **2000**. **125**. P. 1919.
- Vaher M., Koel M., Kaljurand M. // J. Chromatogr. A. **2002**. **979**. P. 27.
- Qin W., Li S.F.Y. // Analyst. **2003**. **128**. P. 37.
- 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.
- Suarez P.A., Selbaed V.M., Dullius L.E. // Electrochim. Acta. **1997**. **42**. P. 2533.
- Chandrasekaran M., Noel M., Krishnan V. // Talanta. **1990**. **37**. P. 695.
- Thomas J.-L., Howarth J., M.Kennedy A. // Molecules. **2002**. **8**. P. 861.
- Rahman M.P., Brazel C. S. // Europ. Polym. J. **2003**. **39**. P. 1947.
- Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М., 1980.
- Umezawa Y., Buhlmann Ph., Umezawa K., Tohda K., Amemiya Sh. // Pure Appl. Chem. **2000**. **72**. P. 1851.
- Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л., 1979.

Поступила в редакцию 28.11.05

## IONIC LIQUID BASED ON QUARTERNARY PHOSPHONIUM CATION AS PLASTICIZER AND ELECTRODE-ACTIVE COMPONENT OF ION-SELECTIVE ELECTRODE MEMBRANES

D.V. Chernyshov, M.G. Khrenova, I.V. Pletnev, V.Ye. Baulin, N.V. Shvedene

(Division of Analytical Chemistry)

Ionic liquid dodecylethyldiphenylphosphonium *bis*(trifluoromethylsulphonyl)imide behaves as both plasticizer and electrode-active component in the membranes of ion-selective electrodes (ISE). Stable potentiometric response towards cationogenic surfactants is observed. The slope of electrode function is close to Nernstian value (cetylpyridinium and cetyltrimethylammonium bromides; detection limits are  $(5\pm 1)\times 10^{-6}$  M and  $(1,3\pm 0,3)\times 10^{-5}$  M respectively). Membrane potential does not depend on the pH in the range from 3 to 11. The possibility of determination of the critical micelle concentration (CMC) with the ISE is demonstrated.