

УДК 543

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

© 2019 г. И. В. Плетнев¹, *, С. В. Смирнова¹, Н. В. Шведене¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Россия, Москва, ГСП-1, Ленинский горы, 1, стр. 3

*E-mail: pletnev@analyt.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.02.2018 г.

После доработки 10.04.2018 г.

Принята к публикации 26.01.2019 г.

Вторая, завершающая часть обзора. Обсуждается применение ионных жидкостей в вольтамперометрии и амперометрии в качестве органических электролитов для проведения электрохимических процессов, экстракционно-вольтамперометрического анализа, для разработки композиционных материалов и создания электрохимических сенсоров. Представлены наиболее важные применения ионных жидкостей для модифицирования мембран электродов: в качестве инертной матрицы, позволяющей иммобилизовать электродноактивный компонент, а также в качестве электродноактивных компонентов мембран ионселективных электродов жидкостной и твердотельной конструкции.

Ключевые слова: ионные жидкости, вольтамперометрия, амперометрия, ионселективные электроды.

DOI: 10.1134/S004445021907020X

Хорошая растворяющая способность, нелетучесть, высокая проводимость, термическая устойчивость, широкое электрохимическое “окно” и электрохимическая стабильность – все это делает ИЖ привлекательными для использования в электрохимических методах анализа. Можно выделить следующие направления использования ИЖ [1]:

- в качестве органических электролитов для проведения электрохимических процессов, реализовать которые в обычных растворителях затруднительно;
- для реализации экстракционно-вольтамперометрических определений;
- при разработке композиционных материалов и создании электрохимических сенсоров (токопроводящие полимеры, проводящие гели и т.д.);
- для модифицирования мембран электродов.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ И АМПЕРОМЕТРИЯ

В последнее время появляется все больше публикаций по применению ионных жидкостей в вольтамперометрии. Ширина электрохимического “окна” ИЖ определяется природой составляющих ее ионов, а также материалом используемого индикаторного электрода. При использовании ИЖ в качестве органического фонового

электролита необходимо учитывать, что при высоких значениях потенциала возможно взаимодействие между электродом из углеродного материала и фторсодержащими анионами ИЖ. Кроме того, на величину “окна” влияют примеси воды и посторонних легко окисляющихся веществ в ИЖ. Ведутся исследования по использованию ИЖ в качестве сред для изучения сложных электрохимических процессов. Широкий диапазон потенциалов токопроводящих ИЖ позволяет исследовать в их среде многообразные окислительно-восстановительные реакции. Информация, посвященная этому направлению, представлена нами в обзорной статье [1], где охвачены публикации вплоть до 2007 г. В данном обзоре остановимся на работах последних лет. В целом можно отметить, что за последние годы использование ИЖ в вольтамперометрии сосредоточено на изучении свойств и возможностей модифицированных электродов из материалов различной природы.

Описан метод циклической вольтамперометрии на графитовом электроде для изучения электрохимических свойств бисфталоцианина лютеция (LuPc_2) в среде ИЖ, бромид тетраоктилфосфония [2]. На графитовый электрод наносили смесь ИЖ и LuPc_2 , после высыхания на поверхности электрода образовывалась пленка. Бромид тетраоктилфосфония представляет собой вязкую, гелеобразную ионную жидкость и выступал в роли матрицы, содержащей LuPc_2 . Модифициро-

ванный электрод погружали в водный раствор и исследовали электропревращение LuPc_2 в зависимости от природы и концентрации анионов водного раствора: ClO_4^- , Br^- или Cl^- . Проведенные исследования с использованием электрода, модифицированного пленкой ИЖ + LuPc_2 , позволили установить, что стадией, определяющей скорость электропревращения LuPc_2 на границе раздела органическая фаза–водный раствор, является перенос ионов из водной фазы в ИЖ.

Ионные жидкости все чаще находят применение в качестве матриц при создании амперометрических сенсоров. Обычно их используют в сочетании с различными соединениями: полимерами, целлюлозой, углеродными нанотрубками, наночастицами металлов, графеном.

Первая работа с описанием композита на основе ИЖ и углеродных нанотрубок опубликована в 2003 г. японскими учеными [3]. Как правило, нанотрубки собираются в пучки, которые переплетаются друг с другом и образуют трехмерные сетки. Благодаря такой структуре нанотрубки обладают такими уникальными свойствами, как высокая механическая прочность, сверхпроводимость, электронные и магнитные свойства. Обнаружено [3], что при смешивании нанотрубок с имидазолиевыми ИЖ образуются гели, в которых запутанные пучки нанотрубок распутываются, образуя более упорядоченные структуры. Гели оказались прочными, термически стабильными и не высыхали даже при пониженном давлении благодаря нелетучести ИЖ. Также при добавлении к такому гелю абсорбирующих реагентов он легко переходил в твердое состояние.

Количество публикаций по данной тематике быстро растет. В одной из последних разработок электрохимический датчик на основе PbO_2 , углеродных нанотрубок и ИЖ гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия для одновременного вольтамперометрического определения гуанина и аденина в дифференциально-импульсном режиме [4]. Авторы отмечают, что с использованием данного электрода ток окисления существенно вырос по сравнению с обычным угольно-пастовым электродом, что привело к значительному улучшению чувствительности определения.

Для определения гидразина и фенола предложено использовать угольно-пастовый электрод, модифицированный композицией углеродных нанотрубок, магнитных наночастиц Fe_3O_4 (совершенно неясно, почему авторы считают необходимым подчеркивать их магнитный характер) и ИЖ $\text{C}_1\text{C}_6\text{ImPF}_6$ (связующее). По сравнению с немодифицированным электродом чувствительность определения гидразина заметно повысилась, предел обнаружения составил 40 нМ [5].

Разработаны вольтамперометрические сенсоры на основе гель-композитов, содержащих углеродные нанотрубки и $\text{C}_1\text{C}_4\text{ImPF}_6$, для определения лекарственных препаратов группы катехоламинов (леводопа, карбидопа, метилдопа) [6]. Нижняя граница интервала линейности градуировочного графика оказалась на уровне единиц мкг/мл. Электроды на основе углеродных нанотрубок, допированных азотом (обработка аммиаком после синтеза), и ИЖ $\text{C}_1\text{C}_4\text{ImBF}_4$ [7] позволяют определять дофамин вплоть до наномолярных концентраций в присутствии избытка аскорбиновой кислоты, распространенного в биообъектах мешающего вещества.

Способность ИЖ к сохранению каталитической активности “захваченных” в разных композитах ферментов успешно используется при создании биосенсоров. Авторы работы [8] провели гидролиз тетраэтилортосиликата в среде тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия и полученную вязкую систему (золь–гель) использовали для иммобилизации пероксидазы из корней хрена. Обнаружена высокая стабильность фермента, иммобилизованного таким способом. На основе данного композиционного материала сконструирован амперометрический биосенсор для определения H_2O_2 , характеристики которого изучены методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Авторы подчеркивают возможность использования предложенного биосенсора для определения в потоке.

Описан композит для создания биосенсора на глюкозу на основе полиэтиленimina с привитой ИЖ, углеродных нанотрубок и наночастиц золота [9]. Разработанная композиция нанесена на стеклоуглеродный электрод в виде тонкой пленки. Как подчеркивают авторы, полиэтиленимин с привитой ИЖ сочетает в себе отдельные преимущества каждой его функциональной части: высокую ионную проводимость и сольватационные свойства, обусловленные присутствием ИЖ, и надежную иммобилизацию в сочетании с высокой стабильностью пленки благодаря полиэтиленмину. Оба фактора играют важную роль при создании биосенсора.

В работе, выполненной в нашей научной группе, для определения катехоламинов с помощью циклической вольтамперометрии использовали печатные электроды, модифицированные композицией ИЖ и графитовой пасты [10]. Ионные жидкости состояли из катионов замещенного имидазолия и анионов PF_6^- , Tf_2N^- . Установлено, что в составе модифицирующей композиции ИЖ выполняла двойную роль: связующего вещества, а также ионообменника, способного экстрагировать протонированные формы катехоламинов. Оказалось, что строение ИЖ влияет на аналитический сигнал, и с ростом гидрофобности ИЖ его

величина уменьшается. Подобное явление можно объяснить тем, что чем более гидрофобен катион ИЖ, тем слабее способность к катионному обмену катехоламинов. При этом использование наименее гидрофобной ИЖ ограничено ввиду ее растворимости в воде. В связи с этим оптимальный вариант — бис(трифлил)имид 1-бутил-2,3-диметилимидазолия, имеющий достаточно низкую растворимость и подходящую вязкость, что позволяет ускорить процесс экстракции катехоламинов в модифицирующий слой.

Ионные жидкости нашли применение в роли стабильных нелетучих электролитов при создании амперометрических газовых сенсоров, что дает возможность работать в экстремальных условиях (например, при температуре до 300°C) без опасности испарения или разложения растворителя [11].

Ванг и соавт. [12] создали электрохимическую ячейку Кларка, состоящую из платинового электрода и ИЖ в роли электролита, для амперометрического определения кислорода. В сравнении с традиционными амперометрическими сенсорами полученный датчик демонстрировал более стабильный сигнал. Предел обнаружения составил 0.05 об. %, продолжительность работы около 90 дней. С помощью амперометрических газовых сенсоров в среде ИЖ возможно определение CO₂, H₂, NH₃, H₂S, SO₂, NO ([13]; см. также недавний обзор [14]).

В последние два–три года стремительно возросло число работ по использованию комбинаций из ИЖ и наноматериалов при создании амперометрических сенсоров. Графен, фуллерен, углеродные нанотрубки, наночастицы золота и др. обладают уникальными физическими, химическими и электрохимическими свойствами. Высокая скорость переноса заряда, значительная электрическая емкость и гидрофобность делают эти материалы чрезвычайно перспективными для создания твердотельных сенсоров [15, 16]. Композиции из ИЖ и наноматериалов обладают высокой электронной проводимостью, широкими электрохимическими возможностями, стабильностью и в ряде случаев электрокаталитической активностью. Ионная жидкость обеспечивает равномерное распределение наноматериалов на индикаторной поверхности электрода, способствует иммобилизации ферментов в конструкции ферментных биодатчиков.

Интересные возможности открывает использование электродов, модифицированных ИЖ и графеном/наноматериалами, для определения следовых количеств металлов. Так, предложен модифицированный печатный электрод на основе Нафиона, ИЖ C₁C₄ImBF₄ и графена для одновременного определения Cd, Pb и Zn на уровне десятков пг/мл [17]. Для одновременного опреде-

ления Tl, Pb и Hg предназначен композитный электрод, сформированный на основе графена, ИЖ гексафторфосфат N-октилпиридиния и нового синтетического фосфорсодержащего лиганда 2,4-C₁₂H₆N₃C(O)CNP(C₆H₅)₃ [18]. Методом квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием данного электрода можно анализировать воды сложного состава без предварительного отделения посторонних компонентов, причем предел обнаружения для Pb²⁺, Hg²⁺ и Tl⁺ не превышает $n \times 10^{-10}$ М.

Амперометрический датчик на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного оксидом графена, ИЖ и наночастицами золота, обладающий повышенной электронной проводимостью и значительной площадью электроактивной зоны, использован для инверсионно-вольтамперометрического определения ртути в интервале 0.1–100 нМ с пределом обнаружения 3×10^{-11} М [19]. Электрод позволяет определять ртуть в напитках на следовом уровне.

Для определения микромолярных количеств свинца и кадмия предложен датчик, изготовленный путем электрохимического восстановления оксида графена на поверхности печатного электрода, активированного ИЖ и последующего электрохимического *in situ* выделения висмута [20]. Авторы подчеркивают, что полученный электрод обладает такими привлекательными свойствами, как широкое электрохимическое “окно”, а также стабильность и высокая чувствительность. Можно отметить, что приведенные выше примеры свидетельствуют о перспективе достойной замены ртутного капаящего и пленочного электродов на электроды из углеродных материалов, модифицированные ИЖ и наноматериалами для высокочувствительного определения некоторых металлов.

Стеклоуглеродные электроды, модифицированные композицией, содержащей разнообразные ИЖ и наноматериалы, использованы для определения нитрита [21, 22], пероксида водорода [23], тиомочевины [24], красителей в сточных водах [25], пестицидов [26–28], бисфенола А [29], аскорбиновой кислоты и дофамина [30–33], миоглобина [34], гормона хорионического гонадотропина [35], при анализе ряда лекарственных препаратов [36–39]. Так, на основе композиции из ИЖ бромид 1-(3-аминопропил)-3-метилимидазолия и наночастиц карбида кремния, модифицирующих поверхность стеклоуглеродного электрода, сконструирован высокочувствительный и селективный амперометрический сенсор на нитрит [21]. По сравнению с немодифицированным стеклоуглеродным электродом полученный электрод проявляет высокую каталитическую активность в процессе окисления нитрита, в несколько раз возрастает высота пика, существенно снижа-

ется потенциал окисления. Сенсор использован в варианте проточно-инжекционного анализа, предел обнаружения нитрита составил 3×10^{-7} М.

Ионные жидкости могут служить токопроводящим связующим графитовых паст. Так, гидрофобная ИЖ бис(трифлил)имид 1-бутил-1-метилпирролидиния использована в пастовом электроде как вязкое связующее, заменяющее парафиновое масло, в сочетании с наночастицами Fe_3O_4 и графитовым порошком [23]. Полученный электрод проявляет псевдопероксидазную активность в процессе восстановления H_2O_2 и позволяет определять его низкие содержания (предел обнаружения 0.5 мкМ) с хорошей стабильностью и высокой селективностью.

Многие ИЖ не только сами обладают каталитической активностью, но зачастую способны поддерживать и усиливать биологическую активность ферментов, что используют при создании биосенсоров. Высококочувствительный ферментный амперометрический биосенсор на основе стеклоглеродного электрода, модифицированного композицией из ИЖ и графена и нековалентно иммобилизованной ацетилхолинэстеразы, использован для определения пестицидов – карбарила и монокротофоса с пределами обнаружения $n \times 10^{-14}$ М [26].

Для создания высококочувствительного амперометрического сенсора на дофамин на поверхности графитового электрода, модифицированного ИЖ гексафторфосфат 1-бутилпиридиния, методом циклической вольтамперометрии электрохимически выделен графен, функционализированный полиметиленовым голубым [31]. Предложен дифференциально-импульсный вольтамперометрический метод определения до 0.02 мкМ (предел обнаружения 5.6 нМ) дофамина, пригодный для анализа биологических жидкостей. Описан биосенсор для одновременного определения дофамина и мочевой кислоты в присутствии аскорбиновой кислоты [32]. Стеклоглеродный электрод, модифицированный графеном, функционализированным ИЖ 2-амино-3-меркаптопропионат 1-бутил-3-метилимидазолия, обладает высокой электрокаталитической активностью при окислении дофамина, мочевой и аскорбиновой кислот. Авторам удалось зафиксировать хорошо разрешенные пики окисления всех трех компонентов искусственной смеси. Электрохимический сенсор обладает замечательными селективностью и стабильностью, что позволило использовать его для определения дофамина и мочевой кислоты в моче.

Для определения теофиллина и кофеина (пределы обнаружения $n \times 10^{-9}$ М) использовали стеклоглеродный электрод, модифицированный композицией сложного состава, содержащей

наночастицы золота, хитозан, ИЖ тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия и графен [36].

Описан [37] чувствительный дифференциально-импульсный вольтамперометрический метод определения аденозин-5-дифосфата на электроде из угольной пасты, модифицированном ИЖ хлорид 1-(3-хлор-2-гидроксипропил)-3-метилимидазолия. По сравнению с немодифицированным электродом из угольной пасты, модифицированный электрод проявляет высокую электрокаталитическую активность в процессе электрохимического окисления аденозин-5-дифосфата. При потенциале +1.38 В наблюдается хорошо выраженный пик тока необратимого окисления аденозин-5-дифосфата, контролируемого адсорбцией. По мнению авторов, этот процесс обусловлен присутствием на электроде ИЖ с высокой проводимостью. Оптимизированы условия эксперимента и вычислены электрохимические параметры окисления аденозин-5-дифосфата. В оптимальных условиях высота пика тока окисления линейно зависит от концентрации аденозин-5-дифосфата в интервале от 3×10^{-6} до 1×10^{-3} М, а предел обнаружения составил 2.8×10^{-6} М. Электрод из угольной пасты, модифицированный ИЖ, нечувствителен к помехам со стороны обычно сосуществующих с аденозин-5-дифосфатом веществ и успешно использован для его определения в модельных образцах.

Описан [38] высококочувствительный сенсор на основе углеродного электрода, модифицированного графеном и ИЖ гексафторфосфат 1-гексилпиридиния, позволяющий определять рутин в ультрамалых концентрациях (предел обнаружения 0.23 нМ).

В целом можно отметить, что электроды, сконструированные с использованием ИЖ в сочетании с разнообразными наноматериалами, обладают рядом несомненных достоинств. Прежде всего, это высокая чувствительность сенсоров, стабильность аналитического сигнала, а также их низкая стоимость. Сочетание таких свойств, как высокая проводимость смешанного типа (электронная в наноматериалах и ионная в ИЖ), широкий диапазон доступных потенциалов, удобство модифицирования поверхности индикаторного электрода, а также возможность иммобилизации с помощью ИЖ дополнительных компонентов (ферменты, катализаторы, специфические реагенты и т.д.), открывает неограниченные перспективы использования этих соединений в современной вольтамперометрии.

ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Ряд свойств ИЖ, таких как гидрофобность, ионная проводимость, нелетучесть, ионообменные свойства, а также способность пластифицировать некоторые полимерные материалы, от-

крывает возможности по их применению в составе ионселективных электродов (ИСЭ). Тем не менее, использование ИЖ в потенциометрии не столь широко, как в вольтамперометрии. В последние годы наметилась тенденция к росту числа исследований по созданию ИСЭ с участием ИЖ.

Впервые возможность применения ИЖ в качестве компонента мембраны ИСЭ показана в работе группы испанских исследователей [40]. Гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия использовали как ионогенную добавку пластифицированной поливинилхлоридом (ПВХ) мембраны жидкостного электрода на сульфат-ион. В качестве электродноактивного компонента мембраны применили производное полиазоциклоалкана. Разработанный ИСЭ показал высокую селективность по отношению к гидрофильному сульфат-иону. Авторы объясняют подобное поведение образованием прочного комплекса между полиазоциклоалканом и сульфатом и увеличением диэлектрической проницаемости мембраны за счет введения ИЖ.

В большинстве последующих работ зарубежные авторы используют ИЖ либо в качестве ионогенного соединения, повышающего проводимость мембранной фазы, либо как связующее, обеспечивающее размещение электродноактивного компонента. Так, твердоконтактный ИСЭ на катионы металлов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+}) описан в работе [41], посвященной исследованию свойств мембран на основе трехблочного сополимера (полистирол–полибутадиен–полистирол), обладающего самопластифицирующими свойствами. Мембраны содержали различные катионообменники и ионофоры на целевой катион. Кроме того, в мембранную композицию вводили ИЖ гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, 2-(2-метоксиэтокси)этилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия или хлорид 1-метил-3-октилимидазолия и изучали их совместимость с сополимером. Показано, что ИСЭ с использованием токоотвода из золота обладает нернстовским откликом к катионам как в присутствии, так и в отсутствие в составе мембраны ИЖ, однако в первом случае электрод имеет малый эксплуатационный ресурс вследствие быстрого вымывания ИЖ из мембраны.

В другой работе [42] гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия использовали при изготовлении сенсора на Cd^{2+} с низким пределом обнаружения (2×10^{-9} М). Авторы описывают пастовой электрод сложного состава, состоящий из ИЖ, многослойных углеродных нанотрубок, наночастиц кремния и ионофора (бисмарк коричневый R). По мнению авторов, ИЖ в составе смеси работает не только как связующий агент, обеспечивающий механическую прочность композиции,

но и заполняет пустоты между компонентами, способствуя переносу заряда.

Как ни удивительно, но еще более низкий предел обнаружения (1×10^{-10} М) заявлен для кадмийселективного пастового электрода, полученного в результате модифицирования углеродного порошка ИЖ салицилат триоктилметиламмония в смеси с пальмовыми волокнами [43]. Модифицированную пальмовыми волокнами активированную углеродную пасту готовили вручную при смешивании углеродной пасты, содержащей пальмовые волокна, и ИЖ в процентном соотношении 60 : 40. По мнению авторов, ИЖ в данной композиции играет роль как ионофора, так и пластификатора. Полученный сенсор чувствителен к кадмию в широком диапазоне концентраций (1×10^{-9} – 1×10^{-2} М) с крутизной электродной функции, близкой к теоретическому значению [43].

В исследованиях последних лет ИЖ по-прежнему часто используют в качестве преобразователей при конструировании электродов с твердым контактом. Так, в работе польских ученых [44] описан медьселективный твердотельный электрод, где мембрана помимо ионофора на медь содержала ИЖ (изучены хлориды 1-алкил-3-метилимидазолия с различной длиной алкильной цепи) в качестве ионных добавок. Проведено сравнение свойств мембран ИСЭ, содержащих ИЖ и липофильную добавку тетракис(*n*-хлорфенил)борат калия (КТр-СІВ). Лучший отклик показал ИСЭ, содержащий хлорид 1-этил-3-метилимидазолия, однако каких-либо объяснений выявленных закономерностей в работе не приведено. Сенсор на основе ИЖ показал стабильный сигнал, низкий предел обнаружения (3.2×10^{-8} М), высокую селективность в присутствии ряда ионов щелочных, щелочноземельных, переходных металлов. Тем не менее, не совсем понятно, каким образом при наличии в мембране ИЖ с липофильным катионом в количестве 20 мас. % обеспечивается катионная чувствительность сенсора.

При разработке жидкостного Zn^{2+} -селективного электрода авторы сравнивали мембраны, содержащие дибензо-24-краун-8 в качестве нейтрального переносчика, пластификатор диоктилфталат, а также, как и в предыдущей работе, либо ИЖ додецилбензосульфат тетраоктиламмония, либо КТр-СІВ [45]. Оба ИСЭ демонстрировали близкие по значениям характеристики, однако при использовании ИЖ наблюдалась лучшая селективность. Подобное различие авторы объясняют способностью ИЖ экстрагировать ион цинка из водного раствора в мембрану, тем самым увеличивая скорость взаимодействия с нейтральным переносчиком дибензо-24-краун-8, хотя такой вывод никакими данными не подтвержден.

Авторы работы [46] исследовали ИСЭ, содержащие ИЖ триэтиламмоний-клозо-додекаборат тетрадециламмония для определения ионов $[V_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]^-$. Рассмотрены свойства двух типов мембран, в одной из которых ИЖ играла роль пластификатора ПВХ, а в другой была использована как добавка к обычной мембранной композиции на основе ПВХ, пластифицированного *o*-нонилфенилтолиловым эфиром (*o*-НФОЭ). Подобраны оптимальные составы мембран обоих типов и исследованы основные характеристики сенсоров. Показано, что электродная функция и селективность ИСЭ обоих типов к триэтиламмоний-клозо-додекаборат-аниону очень близки, хотя ИСЭ с ИЖ как макрокомпонентом-пластификатором показал несколько лучшие пределы обнаружения (4×10^{-7} М) и селективность.

В недавнем обзоре [47], посвященном рассмотрению современных материалов для изготовления мембран ИСЭ, авторы уделяют специальное внимание использованию в ионометрии ИЖ и подчеркивают, что тщательный анализ ряда исследований свидетельствует о том, что отклик ИСЭ зависит, прежде всего, от соотношения гидрофобности индивидуальных ионов, составляющих ИЖ, и иона аналита. Очевидно, что если, например, катион аналита гидрофобнее катиона ИЖ, то соответствующий ИСЭ проявляет Нернстовский отклик на этот гидрофобный катион.

Гуришетти и соавт. [48] изучили анионселективные электроды, в которых в качестве ионообменников использовали семь ИЖ с катионом тригексилтетрадецилфосфония и различными по липофильности анионами. Показано, что наклоны электродных функций исследуемых сенсоров находятся в прямой зависимости от ионообменной способности ИЖ. С понижением липофильности аниона ИЖ значение крутизны электродной функции приближается к теоретическому. При этом полная нернстовская функция получена лишь для достаточно гидрофобных аналитов. Кроме того, уменьшение содержания ИЖ в мембране также приводит к снижению гипернернстовских угловых коэффициентов электродной функции. Авторы пытались разобраться в следующем: будет ли селективность выше у электродов с мембранами, содержащими только ИЖ с некоординирующим катионом, по сравнению с мембранами, содержащими обычные ионообменники, например хлорид децилтриметиламмония, и пластифицированными *o*-НФОЭ. Результаты показали, что селективность и тех и других сенсоров подчиняется ряду Гофмейстера, однако при этом для случая с ИЖ характерен более узкий диапазон значений коэффициентов селективности ИСЭ в присутствии как липофильных, так и гидрофильных анионов. К сожалению, авторам не удалось

более четко обосновать полученные закономерности селективности. Отметим, что общее снижение селективности (“уплотнение” ионов в ряду Гофмейстера) часто наблюдается для ИСЭ с мембранами, пластифицированными ионными жидкостями [48, 49].

Ионселективные электроды на основе ИЖ — соли бутилпропаргилимидазолия с анионом диклофенака использовали для определения диклофенака в различных фармацевтических композициях [50].

В нашей научной группе ИЖ впервые использованы в качестве электродноактивных компонентов мембран ИСЭ жидкостной и твердотельной конструкций. Ионные жидкости $C_1C_4ImPF_6$, $C_1C_1C_4ImTf_2N$ и бис(трифлил)имид додецилэтилдифенилфосфония (**DEDPPTf₂N**) исследованы в качестве основных компонентов пластифицированных полимерных мембран ИСЭ с жидкостным заполнением [49]. Изучено 18 различных комбинаций ИЖ и полимеров. Показано, что многие сенсоры на основе ИЖ функционируют в широком интервале pH, обладают хорошей воспроизводимостью и малым временем отклика (менее 20 с). Мембрана на основе $C_1C_1C_4ImTf_2N$ и полиметилметакрилата показала чувствительность к катионным ПАВ. Так, в растворах хлорида цетилпиридиния получен близкий к теоретическому катионный отклик 56 ± 3 мВ/дек. Мембрана **DEDPPTf₂N**–ПВХ показала близкий к нернстовскому отклик и к катионам, и к анионам с поверхностно-активными свойствами.

Исследованы ИЖ с катионами замещенных имидазолия, пиридиния, пирролидиния и гидрофобными фторсодержащими анионами в качестве электродноактивных компонентов пластифицированных мембран ИСЭ на катионные ПАВ [51]. Предложенные ИСЭ проявляют потенциометрический отклик к катионам бензиламмония, тетрадецилтриметиламмония, цетилтриметиламмония, при этом крутизна электродной функции близка к теоретической, предел обнаружения составляет $n \times 10^{-6}$ М. Разработанный электрод на основе салицилата триоктилметиламмония на анионы проявил потенциометрический отклик к салицилат-иону в широком диапазоне концентраций. Селективность по отношению к салицилату соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера. Различные фосфониевые и имидазолиевые ИЖ успешно использованы как ионогенные добавки, улучшающие характеристики ПВХ-мембран ИСЭ на гидроксисодержащие катионы и анионы (ионофор — феноксизамещенный субфталоцианин бора) [52].

В работе [53] изучены ИЖ на основе катионов четвертичного аммония (тетраоктил-, тетрагексил- и триоктимиламмония) и аниона бис(салицилато)бората, твердые при комнатной темпе-

ратуре, как электродноактивные соединения ИСЭ для определения анионов. Проведено сравнение электрохимических характеристик жидкостного и твердотельного ИСЭ на основе данных ИЖ, которое показало, что твердотельные электроды не уступают по характеристикам электродам с пластифицированной мембраной. Для улучшения селективности твердотельного электрода на иодид-ион ИЖ бис(салицилато)борат тетраоктиламмония использовали как матрицу для активного компонента хлорида тетра-*трет*-бутилфталоцианина алюминия(III). В результате наблюдали анти-Гофмейстерскую селективность по отношению к иодиду, определению мешает только додецилсульфат-ион.

По общепринятому определению температура плавления ИЖ не превышает 100°C. Среди ИЖ можно выделить жидкие при комнатной температуре и низкоплавкие ионные материалы (НПИМ), которые плавятся при температуре чуть выше комнатной. Именно они, на наш взгляд, имеют очевидные перспективы использования в качестве электродноактивного соединения в составе ИСЭ. К достоинствам НПИМ относятся: ионная проводимость и ионообменные свойства ИЖ, возможность варьирования свойств путем подбора катиона или аниона ИЖ, легкий перевод в жидкое состояние путем плавления, возможность допировать дополнительными реагентами (при необходимости).

Твердотельные планарные электроды обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными ИСЭ с пластифицированными ПВХ-мембранами, наиболее часто используемыми в потенциометрии: миниатюрность конструкции (10 × 28 мм), малые объемы анализируемых проб (до 50 мкл), отсутствие полимерного связующего, пластификатора, летучего растворителя, простота процесса получения ИСЭ на их основе (занимает 5–10 мин). Ионная жидкость может играть роль инертной матрицы, позволяя иммобилизовать электродноактивный компонент [54]. Особый интерес при создании твердотельных ИСЭ, с нашей точки зрения, представляют ИЖ, затвердевающие при комнатной температуре. Нами впервые предложено использовать такие ИЖ для формирования твердого ионочувствительного слоя на индикаторной поверхности планарного печатного электрода после охлаждения расплава ИЖ. В результате был получен миниатюрный твердоконтактный ИСЭ. Способ прост и не требует специального оборудования.

Ионная жидкость TOALS благодаря низкой растворимости и ионной природе является привлекательным электродноактивным соединением. Мы исследовали TOALS в составе пластифицированной мембраны ИСЭ и обнаружили потенциометрический отклик на ряд нитрофенолов

и аминокислот [55]. Обладая высокой экстракционной способностью, TOALS способна образовывать с нитрофенолят-ионом (и другими анионами) электродноактивное соединение, участвующее далее в обменном процессе между фазой мембраны и водным раствором, формируя потенциометрический отклик. Данная ИЖ обладает температурой плавления чуть выше комнатной, поэтому мы изготовили твердотельный ИСЭ и изучили его электрохимические характеристики в растворе 4-нитрофенола и фенилаланина [55]. Полученные данные свидетельствуют о том, что твердотельный электрод, в отличие от жидкостного аналога, обладает теоретической крутизной функции, хорошей воспроизводимостью потенциала, малым временем отклика, уступая исследованному ранее ИСЭ только по пределу обнаружения. Однако предложенный электрод недолговечен. Эксплуатационный ресурс составляет 8–9 дней, что, возможно, связано с частичным вымыванием ИЖ с поверхности электрода.

С целью продления срока службы электрода в качестве матрицы использовали более тугоплавкую ИЖ – бромид 1,3-дигексадецилимидазолия с температурой плавления 78°C. При этом срок функционирования электрода существенно увеличился. Таким образом, показана возможность одновременного использования двух ИЖ для получения миниатюрного планарного твердотельного ИСЭ. Одна ИЖ выступает в роли инертной матрицы, в которой иммобилизована вторая ИЖ, обеспечивающая связывание аналита и формирование потенциометрического отклика [56].

Обнаружено, что твердотельный ИСЭ на основе гексафторфосфата дифенилбутилэтилфосфония (DPBEPF₆) проявляет чувствительность по отношению к анионам, в то время как отклик даже к таким гидрофобным катионам, как тетрадецилтриметиламмоний и цетилпиридиний, отсутствует [57]. По результатам скрининга потенциалопределяющих анионов установлено, что лучшим откликом твердотельный ИСЭ на основе DPBEPF₆ обладает по отношению к иодиду, однако при этом наблюдается анионная функция с крутизной составляющей $-(37 \pm 5)$ мВ/декада, что ниже теоретической величины. Для улучшения параметров функционирования сенсора использовали тетра-*трет*-бутилфталоцианина иодид кобальта(III) (Pc⁺Co^{III}I). Для создания твердотельной конструкции индикаторную поверхность печатного электрода модифицировали композицией, состоящей из DPBEPF₆ и Pc⁺Co^{III}I. В данном случае ИЖ может играть роль матрицы, обладающей слабывраженными анионообменными свойствами, а фталоцианин кобальта(III) проявлять присущие ему свойства рецептора анионов, обеспечивая специфические взаимодействия с целевым ионом, например с иодидом. Кроме то-

го, $Pc^I Co^{III}$, обладая электронной проводимостью, может обеспечить плавный переход от ионной проводимости в иончувствительном слое к электронной проводимости в токоотводе, что должно положительно сказаться на воспроизводимости измерения потенциала и электродной функции в целом.

Проведенные ранее исследования показали, что оптимальное соотношение матрица–фталоцианин составляет 4 : 1 [54]. При таком соотношении получается однородная, хорошо удерживаемая на поверхности печатного электрода смесь, а электродные характеристики значительно улучшаются. Из полученных данных можно сделать вывод, что использование металлокомплекса фталоцианина значительно улучшило характеристики данного электрода по сравнению с твердотельным электродом на основе только DPBEPF₆: расширился диапазон линейности электродной функции, улучшилась воспроизводимость потенциала, понизился предел обнаружения.

Подобное поведение можно объяснить вкладом обменных процессов $\Gamma_{\text{раствор}}^- \leftrightarrow \Gamma_{\text{рецептор}}^-$ в процесс формирования аналитического сигнала. Существуют два механизма, по которым может происходить обмен иодида между раствором и мембраной при использовании фталоцианина кобальта(III). Один из них осуществляется путем присоединения иодида как дополнительного экстралиганда с повышением координационного числа Co(III) до 6:



Второй механизм реализуется в результате обменной реакции замещения экстралиганда:



Формирование отклика возможно как по механизму нейтрального переносчика (вариант 1), так и по механизму заряженного переносчика (вариант 2) [58].

Установлено, что исследуемый электрод обладает анти-Гофмейстерской селективностью к иодиду в присутствии ряда посторонних анионов. Важно отметить, что сенсор демонстрирует высокую селективность по отношению к иодиду не только в присутствии гидрофильных анионов, таких как сульфат и хлорид, но и в присутствии гидрофобных анионов – салицилата или тиоцианата (которые обычно мешают определению иодида). Все коэффициенты селективности имеют значения ниже $n \times 10^{-3}$. Определение Γ^- возможно в присутствии 1000-кратных количеств тиоцианата, а также 10000-кратных количеств салицилата.

Для сравнения приготовлен жидкостной ИСЭ с пластифицированной мембраной из ПВХ на ос-

нове композиции DPBEPF₆– $Pc^I Co^{III}$ с соотношением компонентов 4 : 1 (по массе). Электрод с пластифицированной мембраной также демонстрирует отклик к иодиду. Однако для данного сенсора характерен наклон электродной функции ниже теоретического значения $-(40 \pm 1)$ мВ/декада и более высокий предел обнаружения. Что более важно, селективность такого ИСЭ в целом соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера. В частности, значительное влияние на определение иодида оказывают анионы салицилата, тиоцианата и додецилсульфата. Очевидно, что введение DPBEPF₆ и $Pc^I Co^{III}$ в композицию пластифицированной матрицы ИСЭ не обеспечивает проявления специфических взаимодействий между целевым анионом и фталоцианатом, так как определяющую роль в данном случае играет присутствие пластификатора. Наличие в пластифицированной мембране ИЖ, обладающей анионообменными свойствами, а также пластификатора, который, как известно, может вступать в различные взаимодействия с целевым ионом, определяет селективность электрода, соответствующую ряду липофильности анионов Гофмейстера. В случае твердотельного электрода наблюдается противоположная картина. В составе твердотельной мембраны четко проявляется роль фталоцианина, определяющего селективность. Твердотельный ИСЭ по всем характеристикам превосходит электрод с пластифицированной мембраной.

Интересно, что недавно зарубежные исследователи предложили [59] другой иодидселективный твердотельный электрод на основе ИЖ, в котором использовали нестандартный материал – полимерный лаурилметакрилат с привитыми группами, содержащими катионный триазол в сочетании с иодидом как противоионом. Строго говоря, полученный материал – ионообменный полимер, который не является ИЖ, пусть даже затвердевшей. Получен сенсор с хорошими характеристиками: наклон электродной функции –56.1 мВ/декада, предел обнаружения 6.3×10^{-8} М. Не так уж высока, однако, селективность. Так, логарифм потенциометрического коэффициента селективности для бромидов составляет –2.3, для нитрата равен –3.6, что заметно хуже, чем для описанного выше ИСЭ на основе DPBEPF₆ и $Pc^I Co^{III}$ [57]. Селективность в присутствии хлорида, хотя и хорошая, но не лучше, чем для ИСЭ [57], вопреки утверждению авторов о том, что “электрод демонстрирует лучшую селективность в паре иодид/хлорид, чем любой ранее описанный ИСЭ на основе ионофоров”. С электродом, описанным в работе [57], сравнения не проводили.

Мы синтезировали и исследовали пять ИЖ с катионом 1,3-дигексадецилимидазолия и такими неорганическими анионами, как нитрат, хлорид,

бромид, иодид и тиоцианат (ранее они не были описаны). Природа ИЖ предполагает наличие анионного потенциометрического отклика. Температура плавления ИЖ лежит в интервале от 57 до 78°C, что открывает дополнительные возможности конструирования твердотельных электродов. Полученные на их основе планарные электроды проявляют отклик к соответствующим целевым анионам и отличаются замечательными эксплуатационными характеристиками и высокой селективностью [60, 61].

Данные по селективности электродов заслуживают особого внимания. Полученный ряд селективности в целом не соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера. Такие гидрофобные анионы, как бензоат, додецилсульфат, лауроилсаркозинат, тетрафторборат и др. не оказывают существенного влияния на чувствительность электрода к целевому неорганическому иону, например бромиду [60]. Подобная закономерность может быть объяснена тем, что влияние посторонних анионов обусловлено не их липофильностью, а размерами иона. Мы предположили, что полученная твердая мембрана обладает свойствами кристаллической матрицы. Наибольшее мешающее действие создают тиоцианат и иодид вследствие близости ионного радиуса данных ионов к размеру бромид-иона. Ионный радиус анионов фторида и хлорида меньше, чем у бромида, они практически не мешают определению. Высказанное предположение подтверждено существенными различиями в селективности между твердотельным датчиком и электродом с пластифицированной мембраной, содержащей ту же ИЖ. Гидрофобные органические анионы, как например додецилсульфат, не могут попасть в твердую мембрану из-за большого размера иона и не мешают определению бромида, однако сильно влияют на отклик электрода с пластифицированной мембраной, в которой ИЖ функционирует как классический ионообменник. При этом разработанный датчик имеет очевидные преимущества перед известными ИСЭ на бромид с кристаллической мембраной на основе бромида серебра или смеси бромида и сульфида серебра. Прежде всего, это связано с селективностью к бромиду в присутствии серосодержащих анионов – сульфида, сульфита, тиоцианата, наличие которых в исследуемом растворе ограничивает использование любого известного электрода с кристаллической мембраной. Твердотельный электрод превосходит свой аналог с пластифицированной мембраной как по селективности определения, так и по воспроизводимости потенциометрического отклика. Обнаруженные различия в свойствах мембран непосредственно связаны с механизмами формирования потенциометрического отклика. Так, в составе пластифицированной мембраны бромидная ИЖ функционирует как классиче-

ский ионообменник со всеми характерными для данного случая проявлениями свойств. В твердом же состоянии в составе твердотельного электрода ИЖ проявляет свойства кристаллической мембраны [60]. Рентгенофазовое исследование этой ИЖ, как и ее аналогов [61], демонстрирует несколько заметных пиков, что свидетельствует о наличии кристаллической структуры.

Показано, что использование графена в качестве медиатора между токоотводом и ионочувствительной мембраной значительно улучшает электрохимические характеристики ИСЭ: расширяется диапазон линейности электродной функции, на порядок снижается предел обнаружения и повышается воспроизводимость аналитического сигнала [62]. В данной работе в качестве сравнительно дешевой и доступной альтернативы собственному графену использовали восстановленный оксид графена; этот материал широко применяют в электрохимических сенсорах, правда, не потенциометрических [16, 19, 63–65].

Иранские исследователи [66] применили ИЖ бис(трифлил)имид 1,1-бутилметилпирролидиния в качестве “электропроводного связующего” в твердотельном ИСЭ на цинк, содержащем селективный ионофор N,N'-о-фениленбис(салицилденимин), в составе композиции графит/наночастицы графена/наночастицы серебра.

Авторы работы [67] использовали тетракис(4-хлорфенил)борат тетрадодециламмония с температурой плавления 79°C в смеси с наноматериалами – графеном либо углеродными нанотрубками – для получения внутреннего промежуточного слоя между поверхностью токоотвода из стеклоуглерода и пластифицированной ПВХ-мембраной, содержащей ионофор. Описаны медь- и свинецселективные твердоконтактные электроды, обладающие чрезвычайно низкими пределами обнаружения ($\sim n \times 10^{-9}$ М) и сверхвысокой селективностью. Использование композиции из графена/углеродных нанотрубок и ИЖ, обладающей высокой гидрофобностью и хорошей адгезией к стеклоуглеродной поверхности токоотвода, позволило устранить образование пленки воды между мембраной и твердым контактом и обеспечило хорошую воспроизводимость и продолжительный эксплуатационный ресурс сенсора. Вызывают, однако, вопросы электрохимические характеристики датчиков: нернстовский диапазон (1×10^{-10} – 1×10^{-4} М), захватывающий область наномолярных концентраций, где нижняя граница определяемых содержаний ниже заявленного авторами предела обнаружения, а также удивительно низкие значения потенциометрических коэффициентов селективности (10^{-14} – 10^{-9}), характерные для стеклянного рН-чувствительного электрода, но не для пластифицированной мембраны с ионофором.

* * *

Таким образом, из частей 1 и 2 обзора литературы по ионным жидкостям можно сделать следующие выводы. Ионные жидкости из экзотических, дорогих и малодоступных соединений превратились в относительно распространенный инструмент аналитиков — правда, пока скорее аналитиков-исследователей, чем практиков. Ситуация, однако, постоянно улучшается — в значительной степени благодаря растущему признанию микроэкстракции, подхода, который не требует значительных количеств растворителя (экстрагента) и тем самым снижает остроту проблемы доступности и высокой стоимости. Дополнительно упрощает использование ИЖ переход к экстракции с образованием растворителя *in situ*, без предварительного синтеза. Достаточно оказывается иметь исходные компоненты ИЖ. Приближается к этому направлению использование двухфазных водных систем на основе ИЖ; исходно водорастворимые или даже твердые органические соли отделяются от водного раствора (обычно в присутствии высаливателей). Методически эта техника очень близка к экстракции с высаливателями в гидрофильные органические растворители или в водные растворы полимеров и имеет все шансы стать популярной. Все шире применяются ионные жидкости в электрохимическом анализе. Здесь, по-видимому, наиболее перспективно использование не столько ИЖ самих по себе, сколько более сложных, “продвинутых” материалов на их основе — гелей, композитов, различных вариантов “soft matter”, особенно включающих наночастицы и ансамбли наноразмерных агрегатов материи. Ионные жидкости чаще оказываются своего рода связующим, жидким или квазижидким компонентом сложных сенсорных материалов.

Авторы выражают благодарность Д.В. Ильину за помощь в работе с литературой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шведене Н.В., Чернышёв Д.В., Плетнев И.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 2. С. 80.
2. Nassi A., Ebelle C.T., Njanja E., Ngameni E. Thin-Film voltammetry of a lutetium bisphthalocyanine at ionic liquid|water interface // Electroanalysis. 2011. V. 23. № 2. P. 424.
3. Fukushima T., Kosaka A., Ishimura Y., Yamamoto T., Takigawa T., Ishii N., Aida T. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes // Science. 2003. V. 300. № 5628. P. 2072.
4. Liu T., Zhu X., Cui L., Ju P., Qu X., Ai S. Simultaneous determination of adenine and guanine utilizing PbO₂-carbon nanotubes-ionic liquid composite film modified glassy carbon electrode // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 651. № 2. P. 216.
5. Beitollahi H., Tajik S., Jahani S. Electrocatalytic determination of hydrazine and phenol using a carbon paste electrode modified with ionic liquids and magnetic core-shell Fe₃O₄@SiO₂/MWCNT nanocomposite // Electroanalysis. 2016. V. 28. № 5. P. 1093.
6. Шпигун Л.К., Исаева Н.А., Андрияхина Е.Ю., Камилова П.М. Вольтамперометрические сенсоры на основе гель-композитов, содержащих углеродные нанотрубки и ионную жидкость // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 8. С. 846. (Shpigun L.K., Isaeva N.A., Andryukhina E.Yu., Kamilova P.M. Voltammetric sensors based on gel composites containing carbon nanotubes and an ionic liquid // J. Analyt. Chem. 2016. V. 71. № 8. P. 814.)
7. Joshi A., Chavan S.N., Mandal D., Nagaiah T.C. Ionic liquid and nitrogen doped carbon nanotubes composite material for sensitive and selective detection of dopamine // Electroanalysis. 2016. V. 28. № 10. P. 2373.
8. Liu Y., Shi L., Wang M., Li Z., Liu H., Li J. A novel room temperature ionic liquid sol-gel matrix for amperometric biosensor application // Green Chem. 2005. V. 7. № 9. P. 655.
9. Jia F., Shan C., Li F., Niu L. Carbon nanotube/gold nanoparticles/polyethylenimine-functionalized ionic liquid thin film composites for glucose biosensing // Biosens. Bioelectron. 2008. V. 24. № 4. P. 945.
10. Chernyshov D.V., Shvedene N.V., Antipova E.R., Pletnev I.V. Ionic liquid-based miniature electrochemical sensors for the voltammetric determination of catecholamines // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 621. № 2. P. 178.
11. Ngo H.L., LeCompte K., Hargens L., McEwen A.B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids // Thermochim. Acta. 2000. V. 357-358. P. 97.
12. Wang Z., Lin P., Baker G.A., Stetter J., Zeng X. Ionic liquids as electrolytes for the development of a robust amperometric oxygen sensor // Anal. Chem. 2011. V. 83. № 18. P. 7066.
13. Rogers E.I., O'Mahony A.M., Aldous L., Compton R.G. Amperometric gas detection using room temperature ionic liquid solvents // ECS Trans. 2010. V. 33. № 7. P. 473.
14. Gebicki J., Kloskowski A., Chrzanowski W., Stepnowski P., Namiesnik J. Application of ionic liquids in amperometric gas sensors // Crit. Rev. Anal. Chem. 2016. V. 46. № 2. P. 122.
15. Wang J. Nanomaterial-based electrochemical biosensors // Analyst. 2005. V. 130. № 4. P. 421.
16. Xu J., Wang Y., Hu S. Nanocomposites of graphene and graphene oxides: Synthesis, molecular functionalization and application in electrochemical sensors and biosensors. A review // Microchim. Acta. 2017. V. 184. № 1. P. 1.
17. Chaiyo S., Mehmeti E., Žagar K., Siangproh W., Chailapakul O., Kalcher K. Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using a Nafion/ionic liquid/graphene composite mod-

- ified screen-printed carbon electrode // *Anal. Chim. Acta.* 2016. V. 918. P. 26.
18. *Bagheri H., Afkhami A., Khoshsafar H., Rezaei M., Sabounchei S.J., Sarlakifar M.* Simultaneous electrochemical sensing of thallium, lead and mercury using a novel ionic liquid/graphene modified electrode // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 870. P. 56.
 19. *Zhou N., Li J., Chen H., Liao C., Chen L.* A functional graphene oxide-ionic liquid composites—gold nanoparticle sensing platform for ultrasensitive electrochemical detection of Hg^{2+} // *Analyst.* 2013. V. 138. № 4. P. 1091.
 20. *Wang Z., Wang H., Zhang Z., Liu G.* Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic liquid composite modified screen-printed electrode // *Sens. Actuators B.* 2014. V. 199. P. 7.
 21. *Salimi A., Kurd M., Teymourian H., Hallaj R.* Highly sensitive electrocatalytic detection of nitrite based on SiC nanoparticles/amine terminated ionic liquid modified glassy carbon electrode integrated with flow injection analysis // *Sens. Actuators B.* 2014. V. 205. P. 136.
 22. *Li Y., Wang H., Liu X., Guo L., Ji X., Wang L., Tian D., Yang X.* Nonenzymatic nitrite sensor based on a titanium dioxide nanoparticles/ionic liquid composite electrode // *J. Electroanal. Chem.* 2014. V. 719. P. 35.
 23. *Yu C.-L., Lo N.-C., Cheng H., Tsuda T., Sakamoto T., Chen Y.-H., Kuwabata S., Chen P.-Y.* An ionic liquid- Fe_3O_4 nanoparticles-graphite composite electrode used for nonenzymatic electrochemical determination of hydrogen peroxide // *J. Electroanal. Chem.* 2014. V. 729. P. 109.
 24. *Safavi A., Ahmadi R., Mahyari F.A., Tohidi M.* Electrocatalytic oxidation of thiourea on graphene nanosheets—Ag nanoparticles hybrid ionic liquid electrode // *Sens. Actuators B.* 2015. V. 207. Part A. P. 668.
 25. *Rezaei B., Khosropour H., Ensafi A.A.* A modified electrode using carboxylated multiwalled carbon nanotubes and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid for a simultaneous hazardous textile dye sensor // *Anal. Methods.* 2017. V. 9. № 2. P. 267.
 26. *Zheng Y., Liu Z., Jing Y., Li J., Zhan H.* An acetylcholinesterase biosensor based on ionic liquid functionalized graphene—gelatin-modified electrode for sensitive detection of pesticides // *Sens. Actuators B.* 2015. V. 210. P. 389.
 27. *Zheng Y., Liu Z., Zhan H., Li J., Zhang C.* Studies on electrochemical organophosphate pesticide (OP) biosensor design based on ionic liquid functionalized graphene and a Co_3O_4 nanoparticle modified electrode // *Anal. Methods.* 2016. V. 8. № 26. P. 5288.
 28. *Ma H., Wang L., Guo Y.* Ionic liquid—graphene hybrid nanosheets-based electrochemical sensor for sensitive detection of methyl parathion. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2016. V. 96. № 2. P. 161.
 29. *Jang J., Kim D.-H., Lee W.-Y.* Electrochemical determination of bisphenol A by single-walled carbon nanotube composite glassy carbon electrode // *Anal. Lett.* 2016. V. 49. № 13. P. 2018.
 30. *Wang C.-H., Wu C.-H., Wu J.-W., Lee M.-T., Chang J.-K., Ger M.-D., Sun C.-L.* The effects of ionic liquid on the electrochemical sensing performance of graphene- and carbon nanotube-based electrodes // *Analyst.* 2012. V. 138. № 2. P. 576.
 31. *Sun W., Wang Y., Zhang Y., Ju X., Li G., Sun Z.* Poly(methylene blue) functionalized graphene modified carbon ionic liquid electrode for the electrochemical detection of dopamine // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 751. P. 59.
 32. *Wang C., Xu P., Zhuo K.* Ionic liquid functionalized graphene-based electrochemical biosensor for simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid // *Electroanalysis.* 2014. V. 26. № 1. P. 191.
 33. *Zhuang X., Wang H., He T., Chen L.* Enhanced voltammetric determination of dopamine using a glassy carbon electrode modified with ionic liquid-functionalized graphene and carbon dots // *Microchim. Acta.* 2016. V. 183. № 12. P. 3177.
 34. *Wang Y., Han M., Ye X., Wu K., Wu T., Li C.* Voltammetric myoglobin sensor based on a glassy carbon electrode modified with a composite film consisting of carbon nanotubes and a molecularly imprinted polymerized ionic liquid // *Microchim. Acta.* 2017. V. 184. № 1. P. 195.
 35. *Roushani M., Valipour A.* Voltammetric immunosensor for human chorionic gonadotropin using a glassy carbon electrode modified with silver nanoparticles and a nanocomposite composed of graphene, chitosan and ionic liquid, and using riboflavin as a redox probe // *Microchim. Acta.* 2016. V. 183. № 2. P. 845.
 36. *Yang G., Zhao F., Zeng B.* Facile fabrication of a novel anisotropic gold nanoparticle—chitosan—ionic liquid/graphene modified electrode for the determination of theophylline and caffeine // *Talanta.* 2014. V. 127. P. 116.
 37. *Руан Ч., Сун Ж., Лу Ш., Лу Л., Лоу Ж., Сун В.* Электрохимическое поведение и определение аденозин-5-дифосфата на углеродном электроде, модифицированном ионной жидкостью // *Электрохимия.* 2014. Т. 5. С. 144.
 38. *Sun W., Dong L., Lu Y., Deng Y., Yu J., Sun X., Zhu Q.* Electrochemical detection of rutin on nitrogen-doped graphene modified carbon ionic liquid electrode // *Sens. Actuators B.* 2014. V. 199. P. 36.
 39. *Peng J., Hou C., Hu X.* Determination of metronidazole in pharmaceutical dosage forms based on reduction at graphene and ionic liquid composite film modified electrode // *Sens. Actuators B.* 2012. V. 169. P. 81.
 40. *Coll C., Labrador R.H., Mañez R.M., Soto J., Sancenón F., Seguí M.-J., Sanchez E.* Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate

- in PVC membrane ion-selective electrodes // Chem. Commun. 2005. № 24. P. 3033.
41. Xie L., Qin Y., Chen H.-Y. Preparation of solid contact potentiometric sensors with self-plasticizing triblock polymer and ionic liquid-polymer composites // Sens. Actuators B. 2013. V. 186. P. 321.
 42. Afkhami A., Bagheri H., Shirzadmehr A., Khoshsafar H., Hashemi P. A potentiometric sensor for Cd²⁺ based on carbon nanotube paste electrode constructed from room temperature ionic liquid, ionophore and silica nanoparticles // Electroanalysis. 2012. V. 24. № 11. P. 2176.
 43. Ismaiel A.A., Aroua M.K., Yusoff R. Cadmium(II)-selective electrode based on palm shell activated carbon modified with task-specific ionic liquid: Kinetics and analytical applications // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2014. V. 11. № 4. P. 1115.
 44. Wardak C., Lenik J. Application of ionic liquid to the construction of Cu(II) ion-selective electrode with solid contact // Sens. Actuators B. 2013. V. 189. P. 52.
 45. Al-Asousi M.F., Shoukry A.F., Bu-Olayan A.H. Halogen-free ionic liquid as an additive in zinc(II)-selective electrode: Surface analyses as correlated to the membrane activity // Talanta. 2012. V. 94. P. 184.
 46. Копытин А.В., Жижин К.Ю., Урусов Ю.И., Мустяца В.Н., Кокунов Ю.В., Кузнецов Н.Т. Потенциометрические сенсоры с мембраной на основе ионной жидкости триэтиламмоний-клозо-додекабората // Журн. аналит. химии. 2012. V. 67. P. 203. (Kopytin A.V., Zhizhin K. Yu., Urusov Yu.I., Mustyatsa V.N., Kokunov Yu V., Kuznetsov N.T. Potentiometric sensors with membranes based on ionic liquid tetradecylammonium triethylammonio-closo-dodecaborate // J. Analyt. Chem. 2012. V. 67. № 2. P. 168.)
 47. Печенкина И.А., Михельсон К.Н. Материалы мембран ИСЭ на основе ионофоров: проблемы и достижения // Электрохимия. 2015. V. 5. № 2. P. 115. (Pechenkina I.A., Mikhelson K.N. Materials for the ionophore-based membranes for ion-selective electrodes: Problems and achievements // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. № 2. P. 93.)
 48. Gourishetty R., Crabtree A., Sanderson W., Johnson R. Anion-selective electrodes based on ionic liquid membranes: Effect of ionic liquid anion on observed response // Anal. Bioanal. Chem. 2011. V. 400. № 9. P. 3025.
 49. Shvedene N.V., Chernyshov D.V., Khrenova M.G., Formanovsky A.A., Baulin V.E., Pletnev I.V. Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes // Electroanalysis. 2006. V. 18. № 13–14. P. 1416.
 50. Brennan E., Futvoie P., Cassidy J., Schazmann B. An ionic liquid-based sensor for diclofenac determination in water // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2017. V. 97. № 6. P. 588.
 51. Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Громова Ю.П., Немилова М.Ю., Плетнев И.В. Гидрофобные ионные жидкости в пластифицированных мембранах ион-селективных электродов // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 8. С. 880. (Shvedene N.V., Chernyshov D.V., Gromova Yu.P., Nemilova M. Yu., Pletnev I.V. Hydrophobic ionic liquids in plasticized membranes of ion-selective electrodes // J. Analyt. Chem. 2010. V. 65. № 8. P. 861.)
 52. Шведене Н.В., Откидач К.Н., Ондар Е.Э., Осипова М.М., Дубинина Т.В., Томилова Л.Г., Плетнев И.В. Феноксизамещенный субфталоцианин бора как электродноактивный компонент ионселективных электродов // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 1. С. 78. (Shvedene N.V., Otkidach K.N., Ondar E.E., Osipova M.M., Dubinina T.V., Tomilova L.G., Pletnev I.V. Phenoxy-Substituted boron subphthalocyanine as a ionophore of ion-selective electrodes // J. Analyt. Chem. 2010. V. 72. № 1. P. 95.)
 53. Chernyshov D.V., Egorov V.M., Shvedene N.V., Pletnev I.V. Low-melting ionic solids: Versatile materials for ion-sensing devices // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. № 9. P. 2055.
 54. Shvedene N.V., Avramenko O.A., Baulin V.E., G. Tomilova L., Pletnev I.V. Iodide-selective screen-printed electrodes based on low-melting ionic solids and metallated phthalocyanine // Electroanalysis. 2011. V. 23. № 5. P. 1067.
 55. Шведене Н.В., Краснов С.А., Немилова М.Ю., Григорьева А.В., Сотнезова К.М., Плетнев И.В. Ионные жидкости с анионом N-лауроилсаркозината в мембранах ионселективного электрода // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 929. (Shvedene N.V., Krasnov S.A., Nemilova M. Yu., Grigor'eva A.V., Sotnesova K.M., Pletnev I.V. Ionic liquids with an anion of N-lauroylsarcosinate in membranes of ISEs // J. Analyt. Chem. 2012. V. 67. № 10. P. 834.)
 56. Шведене Н.В., Ржевская А.В., Плетнев И.В. Твердотельные ионселективные электроды на основе твердой при комнатной температуре ионной жидкости для определения аминокислот // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2016. Т. 57. № 1. С. 18. (Shvedene N.V., Rzhavskaia A.V., Pletnev I.V. Solid-state ion-selective electrodes based on ionic liquid solid at room temperature for detecting amino acids // Mosc. Univ. Chem. Bull. Ser. 2. Chim. 2016. V. 71. № 1. P. 76.)
 57. Shvedene N.V., Rzhavskaia A.V., Pletnev I.V. Ionic liquids based on quaternary phosphonium cation as active components of solid-state iodide selective electrode // Talanta. 2012. V. 102. P. 123.
 58. Fu Y., Wu T., Li B., Sun C. Fabrication of a covalently attached multilayer film electrode containing cobalt phthalocyanine and its application as a potentiometric sensor of iodide ion // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 455. № 1. P. 61.
 59. Mendecki L., Chen X., Callan N., Thompson D.F., Schazmann B., Granados-Focil S., Radu A. Simple, robust, and plasticizer-free iodide-selective sensor based on copolymerized triazole-based ionic liquid // Anal. Chem. 2016. V. 88. № 8. P. 4311.

60. *Rzhevskaja A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V.* Solidified ionic liquid as crystalline sensing element of the bromide selective electrode // *Sens. Actuators B.* 2014. V. 193. P. 563.
61. *Rzhevskaja A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V.* Anion-selective electrodes based on solidified 1,3-dihexadecylimidazolium ionic liquids with halide and pseudo-halide anions // *J. Electroanal. Chem.* 2016. V. 783. P. 274.
62. *Шведене Н.В., Ржевская А.В., Анучин Н.М., Капитанова О.О., Баранов А.Н., Плетнев И.В.* Восстановленный оксид графена в конструкции твердотельного бромид-селективного электрода // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 3. С. 330. (*Shvedene N.V., Rzhevskaja A.V., Anuchin N.M., Kapitanova O.O., Baranov A.N., Pletnev I.V.* Reduced graphene oxide in the construction of solid-state bromide-selective electrode // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. № 3. P. 378.)
63. *Govindhan M., Chen A.* Enhanced electrochemical sensing of nitric oxide using a nanocomposite consisting of platinum-tungsten nanoparticles, reduced graphene oxide and an ionic liquid // *Microchim. Acta.* 2016. V. 183. № 11. P. 2879.
64. *Sookhakian M., Zalnezhad E., Alias Y.* Layer-by-layer electrodeposited nanowall-like palladium-reduced graphene oxide film as a highly-sensitive electrochemical non-enzymatic sensor // *Sens. Actuators B.* 2017. V. 241. P. 1.
65. *Wong A., Silva T.A., Vicentini F.C., Fatibello-Filho O.* Electrochemical sensor based on graphene oxide and ionic liquid for ofloxacin determination at nanomolar levels // *Talanta.* 2016. V. 161. P. 333.
66. *Shirzadmehr A., Rezaei M., Bagheri H., Khoshsafar H.* Novel potentiometric sensor for the trace-level determination of Zn^{2+} based on a new nanographene/ion imprinted polymer composite // *Int. J. Environm. Anal. Chem.* 2016. V. 96. № 10. P. 929.
67. *Liang R., Yin T., Qin W.* A simple approach for fabricating solid-contact ion-selective electrodes using nanomaterials as transducers // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 853. P. 291.