

УДК 543.257

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В МЕТОДЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Н.В. Шведене, В.В. Свиридов, Н.К. Зайцев, М.В. Рослова, И.В. Плетнев

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

Изучена поляризация границы раздела фаз ионная жидкость – вода; показана зависимость ширины «окна» поляризации от растворимости ионной жидкости в воде. Установлено, что граница раздела H_2O – ионная жидкость на основе гидрофобных катиона замещенного фосфония и аниона [трис(пентафторэтил)]-трифторфосфата поляризуется в диапазоне потенциалов 500 мВ, что дает возможность определять перхлорат- и нитрат-анионы при совместном присутствии, а также растворимость относительно гидрофильных ионных жидкостей в воде.

Ключевые слова: ионные жидкости, граница раздела между двумя несмешивающимися электролитами, поляризация, растворимость в воде.

Метод вольтамперометрии на границе раздела фаз двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) – относительно новое направление современной электрохимии. В его основу положено явление перехода ионов через границу раздела фаз [1], регистрируется зависимость силы тока, пропускаемого через границу раздела фаз, от разности потенциалов на этой границе. Данный метод позволяет проводить аналитическое определение как электроактивных, способных вступать в окислительно-восстановительные превращения, так и (что особенно привлекательно) неэлектроактивных ионов. Процессы возникновения межфазного потенциала связаны не с переносом электронов между водным раствором аналита и электродом, а с переходом ионов через границу раздела фаз двух несмешивающихся растворов электролитов. Как правило, в качестве водной фазы используют раствор гидрофильной соли в воде, например сульфат магния, а в качестве органической фазы – раствор гидрофобной соли в полярном органическом растворителе (например, в *o*-нитрофенилоктиловом эфире). В этой связи значительный интерес представляют ионные жидкости.

Ионные жидкости (ИЖ) – это расплавы солей, находящиеся в жидком состоянии в широком температурном диапазоне, ниже 100°C. Фактически ИЖ являются жидкими органическими электролитами. Они могут быть относительно гидрофобными, что обуславливает их применимость в методе ГРДНРЭ. Первые работы по использованию ИЖ в методе

ГРДНРЭ появились около 10 лет назад и в основном были посвящены описанию физико-химии переноса ионов через поляризованную границу раздела жидких фаз [2–4]. Возможности электроаналитического приложения метода исследованы слабо.

Применение загущенной органической фазы в виде геля позволяет с меньшими усилиями производить замену водной фазы и ее перемешивание, а также использовать инверсионный вариант вольтамперометрии на ГРДНРЭ и в результате достигать пределов обнаружения сравнимых с классической вольтамперометрией [4].

В данной работе исследована возможность применения для аналитических целей метода вольтамперометрии на ГРДНРЭ.

Экспериментальная часть

Аппаратура, техника эксперимента, используемые реагенты

Для изучения поляризуемости границы раздела фаз мы использовали четырехэлектродную измерительную ячейку (рис. 1), состоящую из электродов сравнения (хлоридсеребряный и ферроцен-ферроцениевый для водной и органической фаз соответственно) и вспомогательных электродов (Pt, 1,8 мм²), помещенных как в водную (водный раствор 10⁻³ М MgSO₄), так и в органическую (ИЖ) фазы.

Органическая фаза представляла собой гель, состоящий из 10%-го поливинилхлорида (ПВХ) и 90%-го ИЖ. Гель готовили растворением ПВХ и ИЖ в свежее-

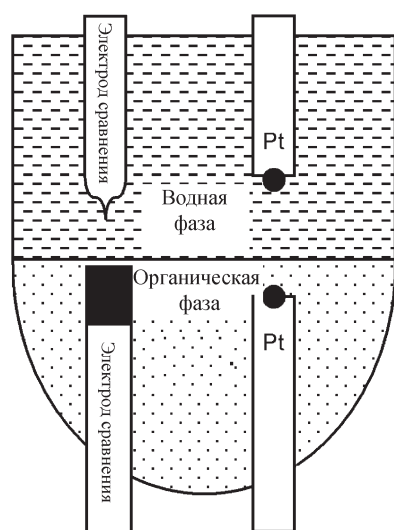


Рис. 1. Электрохимическая ячейка, используемая в работе

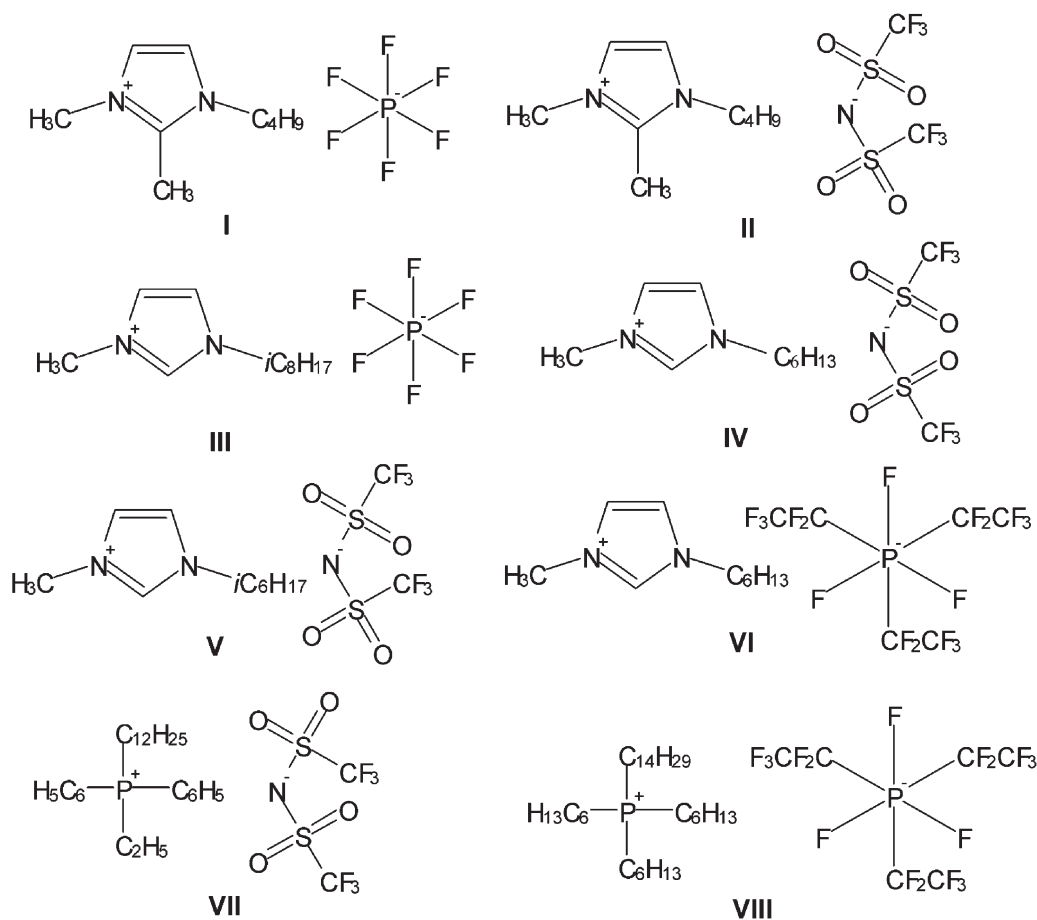
перегретом тетрагидрофуране с последующим испарением растворителя.

Все измерения проводили с помощью четырехэлектродного вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА-4» («Эконикс-Эксперт», Россия).

В качестве органической фазы исследовали ионные жидкости различной природы (**I–VIII**, схема). Ионные жидкости **I** и **II** синтезированы докт. хим. наук А.А. Формановским, **III–VI** и **VIII** предоставлены компанией «Merck KGaA», **VII** синтезирована канд. хим. наук В.Е. Баулиным.

Растворы солей неорганических анионов для изучения деполаризационных свойств на границе раздела ИЖ–H₂O готовили растворением в дистиллированной воде точной навески соединений квалификации не ниже «ч.д.а». Приготовление насыщенного водного раствора ИЖ для изучения растворимости в воде проводили по методике, описанной ранее [5].

Схема



Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что в случае ИЖ I–IV граница раздела фаз не поляризуется, что можно объяснить недостаточной гидрофобностью компонентов данных ИЖ. Замена аниона с гексафторфосфата (III) на более гидрофобный бистрифлилимид (V) приводит к появлению возможности поляризовать границу раздела в узком диапазоне потенциалов (20–40 мВ). Введение вместо трифлилимида (IV) еще более гидрофобного аниона [трис(пентафторэтил)]трифторфосфата (VI) позволяет получить поляризуемую границу (рабочее «окно») в интервале 250 мВ. Увеличение гидрофобности катиона в случае ИЖ VII также приводит к поляризуемости границы раздела в интервале 150 мВ, последний удалось увеличить до 200 мВ путем разбавления ИЖ диэтилсебацинатом. Наилучший результат получен с использованием ИЖ VIII, сочетающей сильногидрофобные катион и анион. В данном слу-

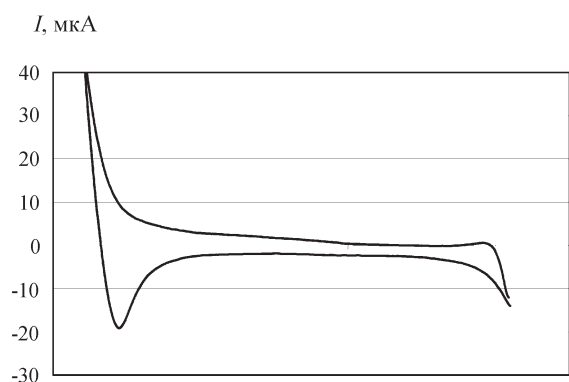


Рис. 2. Постоянноточковая вольтамперограмма электрохимической системы с использованием ИЖ VIII

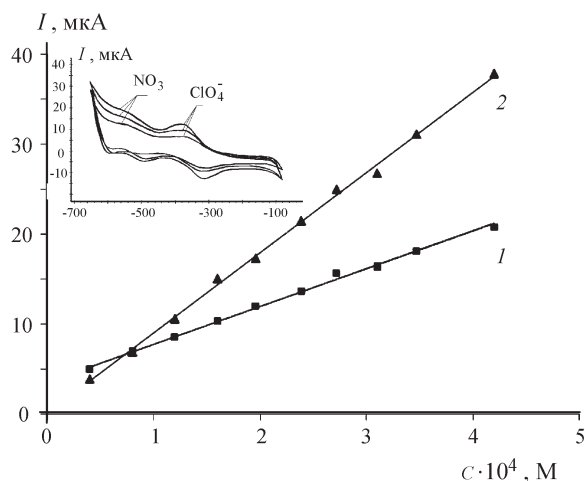


Рис. 3. Вольтамперограммы и концентрационная зависимость аналитического сигнала для нитрата (1) и перхлората (2) с использованием ИЖ VIII

Растворимость ИЖ [5, 6] и поляризуемость границы раздела ИЖ–H₂O

ИЖ	$S \cdot 10^3$, моль/л	ΔE , мВ
I	44±2	–
II	11,1±0,2	–
III	4,6±0,1	–
IV	5,3±0,1	–
V	2,2±0,2	10–20
VI	0,24±0,01	250
VII	0,40±0,01	150
VIII	0,033±0,001	500

чае рабочее «окно» потенциалов составило 500 мВ (рис. 2).

Способность ИЖ к поляризации границы раздела с водой можно связать с растворимостью ИЖ в воде. Растворимость исследуемых ИЖ определяли с использованием ионселективных электродов на основе ионообменников [5, 6]. Как показано в таблице, чем выше растворимость, тем меньше область поляризации. В то же время, ионные жидкости с близкой растворимостью и с одинаковыми или сходными по природе катионами (пары IV и VI, VII и VIII) обладают различной способностью к поляризации границы раздела. Это можно объяснить влиянием сильногидрофобного аниона – [трис(пентафторэтил)]-трифторфосфата.

Обнаружено, что некоторые растворенные в воде ионы (перхлорат, нитрат, роданид, салицилат) обладают свойствами депольяризаторов границы раздела ИЖ–H₂O, что проявляется в увеличении силы тока при потенциале перехода такого иона через границу раздела, определяемой свободной энергией переноса. Это явление использовано нами для количественного определения ионов-деполяризаторов. Методом ГРДНРЭ с применением ионной жидкости VIII, обладающей наиболее широким «окном» поляризации границы раздела, удалось определить перхлорат и нитрат при совместном присутствии. Зависимость аналитического сигнала от концентрации линейна в диапазоне $1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 3).

Изучено поведение на границе раздела ИЖ (VIII) – H₂O наиболее гидрофильной ИЖ I, обнаружены ее депольяризационные свойства. Получена линейная концентрационная зависимость сигнала растворенной в воде ИЖ I в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М, что использовано для опреде-

ления ее растворимости в воде. Найденное значение $(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ М соответствует результатам, полученным нами ранее с использованием ионселективных электродов на основе ионообменников [5].

Таким образом, продемонстрированы возможности ионных жидкостей различной природы для формирования поляризуемой границы раздела. Показано, что диапазон потенциалов поляризации четко связан

с растворимостью ИЖ. Лучшие результаты получены для ИЖ VIII, содержащей наиболее гидрофобные катион и анион.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук В.Е. Баулину (ИФХ РАН, ИФАВ РАН), докт. хим. наук А.А. Формановскому (ИБХ РАН) и компании «Merck KGaA2 (Дармштадт, Германия) за предоставленные ионные жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koryta J. // *Electrochim. Acta*. 1979. **24**. P. 293.
2. Reymond F., Fermin D., Lee H.J., Giraul H.H. // *Electrochim. Acta*. 2000. **45**. P. 2647.
3. Nishi N., Kawakami T., Shigematsu F., Kakiuchi T. // *Green. Chem*. 2006. **8**. P. 349.
4. Дедов А.Г., Зайцев Н.К., Шорин С.В. // *Химическая технология*. 2003. **7**. P. 42.
5. Shvedene N.V., Borovskaya S.V., Sviridov V.V., Ismailova E.R., Pletnev I.V. // *Anal. Bioanal. Chem*. 2005. **381**. P. 427.
6. Shvedene N.V., Demin E.M., Khrenova M.G., Sviridov V.V., Baulin V.E., Pletnev I.V. // *Abstracts of the XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Moscow, 2007*. **4**. P. 25.

Поступила в редакцию 20.02.12

STUDY OF IONIC LIQUIDS BY THE METHOD OF VOLTAMMETRY AT THE INTERFACE BETWEEN TWO IMMISCIBLE ELECTROLYTES

N.V. Shvedene, V.V. Sviridov, N.K. Zaitsev, M.V. Roslova, I.V. Pletnev

(Division of Analytical Chemistry)

Ionic liquids have been studied as organic phase in the method of voltammetry between two immiscible electrolytes. Polarization of the interface between ionic liquid and water was studied; the dependence of the polarization range («potential window») on the ionic liquid solubility in water was shown. It was established, that interface between H₂O and ionic liquid based on hydrophobic substituted phosphonium cation and tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate anion is polarizable in a range of potential about 500 mv, that gives the chance to determine concentration of some anions, in particular perchlorate and nitrate even at joint presence and also to measure solubility in water of the more hydrophilic ionic liquids.

Key words: ionic liquids, polarization of the interface between two immiscible electrolytes, polarization, solubility in water.

Сведения об авторах: Шведене Наталья Викторовна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (shvedene@analyt.chem.msu.ru); Свиридов Виктор Васильевич – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ; Зайцев Николай Конкордиевич – генеральный директор научно-производственного объединения «Эконикс-эксперт», докт. хим. наук; Рослова Мария Вячеславовна – аспирантка кафедры неорганической химии химического факультета МГУ; Плетнев Игорь Владимирович – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук.