

ХАЧАТРЯН КРИСТИНЕ СУРЕНОВНА

**ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.02. – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Москва
2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Плетнев Игорь Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Петров Сергей Иосифович
кандидат химических наук, доцент
Лебедева Ольга Константиновна

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского РАН

Защита состоится 10 мая 2006 г. на заседании диссертационного совета
Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном
университете им. М.В. Ломоносова по адресу:
119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан 6 апреля 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

2006 А
И 50

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Широко используемые в химическом анализе и технологии несмешивающиеся с водой растворители обладают многими недостатками и часто не отвечают современным экологическим требованиям. "Зеленая" химия предъявляет к органическим растворителям более жесткие требования негорючесть и нетоксичность, низкая воспламеняемость и летучесть, безвредность для окружающей среды. Замена традиционных растворителей – важнейшая практическая задача, требующая фундаментального научного поиска.

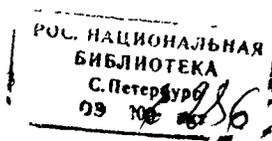
Решение могут дать ионные жидкости (ИЖ) – расплавы солей, жидкие при комнатной температуре. Они негорючи, обладают пренебрежимо малым давлением паров и сравнительно доступны; подбор катиона и аниона позволяет регулировать их свойства в широких пределах. Уникальное сочетание гидрофобности и ионного характера, термическая устойчивость и высокая электропроводность ИЖ открывают широкие перспективы. Интерес к этому новому и перспективному классу растворителей за последнее десятилетие стал расти ускоряющимися темпами. Однако до недавнего времени исследования ИЖ велись, в основном, в области органической химии, катализа и электрохимии. Примеры применения их в анализе, в том числе в методах разделения и концентрирования пока немногочисленны. В связи с этим весьма актуально расширение области применения этих растворителей в аналитических приложениях.

Наиболее перспективная, на наш взгляд, область исследования – жидкостная экстракция. Высокая сольватирующая способность и гидрофобность делает ИЖ эффективными растворителями для экстракции органических соединений, потенциально способными заменить традиционные, не смешивающиеся с водой, молекулярные растворители. Изучение экстракции органических соединений различных классов даст возможность оценить место ионных жидкостей в ряду других растворителей.

Особенно интересно применение ИЖ в электрохимии в качестве электропроводящей среды для вольтамперометрии органических соединений. Широкое электрохимическое "окно" и высокая проводимость ИЖ делает их привлекательными для гибридного экстракционно-вольтамперометрического определения органических соединений непосредственно в фазе электропроводящего экстракта – ионной жидкости.

Представляют интерес сорбционные методы концентрирования и промежуточный между экстракцией и сорбцией вариант – использование экстрагентов, закрепленных на твердых носителях. Использование ионных жидкостей, иммобилизованных на твердых носителях, позволяет концентрировать и определять органические соединения в статическом режиме и в проточной системе при относительно больших объемах водной фазы.

Еще один вариант, в котором уникальные свойства ионных жидкостей (ионный характер, нелетучесть, высокая электропроводность и экстрагирующая способность) должны приводить к значительному аналитическому эффекту – это применение их в процессах, проводимых под действием микроволнового излучения.



Цели и задачи исследования Целью данной работы было изучение возможности применения растворителей нового класса, ионных жидкостей, в различных аналитических приложениях, в частности – в экстракции и родственных методах концентрирования и определения органических соединений. В работе использовали достаточно доступные гидрофобные ИЖ на основе катионов ди- и триалкилимидазолия.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие конкретные задачи:

- систематически исследовать экстракцию органических соединений разных классов в ионные жидкости; изучить влияние различных факторов (рН водной фазы, время контакта фаз, концентрация экстрагируемого соединения, соотношения объемов водной и органической фаз); сравнить различные ионные жидкости по экстрагирующей способности;
- оценить место ионных жидкостей среди других, традиционно используемых в экстракции, растворителей; изучить возможные физико-химические процессы, обуславливающие преимущественное извлечение тех или иных соединений в ИЖ, исследовать возможные механизмы экстракции нейтральных и/или ионных форм органических соединений в ИЖ;
- изучить протекающее в среде ионных жидкостей вольтамперометрическое окисление / восстановление органических соединений; показать возможность применения по отношению к ним экстракционно-вольтамперометрического метода определения,
- исследовать иммобилизацию ионных жидкостей на различных твердых носителях; применить иммобилизованные ионные жидкости для сорбционного концентрирования органических соединений в статическом и динамическом режимах;
- исследовать возможность применения ионных жидкостей для пробоподготовки в микроволновом поле (жидкостная экстракция и выщелачивание).

Научная новизна. Изучена экстракция органических соединений различных классов (фенолов, алифатических и ароматических аминов, катехоламинов, дикетонов, кислот, ряда аналитических реагентов) из воды в ионные жидкости на основе катионов ди- и триалкилимидазолия. Обсуждены возможные причины эффективной экстракции нейтральных соединений. Специфика ионных жидкостей проявляется в их способности к ионообменной экстракции. Предложены механизмы катионного и анионного обмена с компонентами ионной жидкости для описания извлечения ионных форм. Проведено сравнение ионных жидкостей с обычными растворителями по экстрагирующей способности и полярности, определено место ионных жидкостей среди других растворителей для экстракции.

Показана возможность экстракционно-вольтамперометрического анализа (фенолов, катехоламинов) с использованием ионных жидкостей

Изучена иммобилизация ИЖ на различных твердых носителях. Показано, что лучше всего из изученных сорбентов ИЖ удерживаются на пенополиуретане. Показана принципиальная применимость иммобилизованных ионных жидкостей для концентрирования органических соединений.

Исследовано поведение ионных жидкостей под действием микроволнового излучения. Подтверждены очевидные аналитические перспективы комбинации ИЖ - микроволновая пробоподготовка для извлечения веществ из водных растворов и твердых образцов.

Практическая значимость работы заключается в накоплении и систематизации информации о применении нового класса растворителей – ионных жидкостей, в различных приложениях, в частности, в методах концентрирования и определения органических соединений.

Показано, что применение ионных жидкостей в экстракции позволяет добиться эффективного извлечения ряда гидрофильных соединений (фенолы, ароматические амины, катехоламины и др.). Определены оптимальные условия экстракции различных соединений.

Предложен экстракционно-вольтамперометрический метод определения органических соединений непосредственно в среде электропроводящего экстракта; при этом исключаются погрешности, связанные с возможной стадией реэкстракции или разбавления фоновым электролитом.

Установлено, что иммобилизация ионных жидкостей на твердых носителях позволяет уменьшить расход ионных жидкостей, а также дает возможность концентрирования органических соединений из относительно больших объемов водной фазы.

Показано, что ионные жидкости можно использовать для извлечения полициклического ароматического углеводорода – пирена из загрязненной почвы под действием микроволнового излучения с последующим флуоресцентным определением в фазе ИЖ. Ионные жидкости также применимы в качестве полярных, быстро нагреваемых соразтворителей в процессах, проводимых в микроволновом поле.

Положения, выносимые на защиту.

- Результаты изучения экстракции органических соединений различных классов (фенолы, алифатические и ароматические амины, катехоламины, diketоны, кислоты, некоторые аналитические реагенты) в ионные жидкости на основе замещенного катиона имидазолия.
- Данные о применении ионных жидкостей в экстракционно-вольтамперометрическом методе анализа для определения фенолов и катехоламинов.
- Результаты применения иммобилизованных на твердых носителях ионных жидкостей для извлечения фенолов и катехоламинов в статическом и динамическом режимах.
- Подход к применению ионных жидкостей в методах жидкостной и твердофазной экстракции для пробоподготовки в микроволновом поле.

Апробация работы, публикации. Основные результаты диссертации доложены на Международных симпозиумах “Разделение и концентрирование в аналитической химии” (Краснодар, 2002, 2005), IV Всероссийской конференции молодых ученых “Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Саратов, 2003), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов - 2003” (Москва, 2003), Международном форуме “Аналитика и аналитики” (Воронеж, 2003), 2nd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (Турция, 2003), VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием “ЭМА-2004”. (Уфа, 2004), XIII Российской конференции по экстракции (Москва, 2004), 1st International Congress on Ionic Liquids (Австрия, 2005), III международной конференции «Экстракция органических соединений» ЭОС 2005 (Воронеж, 2005), International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (США, 2005). По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 17 тезисов докладов на Международных и Российских конференциях и симпозиумах.

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 5 глав экспериментальной части, общих выводов, списка цитируемой литературы.

Во введении обосновывается актуальность темы и цель работы, ее новизна и практическая значимость. Первая глава является литературным обзором, посвященным свойствам и применению нового класса растворителей – ионных жидкостей. Во второй главе описаны реагенты, аппаратура и техника эксперимента

Третья глава посвящена изучению экстракции органических соединений в ионные жидкости; обсуждению возможных механизмов экстракции нейтральных и ионных соединений в ИЖ; сравнению наиболее распространенной ионной жидкости – гексафторфосфата бутилметилимидазолия, с органическими растворителями и с другими ионными жидкостями на основе замещенного имидазолия В четвертой главе описано вольтамперометрическое определение органических соединений в ИЖ; приведены электрохимические “окна” ионных жидкостей; показана возможность экстракционно-вольтамперометрического анализа фенолов и катехоламинов в ИЖ Пятая глава посвящена иммобилизации ионных жидкостей на твердых носителях и дальнейшему использованию иммобилизованных ионных жидкостей для извлечения органических соединений. В шестой главе показана возможность применения ионных жидкостей в процессах, проводимых под действием микроволнового излучения.

Материал диссертации изложен на 173 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка и 23 таблицы, в списке цитируемой литературы 215 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исходные вещества, аппаратура и техника эксперимента

Объектами исследования служили фенол и его производные – 4-пиртрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,6-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота), 4-хлорфенол, 1-нафтол, 2-нафтол; двухатомные фенолы пирокатехин и резорцин, амины – этиламин, бензиламин, додециламин, гексадециламин, гистамин, анилин, 1-нафтиламин, о-толуидин; салициловая кислота; органические реагенты – 8-оксихинолин, α -нитрозо- β -нафтол, диметилглиоксим, ацетилацетон, бензоилацетон; катехоламины – добутамин, адреналин, дофамин; полициклический ароматический углеводород – пирен

Ионные жидкости гексафторфосфаты 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF_6) и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (BM_2ImPF_6), бис(трифторметилсульфонил)имиды (или бис(трифлил)имиды) 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImTf_2N) и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия ($\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$), хлориды 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImCl) и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (BM_2ImCl), синтезированы д.х.н. Л.А. Формановским с сотр. (Институт биоорганической химии имени М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН)

Измерение pH водных растворов проводили на pH-метре Laboratory Digital pH Meter OP-211/1 (Radelkis, Budapest) со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 и на pH-метре pH-410 (Аквилон, Россия) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10601/7.

Спектрофотометрические измерения осуществляли на спектрофотометре UV-2201 UV-Vis Recording Spectrophotometer (кварцевые кюветы $l=1\text{ см}$), (Shimadzu, Япония).

Вольтамперометрические измерения проводили на полярографе Polarographic Analyzer PA2, соединенном с двухкоординатным самописцем XY Recorder (Laboratorní Pístroje Praha, Чехословакия). В качестве рабочих электродов использовали графитовый дисковый электрод ($d=3\text{ мм}$), стержень из стеклоглуглера ($d=2\text{ мм}$, $l=3,5\text{ мм}$); Pt-проволоку ($d=0,3\text{ мм}$, $l=5\text{ мм}$) и Au-проволоку ($d=0,5\text{ мм}$, $l=5\text{ мм}$). Вспомогательным электродом служил платиновый стаканчик большой поверхности ($d=20\text{ мм}$, $h=30\text{ мм}$) (электрохимическая ячейка). Для изучения влияния ультразвука на вид вольтамперограмм в ионной жидкости использовали ультразвуковую ванну "Bransonic ultrasonic clearer B2510-MT" (СПИА); рабочая частота 35 кГц.

Для иммобилизации ионных жидкостей и концентрирования фенолов и катехоламинов из водных растворов использовали концентрирующие патроны Диапак (БиохимМак СТ, Россия). Масса сорбента в патроне объемом 1 мл составляла 0,6 г, размер частиц 50-100 мкм, средний диаметр пор 130 Å. Использовали патроны с силикагелем и с сорбентами на основе химически модифицированных кремнезёмов с привитыми гексил-, фенил-, амино-, сульфо- и нитрогруппами. В качестве сорбентов применяли также полимерные сорбенты: сверхсшитый полистирол (БиохимМак СТ, Россия); сополимер стирола и дивинилбензола (содержание дивинилбензола – 2%, размер частиц 40-80 мкм), пористый полипропилен (образец предоставлен проф. В.И. Лозинским, ИНЭОС РАН), пенополиуретан марки 5-30, на основе простых эфиров (ГПО "Радикал", г Киев), макропористое стекло (образец предоставлен проф. Н.В. Бовиным, ИБХ

РАН), фторопласт Ф-4Ан (Кирово-Чепецкий химический комбинат, Россия), микрокристаллическую целлюлозу фирмы Aldrich с размером частиц 40 мкм.

Для прокачивания водных растворов через патрон использовали шприцевой насос Fisher Bioblock scientific А-99 (США), объёмная скорость 1 мл/мин.

Для микроволнового нагрева применяли лабораторную систему закрытого типа MARS 5 (CFM Corp., США) с использованием герметично закрывающихся тефлоновых сосудов OMNI/XP 1500, снабжённых контроллерами давления и температуры, максимальная мощность 650 В, частота 2450 МГц.

Спектры возбуждения и испускания флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре RF-5301PC (Shimadzu, Япония). Для измерений использовали кварцевые кюветы (1–1 см). Ширина щелей монохроматоров возбуждения и испускания составляла 3 нм. Трёхмерные спектры возбуждения-эмиссии снимали в диапазоне длин волн 220–600 нм. Шаг сканирования составлял 5 и 1 нм при возбуждении и эмиссии, соответственно.

Экстракцию проводили в стеклянных пробирках при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Соотношение объёмов водной и органической фаз в большинстве экспериментов составляло 3:1. В пробирки с притертыми пробками помещали необходимое количество водного раствора исследуемого соединения, устанавливали нужное значение pH с помощью растворов HNO_3 или NaOH , добавляли ионную жидкость (или раствор ДЦГ18К6 в ионной жидкости) и перемешивали на механическом вибраторе в течение времени, необходимого для установления экстракционного равновесия. После достижения равновесия фазы разделяли в делительных воронках.

Контроль за содержанием исследуемых соединений осуществляли по водной фазе, используя спектрофотометрические методики определения. При экстракционно-вольтамперометрических исследованиях содержание фенолов и катехоламинов определяли вольтамперометрически непосредственно в экстрактах (в ионной жидкости). Флуориметрическое определение пирена также проводили в фазе ионной жидкости по собственной флуоресценции пирена.

Вольтамперометрическое поведение органических веществ изучали при комнатной температуре (22 ± 2) °C в электрохимической двухэлектродной ячейке, адаптированной для малых объёмов раствора (2–4 мл). Скорость развертки полагаемого потенциала $V=20$ мВ/с. Кривые «ток — потенциал» регистрировали в классическом, циклическом и дифференциально-импульсном режимах.

Для *иммобилизации* ионной жидкости на химически модифицированных силикагелях пропускали 4–5 мл ионной жидкости через патрон с сорбентом со скоростью 1 мл/мин и выдерживали патрон в течение суток. Перед процедурой концентрирования патрон промывали дистиллированной водой для удаления избытка ионной жидкости. Для иммобилизации ионных жидкостей на полимерных сухих сорбентах к точным навескам сорбентов добавляли по каплям ионную жидкость и оставляли на сутки. В случае пенополиуретана на таблетку (массой 0,01–0,02 г), предварительно очищенную ацетоном, наносили по каплям ионную жидкость (или в некоторых случаях раствор краун-эфира в ионной жидкости), прожимали таблетку стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха.

Количество ионной жидкости в воде определяли *потенциометрически* с помощью ионселективного электрода. Исследование извлечения фенолов и катехоламинов на полимерных сорбентах с иммобилизованной ионной жидкостью

проводили в статическом режиме Сорбцию на концентрирующих патронах проводили в динамическом режиме, прокачивая объемы водных растворов исследуемых веществ (с предварительно установленным значением pH) при помощи шприцевой подачи. Водные фазы для анализа отбирали каждые 4-5 минут; скорость пропускания водной фазы - 1мл/мин.

Для флуориметрического определения пирена в ИЖ снимали трехмерные спектры возбуждения-эмиссии ионных жидкостей и пирена, растворенного в ИЖ (как для исходной ИЖ, так и для насыщенной водой ИЖ). Определяли оптимальную длину волны возбуждения пирена – 337 нм, при которой интенсивности пяти характерных полос испускания пирена максимальны. Небольшое перекрытие индивидуальных спектров ИЖ и пирена наблюдается в области длин волн, не совпадающих с максимумами на спектре пирена (220 – 430 нм при $\lambda_{\text{excit}} = 337$ нм), что позволяет определять пирен на фоне собственной флуоресценции ионной жидкости.

Для подготовки почвы к исследованию, высушивали почву на открытом воздухе, измельчали, затем просеивали на сите с размером ячеек 0,45мм. Для имитации отравления пиреном, к навескам почв (1 г) добавляли растворы пирена (10^{-8} - 10^{-6} М) в этиловом спирте при перемешивании. После улетучивания спирта почву выдерживали в течение 10 дней. Для сравнения некоторую часть почвы выдерживали в течение 1 года. Экстракцию проводили под действием микроволнового излучения из навески отравленной почвы 1 г ионной жидкостью (объемом 3 мл). Для разделения фаз после экстракции, экстракционную систему центрифугировали в течение 3-5мин, затем жидкую фазу отбирали пипеткой в кварцевую кювету для флуориметрического определения.

Значения степеней извлечения (R, %) и коэффициентов распределения (D) рассчитывали по формулам:

$$R, \% = (C_v^0 - C_v) / C_v^0 \cdot 100, \quad D = (C_v^0 - C_v) \cdot V_v / (C_v \cdot V_o) = V_v \cdot R / (V_o \cdot (100 - R));$$

$$D = V_v \cdot R / (m \cdot (100 - R)) \quad (\text{в случае иммобилизации ИЖ на твердых сорбентах}),$$

где C_v^0 и C_v – концентрация исследуемого соединения в водной фазе до и после экстракции (моль/л); m – масса твердого сорбента (г).

Количество ионной жидкости, удерживаемой на сорбенте, рассчитывали по формуле: $m_{\text{иж}} = m_0 - C_{\text{иж}} \cdot V_v \cdot M$, где m_0 – масса ионной жидкости, добавленной к сорбенту; $C_{\text{иж}}$ – концентрация ионной жидкости в водной фазе, M – молярная масса ионной жидкости.

ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

В качестве основной ионной жидкости для экстракции органических соединений выбрали гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF₆). Эта ионная жидкость нелетуча, устойчива на воздухе, обладает относительно невысокой вязкостью, хорошо растворяет различные неорганические и органические соединения, и, что немаловажно, доступна.

Изучали распределение фенолов, аминов, кислот, катехоламинов, кетонов, ряда аналитических реагентов между водой и ИЖ (здесь и ниже – если не указано особо, использовали BMImPF₆). Помимо BMImPF₆ использовали другие ИЖ на основе замещенных катионов имидазолия – BMImTf₂N, BM₂ImPF₆,

ВМ₂ImГf₂N Предварительно исследовали извлечение этих органических соединений в зависимости от времени контакта фаз, концентрации экстрагируемого соединения, соотношения объемов водной и органической фаз. Показано, что время, необходимое для установления экстракционного равновесия, не превышает 15 мин. Степени извлечения исследованных соединений остаются практически постоянными в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М. Практически во всех экспериментах по экстракции органических соединений соотношение объемов водной (V_w) и органической (V_o) фаз составляло $V_w : V_o = 3 \cdot 1$ и было выбрано из соображений минимальной затраты ионной жидкости и объема водной фазы, достаточного для спектрофотометрических и электрохимических (в экстракционно-вольтамперометрическом методе) исследований.

Экстракция фенолов. Исследовали извлечение фенолов в ИЖ при различных рН водной фазы. Экстракция большинства изученных фенолов (рис 1 а,б) наиболее эффективна в области $pH < pK_a$, что соответствует извлечению нейтральных форм.

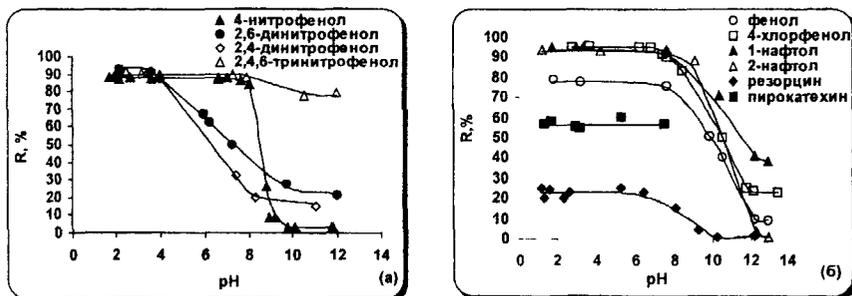


Рис 1 Зависимости степени извлечения фенолов в ВМImPF₆ от рН 4-нитрофенол ($4 \cdot 10^{-5}$ М), 2,6-динитрофенол ($1 \cdot 10^{-4}$ М), 2,4-динитрофенол ($5 \cdot 10^{-5}$ М), пикриновая кислота ($6 \cdot 10^{-5}$ М) (а), фенол ($8 \cdot 10^{-5}$ М), 4-хлорфенол ($1 \cdot 10^{-3}$ М), 1-нафтол ($2 \cdot 10^{-4}$ М), 2-нафтол ($2 \cdot 10^{-4}$ М), резорцин ($1 \cdot 10^{-4}$ М), пирокатехин ($2 \cdot 10^{-4}$ М) (б)

Сопоставление зависимостей степени извлечения от рН с диаграммами распределения соответствующих соединений наглядно демонстрирует соответствие областей рН максимального извлечения интервалу существования фенолов в молекулярной форме

4-Нитрофенол, 2,4- и 2,6-динитрофенолы, пикриновая кислота, 4-хлорфенол, 1- и 2-нафтолы экстрагируются в ионную жидкость количественно. Для незамещенного фенола, пирокатехина и резорцина значения степеней извлечения ниже 79, 58 и 20%, соответственно (рН 1-7), что, вероятно, объясняется высокой гидрофильностью этих соединений. Заместим, что при увеличении рН степени извлечения резорцина резко падают, и преобладание дианионной формы резорцина (при $pH > 11$) приводит к снижению извлечения практически до нуля, пирокатехин в щелочной области окисляется.

Однако в некоторых случаях и при значениях $pH > pK_a$ экстракция фенолов не падает до нуля, что свидетельствует об извлечении анионных форм (например, для 1-нафтола при $pH > 10$ степень извлечения составляет 40%) Пикриновая

кислота ($pK_a - 0,79$) экстрагируется в анионной форме количественно почти во всей области pH 1,5-12, что, вероятно, объясняется высокой гидрофобностью пикрат-иона

Показана возможность количественной реэкстракции фенолов из ИЖ в водную фазу в области $pH > pK_a$. Реэкстракцию фенолов проводили из органических фаз, полученных в результате экстракции фенолов из водной фазы ($pH 1,5-2,0$; $V_b=3$ мл) в ионную жидкость.

Экстракция аминов. Изучили зависимость извлечения аминов в ионные жидкости от pH. *Ароматические* амины (анилин, 1-нафтиламин, *о*-толуидин) количественно экстрагируются из щелочных водных растворов (рис. 2а). Сопоставление зависимостей степеней извлечения изученных аминов от pH с диаграммами распределения ионных форм, позволяет сделать вывод о том, что преимущественно извлекаются молекулярные формы.

В случае же соединений, содержащих не сопряженную с ароматическим циклом первичную аминогруппу (бензиламин, гистамин), в том числе для *алифатических* аминов (этиламин, додециламин, гексадециламин), изменение pH среды слабо влияет на эффективность их извлечения (рис. 2 б). Степени извлечения гидрофильных аминов невысоки во всем изученном интервале pH, наблюдается лишь незначительное увеличение степени извлечения при $pH > pK_a$ (12, 13 и 19 % для этиламина, гистамина и бензиламина, соответственно). Увеличение извлечения при повышении pH, очевидно, связано с экстракцией нейтральных аминов. Эффективность извлечения гидрофобных додециламина и гексадециламина высока, около 80-90 %, во всем исследованном интервале pH. Следует отметить высокие значения степеней извлечения додециламина и гексадециламина в кислой области, где преобладает протонированная форма аминов. Очевидно, что высокая гидрофобность ряда алифатических аминов обеспечивает высокое извлечение как молекулярных, так и катионных форм аминов



Рис 2 Зависимости степени извлечения аминов в BMImPF₆ от pH: анилин ($1 \cdot 10^{-4}M$), 1-нафтиламин ($1 \cdot 10^{-4}M$), *о*-толуидин ($6 \cdot 10^{-5}M$) (а), этиламин, бензиламин, гистамин, додециламин, гексадециламин (все $4 \cdot 10^{-4}M$) (б)

Экстракция катехоламинов. Извлечение катехоламинов в ИЖ не зависит от рН водной фазы вплоть до рН 8 (рис. 3)

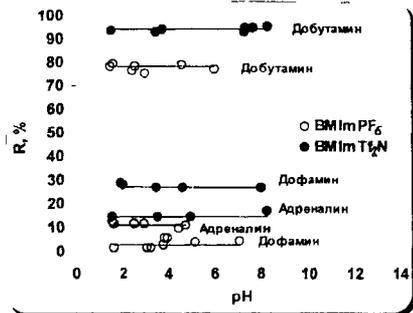


Рис 3. Зависимости степени извлечения катехоламинов в VMImPF₆ и VMImTf₂N от рН адреналин ($2 \cdot 10^{-4}$ М), дофамин ($5 \cdot 10^{-4}$ М), добутамин ($2 \cdot 10^{-4}$ М)

Из данных для добутамина, адреналина и дофамина следует, что эти катехоламины экстрагируются в катионной форме, поскольку в исследованном интервале рН имеет место протонирование первичной (дофамин) либо вторичной (адреналин, добутамин) аминогруппы (экстракцию из щелочных растворов не изучали, поскольку катехоламины быстро окисляются в водном растворе при рН > 8) Сравнение степеней извлечения и коэффициентов распределения различных катехоламинов показывает, что на извлечение катехоламинов в ИЖ существенное влияние оказывает не только их гидрофобность: наличие

вторичной аминогруппы способствует экстракции, а первичная аминогруппа (дофамин; также – алифатические амины) снижает извлечение в VMImPF₆

Экстракция других соединений. Изучали извлечение ряда *аналитических реагентов* – полифункциональных органических соединений – из воды в VMImPF₆ от рН. α -Нитрозо- β -нафтол и 8-оксихинолин максимально экстрагируются в VMImPF₆ в области рН 2-9 и 6-9, соответственно. Для диметилглиоксима и ацетилацетона степени извлечения сравнительно невысоки, что, очевидно, связано с высокой гидрофильностью этих соединений Гидрофобный фенильный заместитель в молекуле бензоилацетона обеспечивает количественное извлечение

Области рН максимального извлечения аналитических реагентов соответствуют интервалам рН существования их в молекулярной форме. Это иллюстрирует приведенная на рис 4а диаграмма распределения ионных форм в сравнении с зависимостью степени извлечения 8-оксихинолина в VMImPF₆ от рН.

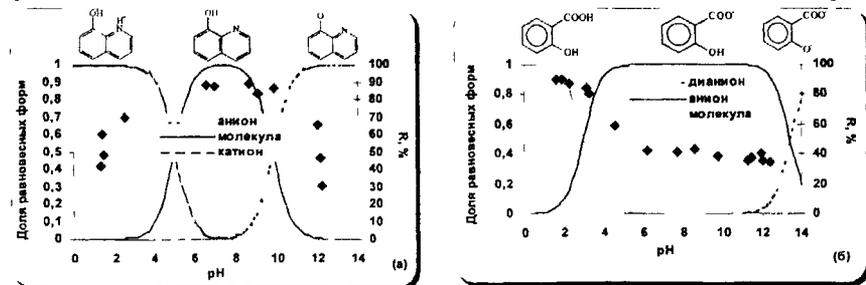


Рис 4 Диаграммы распределения ионных форм в сравнении с зависимостью степени извлечения 8-оксихинолина ($1 \cdot 10^{-4}$ М) (а) и салициловой кислоты ($2 \cdot 10^{-3}$ М) (б) в VMImPF₆ от рН

Салициловая кислота экстрагируется количественно в узком интервале рН 1-3, соответствующем существованию неонизованной формы этого соединения Диаграмма распределения и рН-зависимость экстракции салициловой кислоты приведены на рис. 4б

Сравнение экстракционных свойств ионной жидкости BMImPF_6 и обычных растворителей

Экстракция нейтральных соединений. Рассчитанные значения логарифмов констант распределения нейтральных форм и коэффициентов распределения ионных форм, а также степени извлечения нейтральных органических соединений в BMImPF_6 в оптимальных условиях приведены в табл. 1

Таблица 1 Константы распределения нейтральных форм ($\lg K_D$), коэффициенты распределения ионных форм ($\lg D^*$) и максимальные степени извлечения (R, %) органических соединений в BMImPF_6 ($V_o : V_a = 1 : 3$) ($n = 5, P = 0,95$)

Органические соединения	$\lg K_D$	$\lg D^*$	R, %	Органические соединения	$\lg K_D$	$\lg D^*$	R, %
Фенол	1,05	-0,50 ⁻	79 ± 3	Бензиламин	-0,15	-0,80 ⁺	19 ± 2
4-Нитрофенол	1,30	-1,03 ⁻	87 ± 4	Додециламин	1,09	1,03 ⁺	80 ± 4
2,4-Динитрофенол	1,43	-0,20 ⁻	90 ± 3	Гексадециламин	1,86	1,14 ⁺	96 ± 2
2,6-Динитрофенол	1,48	-0,02 ⁻	91 ± 2	Гистамин	-0,35	-0,43 ⁺ -0,85 ⁺⁺	13 ± 1
Пикриновая кислота	-	1,48	91 ± 4	8-Оксихинолин	1,26	0,25 ⁻ 0,39 ⁺	86 ± 3
4-Хлорфенол	1,86	-0,04 ⁻	96 ± 2	α -Нитрозо- β -нафтол	1,86	0,35 ⁻	96 ± 2
1-Нафтол	1,76	0,30 ⁻	95 ± 3	Диметилглиоксим	0,75	0,51 ⁻	65 ± 1
2-Нафтол	1,60	-1,34 ⁺	93 ± 4	Ацетилацетон	0,81	0,17 ⁻	68 ± 3
Пирокатехин	0,61	-	58 ± 1	Бензоилацетон	2,16	0,42 ⁻	98 ± 2
Резорцин	-0,12	-0,90 ⁻ -1,82	20 ± 1	Салициловая кислота	1,30	0,25 ⁻	87 ± 3
Анилин	1,08	-0,35 ⁺	80 ± 3	Адреналин	-	-0,43 ⁺	11 ± 2
1-Нафтиламин	1,68	0,41 ⁺	94 ± 2	Добутамин	-	1,03 ⁺	78 ± 3
o-Толуидин	1,43	0,19 ⁺	90 ± 3	Дофамин	-	-1,02 ⁺	3 ± 1
Этиламин	-0,39	-0,90 ⁺	12 ± 2				

анион ⁺катион ⁻двухзарядный анион (дианион) ⁺⁺двухзарядный катион (дикатион)

Была построена так называемая карта Саммона – карта сходства растворителей, с использованием рассчитанных нами значений констант распределения органических соединений в BMImPF_6 (табл. 1), а также имеющихся в литературе данных о коэффициентах распределения нейтральных органических соединений в BMImPF_6 и в другие органические растворители (работа выполнена В.В. Зерновым^{*}). Оказалось, что ионная жидкость BMImPF_6 "лежит между" сложными эфирами с коротким радикалом (например, этилацетат, бутилацетат) и замещенными ароматическими углеводородами (например, *m*-ксилол, нитробензол).

^{*} Зернов В.В. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук М 2004

Принятое в литературе представление о хорошей корреляции коэффициентов распределения в VMImPF_6 и коэффициентами распределения в октанол-1, не вполне корректно: во-первых, не учитывается способность ионной жидкости к ионообменной экстракции, а во-вторых, корреляция с октанолом ($r^2 = 0,42$) не очень хорошая. На рис. 5 а,б приведены корреляции между экстракцией в VMImPF_6 и октанолом-1 для нейтральных и ионных форм органических соединений.

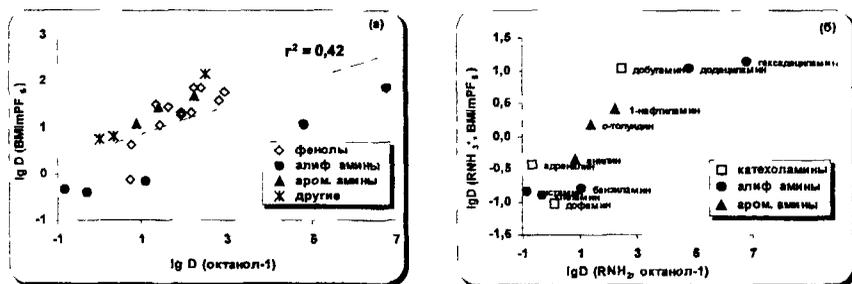


Рис 5. Зависимости логарифмов коэффициентов распределения ($\lg D$) нейтральных (а) и катионных (б) форм органических соединений из воды в VMImPF_6 от логарифмов коэффициентов распределения нейтральных форм в октанол-1

При интерпретации экспериментальных данных следует учитывать, что ионная жидкость VMImPF_6 способна специфически сольватировать нейтральные молекулы. Наиболее вероятны четыре типа взаимодействий, проявляющихся при сольватации растворенных веществ ионной жидкостью.

1. Образование водородной связи между сравнительно "кислым" протоном H_2 при атоме углерода имидазолиевого катиона между двумя атомами азота (и, в некоторой степени, H_4 и H_5) и атомом кислорода фенольных соединений либо атомом азота в соединениях, содержащих аминогруппу.
2. Способность ИЖ образовывать водородные связи, акцептируя атомы водорода, определяет анион ИЖ. Протоноакцепторные свойства при образовании водородной связи ионных жидкостей могут проявляться при извлечении соединений, содержащих группы $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$ (фенолы и кислоты), а также проявляющих $\text{C}=\text{N}$ кислотность (дикетоны).
3. Соединения со слабо выраженными протонодонорными или протоноакцепторными свойствами, но содержащие легко поляризуемые группы (кетоны, альдегиды, сложные эфиры), могут взаимодействовать с ионами ИЖ благодаря невалентным (поляризационным/дисперсионным) взаимодействиям.
4. Важнейшим типом взаимодействия растворенного вещества и ИЖ, по всей видимости, является возможность $\pi-\pi$ взаимодействий. Это объясняет значительно более высокие значения коэффициентов распределения ароматических соединений в VMImPF_6 , по сравнению с алифатическими.

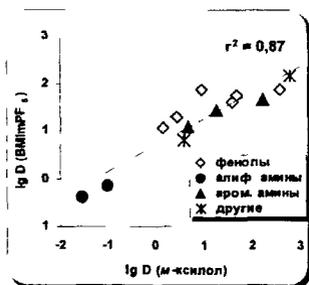


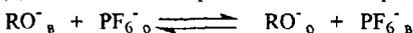
Рис. 6. Билогарифмическая зависимость коэффициентов распределения ($\lg D$) нейтральных соединений из воды в BMImPF_6 от коэффициентов распределения в m -ксилол.

Проявление протоноакцепторных свойств при образовании водородных связей и π - π взаимодействий с ароматическими соединениями, очевидно, обуславливают сходство ионной жидкости BMImPF_6 со сложными эфирами и замещенными ароматическими углеводородами (рис. 6), соответственно. Сходство поведения ионных жидкостей с растворителями – замещенными ароматическими углеводородами, обуславливает лучшее извлечение соединений именно с ароматической структурой (фенолы, ароматические амины), по принципу "подобное растворяется в подобном".

Полярность ионных жидкостей. Поскольку структура электронно-колебательного спектра пирена зависит от полярности среды, мы использовали пирен для определения полярности ионных жидкостей в качестве флуоресцентного зонда. Оказалось, что полярность BMImPF_6 несколько выше, чем BMImTf_2N , при этом в ряду уменьшения полярности некоторых полярных растворителей насыщенные водой ионные жидкости занимают промежуточное место между уксусной кислотой, толуолом и диэтиловым эфиром: уксусная кислота > ТГФ > BMImPF_6 > этанол > толуол > хлорбензол > BMImTf_2N > бутанол > диэтиловый эфир.

Ионообменная экстракция. В случае экстракции анионов наиболее интересной кажется экстракция 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты), который экстрагируется в ИЖ практически количественно в виде аниона.

Для описания экстракции анионов предложили уравнение *анионного обмена*:



т.е., при переходе аниона экстрагирующегося соединения в органическую фазу, эквивалентное количество собственных анионов ИЖ – гексафторфосфат-анионов, переходит в водную фазу.

Катехоламины, а также алифатические и ароматические амины (при $\text{pH} < \text{pK}_a$) экстрагируются в ИЖ в виде катионов (в протонированной форме). Экстракция катионов может быть описана уравнением *катионного обмена*, в котором катион амина или катехоламина (RNH_3^+) переходит в органическую, а катион ИЖ (BMIm^+) – в водную фазу:



Различие механизмов экстракции позволяет влиять на селективность. Так, катехоламины можно извлекать из кислых сред в катионной форме на фоне ароматических аминов (для экстракции которых – в нейтральной форме – нужны более высокие значения pH).

Влияние добавки краун-эфира. С целью повышения гидрофобности экстрагирующихся соединений использовали дициклогексил-18-краун-6

(ДЦГ18К6, СЕ). в качестве дополнительного комплексообразующего реагента В случае фенолов, присутствие краун-эфира практически не повлияло на извлечение нейтральных молекул фенолов и фенолятов В случае катехоламинов, степени извлечения дофамина (содержит первичную аминогруппу) значительно повышаются в присутствии краун-эфира. в отличие от добутамина и адреналина (содержат вторичную аминогруппу) В присутствии краун-эфира значительно улучшается и извлечение алифатических аминов в ИЖ (рис. 7).

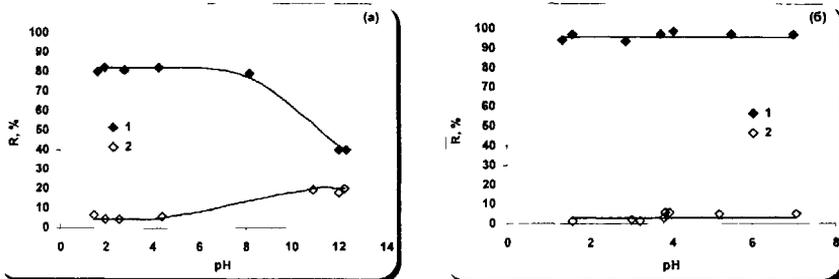
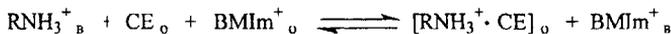


Рис 7 Зависимости степени извлечения (а) бензиламина ($4 \cdot 10^{-4}$ М), (б) дофамина ($4 \cdot 10^{-4}$ М) в BMImPF_6 от рН 1 – в присутствии ДЦГ18К6 ($5 \cdot 10^{-2}$ М); 2 – в отсутствие ДЦГ18К6

С учетом электронейтральности фаз, можно записать уравнение экстракции в присутствии краун-эфира как реакцию катионного обмена:



Сравнение экстрагирующих свойств BMImPF_6 и других ионных жидкостей

Изучили экстракцию ряда соединений - фенола, 4-нитрофенола, резорцина,

анилина, адреналина и добутамина в ионные жидкости на основе замещенного имидазолия. Из полученных данных (рис. 8) следует, что ионные жидкости, содержащие в качестве аниона бис(трифлил)имид, по-видимому, за счет высокой гидрофобности бис(трифлил)имидного аниона, обладают большей экстрагирующей способностью, по сравнению с ИЖ с анионом PF_6^- . При этом влияние аниона на гидрофобность ионной жидкости более существенно, чем влияние катиона.

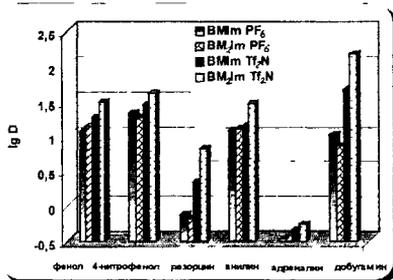


Рис. 8 Коэффициенты распределения (lgD) органических соединений из воды в различных ионных жидкости

Ионные жидкости можно расположить в следующий ряд по увеличению экстрагирующей способности $\text{BMImPF}_6 \approx \text{BM}_2\text{ImPF}_6 < \text{BMImTf}_2\text{N} < \text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$.

ЭКСТРАКЦИОННО – ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Определили “электрохимические окна” (суммарная область между потенциалами анодного и катодного разложения растворителя) ионных жидкостей с использованием различных электродов (табл. 2)

Значения потенциалов разложения $BMImPF_6$ и $BMImTf_2N$ в катодной области близки и для всех индикаторных электродов составляют $(-2,5 \pm 0,1)$ В (при использовании Pt-стаканчика в качестве псевдоэлектрода сравнения) и $(-2,0 \pm 0,2)$ В (при использовании насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения). Так же близки значения потенциалов разрядки в катодной области для ионных жидкостей BM_2ImPF_6 и BM_2ImTf_2N $(-2,2 \pm 0,1)$ В. Это объясняется наличием одинакового бутилметилимидазолиевого или бутилдиметилимидазолиевого катионов, ответственных за процесс восстановления ионных жидкостей. Область потенциалов разложения $BMImTf_2N$ в анодной области несколько шире, по сравнению с $BMImPF_6$, вследствие большей устойчивости аниона $(CF_3SO_2)_2N^-$ к окислению.

Таблица 2. Области поляризации различных электродных систем в ионных жидкостях

Индикаторный электрод	Электрод сравнения / вспомогательный электрод	E разряда, В		"Электрохимическое окно", В
		Анодная область	Катодная область	
$BMImPF_6$				
Платина	Pt - стаканчик	1,23	-2,44	3,67
Золото	Pt - стаканчик	1,96	-2,58	4,54
Стеклоуглерод	Pt - стаканчик	1,98	-2,47	4,45
Платина	Ag / AgCl	1,67	-2,15	3,82
Золото	Ag / AgCl	1,62	-2,10	3,72
Графит	Ag / AgCl	0,95	-1,85	2,80
$BMImTf_2N$				
Платина	Pt - стаканчик	1,70	-2,42	4,12
Золото	Pt - стаканчик	2,20	-2,55	4,75
Стеклоуглерод	Pt - стаканчик	2,50	-2,57	5,07
BM_2ImPF_6				
Стеклоуглерод	Pt - стаканчик	2,10	-2,25	4,35
BM_2ImTf_2N				
Стеклоуглерод	Pt - стаканчик	2,03	-2,30	4,33

Вольтамперометрия растворов органических соединений в ионных жидкостях. Исследовали вольтамперометрическое поведение фенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола и катехоламинов – добутамина и адреналина – в ионных жидкостях. Фенол и катехоламины определяли в анодной области при

положительных потенциалах по окислению гидроксильной группы, а нитрофенолы определяли как в анодной, так и в катодной областях; в последнем случае электрохимический сигнал отвечает восстановлению нитрогруппы. Аналитические характеристики вольтамперометрического определения изученных соединений приведены в табл. 3.

Получены циклические вольтамперограммы фенолов в ИЖ. Наблюдается только волна окисления; волна восстановления отсутствует, что свидетельствует о необратимости процесса окисления. В среде ионной жидкости предельный ток окисления компонентов имеет диффузионную природу, поскольку в данном электролите, имеющем относительно высокую вязкость, из двух основных стадий электрохимического процесса (транспорт – разряд) именно диффузия деноляризатора к поверхности индикаторного электрода является скоростью-определяющей. Действительно, полученная зависимость величины предельного тока окисления 4-нитрофенола от квадратного корня скорости развертки характерна для диффузионного контроля электродного процесса

Таблица 3 Потенциалы полуволн, диапазоны линейности, пределы обнаружения фенолов и катехоламинов в ионных жидкостях ($V_{развертки} = 20 \text{ мВ/с}$)

Определяемое соединение	Ионная жидкость	Электроды	$E_{1/2}$, В	Диапазон линейности, М	$C_{мин}$, М
Фенол	BMImPF_6	Au – Pt-стаканчик	+ 1,05	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$
	BMImPF_6	Pt – Ag/AgCl	+ 0,90	$6 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
4-Нитрофенол	BMImPF_6	Pt – Ag/AgCl	+ 1,15	$1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	BMImPF_6	Pt – Ag/AgCl	- 0,85 *	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
	BMImTf_2N	C/γ – Pt-стаканчик	+ 0,97	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$
	$\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$	C/γ – Pt-стаканчик	+ 0,88	$4 \cdot 10^{-6} - 9 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
2,4-Динитрофенол	BMImPF_6	Pt – Ag/AgCl	+ 1,36	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$
	BMImPF_6		- 0,66 * - 0,90 *	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
Добутамин	BMImPF_6	C/γ – Pt-стаканчик	+ 0,53	$2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	BMImTf_2N	C/γ – Pt-стаканчик	+ 0,11	$7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Адреналин	BMImTf_2N	C/γ – Pt-стаканчик	+ 0,75		

* Катодная область потенциалов

Проводили вольтамперометрическое определение фенола и 4-нитрофенола в модельной смеси, содержащей равные количества фенола и 4-нитрофенола в ионной жидкости. При использовании платинового точечного электрода (относительно насыщенного хлоридсеребряного), как видно из табл. 3, потенциалы полуволн различаются ($E_{1/2}$ (фенол) = 0,90В, $E_{1/2}$ (4-нитрофенол) = 1,15 В), что позволяет одновременно определять оба соединения.

Циклические вольтамперограммы добутина в BMImTf_2N (при разных скоростях развертки потенциалов) приведены на рис. 9а. Как и в случае фенолов, форма циклических вольтамперограмм, а также зависимость изменения потенциала полувольты от скорости развертки налагаемого потенциала (рис 9 б), свидетельствуют о необратимости процесса окисления. Зависимость величины предельного тока окисления добутина (рис 9 в) от квадратного корня скорости развертки характерна для диффузионного контроля электродного процесса.

Применение таких приемов как повышение температуры, введение разбавителя и воздействие ультразвукового излучения, приводят к увеличению предельного тока окисления, вследствие чего снижается предел обнаружения фенолов и катехоламинов в ионных жидкостях.

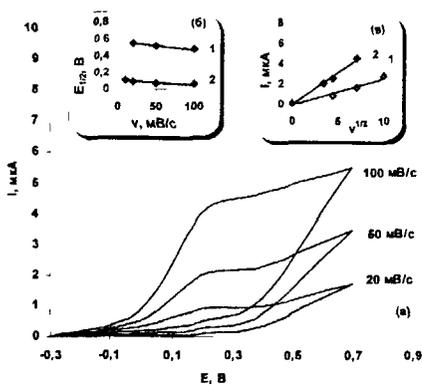


Рис 9 Вольтамперометрические кривые окисления добутина ($2 \cdot 10^{-4}$ М) в ионных жидкостях (стеклоуглерод – платиновый стаканчик) (а) циклические вольтамперограммы добутина в BMImTf_2N при разных скоростях развертки налагаемого потенциала, (б) зависимость потенциала полувольты окисления добутина от скорости развертки потенциала; (в) зависимость анодного тока добутина от квадратного корня скорости развертки налагаемого потенциала, 1 - BMImPF_6 , 2 - BMImTf_2N

Гибридный экстракционно – вольтамперометрический анализ. Высокая экстрагирующая способность ионных жидкостей в сочетании с электропроводными свойствами позволяет рассчитывать на возможность экстракционно-вольтамперометрического определения фенолов и катехоламинов в ионных жидкостях, т.е. на определение этих соединений непосредственно в органической фазе после экстракционно о выделения их в ионную жидкость.

Таблица 4 Диапазоны линейности и пределы обнаружения фенолов и катехоламинов при экстракционно-вольтамперометрическом определении в ионных жидкостях

Ионная жидкость	Определяемое соединение	Электроды	Диапазон линейности, М	C_{min} , М
BMImPF_6	Фенол	Pt – Ag/AgCl	$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
	4-Нитрофенол	Pt – Ag/AgCl	$1,0 \cdot 10^{-5} - 4,0 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
BMImTf_2N	Добутамин	C/y – Pt-стаканчик	$2,0 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$	4-Нитрофенол	Pt – Ag/AgCl	$4,0 \cdot 10^{-6} - 4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$

Экстракцию фенолов и катехоламинов проводили в предварительно выбранных оптимальных условиях, соответствующих максимальным степеням извлечения этих веществ. После разделения фаз, экстракты (3 мл) анализировали

Экстракцию фенолов и катехоламинов проводили в предварительно выбранных оптимальных условиях, соответствующих максимальным степеням извлечения этих веществ. После разделения фаз, экстракты (3 мл) анализировали вольтамперометрически в классическом или дифференциально-импульсном режимах (рис 10). Метрологические характеристики экстракционно-вольтамперометрического определения фенолов и катехоламинов в ионных жидкостях приведены в табл 4

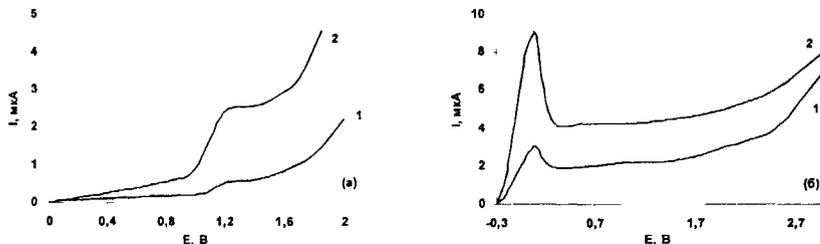


Рис 10 Экстракционно-вольтамперометрическое определение фенолов и катехоламинов в ионных жидкостях. (а) классическая вольтамперограмма ($v = 20 \text{ мВ/с}$) 4-нитрофенола в VMImPF_6 ($\text{Pt} - \text{Ag}/\text{AgCl}$), $c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (1) и $c = 8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (2); (б) дифференциально-импульсная вольтамперограмма ($V=20 \text{ мВ/с}$, $\Delta E=100 \text{ мВ}$) добутина в VMImTf_2N (стеклоуглерод платиновый стаканчик), $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ (1) и $c = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ (2)

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Закрепление ионных жидкостей на различных носителях. Исследовали возможность иммобилизации ионных жидкостей на твердых носителях различных типов: химически модифицированном (фенильными и гексадецильными группами) и немодифицированном силикагеле, в том числе на гидрофобизированном макропористом стекле, на полимерных сорбентах (сверхсшитом полистироле, сополимере стирола и дивинилбензола, фторопласте, пенополиуретане), графитовой ткани и целлюлозе. Исследовали удерживание трех ионных жидкостей: VMImPF_6 , VMImTf_2N , $\text{VM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$.

Хуже всего ионные жидкости, независимо от строения, удерживаются на графитовой ткани, целлюлозе и фторопласте. В случае силикагелей количество закрепившейся на носителе ионной жидкости увеличивается при переходе от немодифицированного к химически модифицированным силикагелям (ХМК-С16, ХМК-Фенил). На немодифицированном, сравнительно гидрофильном, силикагеле лучше удерживается наименее гидрофобная из рассматриваемых ИЖ – VMImPF_6 . Наилучшие результаты наблюдаются для сорбентов, имеющих пористую структуру – пенополиуретана (ППУ), макропористого стекла. Так, в случае ППУ, один грамм сорбента удерживает больше 10 г ионной жидкости VMImPF_6 .

Извлечение органических соединений на пенополиуретане, модифицированном ионными жидкостями (статические условия). Поскольку ИЖ, хоть и в незначительной степени, растворяются в воде, предварительно, на примере ППУ с иммобилизованной VMImTf_2N , изучили вымывание ионной

жидкости с сорбента в зависимости от времени контакта фаз. Оказалось, что содержание ионной жидкости практически не меняется в течение 40 мин, при более длительном контакте фаз (60-80 мин) количество ионной жидкости на ППУ уменьшается всего лишь на 5-7%.

Значения степеней извлечения и логарифмов коэффициентов распределения исследованных фенолов и катехоламинов на ППУ, модифицированных VMImPF_6 , VMImTf_2N и $\text{VM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$ приведены в табл. 5. Для сравнения изучали сорбцию этих соединений на немодифицированном ППУ.

Таблица 5 Степени извлечения и логарифмы коэффициентов распределения фенолов и катехоламинов на ППУ ($V_a = 6\text{мл}$, $m_{\text{ППУ}} = 0,015\text{г}$) ($n = 3$, $P = 0,95$)

Соединение	ППУ		ППУ / VMImPF_6		ППУ / VMImTf_2N		ППУ / $\text{VM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$	
	R, %	lgD	R, %	lgD	R, %	lgD	R, %	lgD
Фенол	60 ± 2	2,78	86 ± 1	3,39	87 ± 1	3,43	85 ± 1	3,36
<i>n</i> -Нитрофенол	35 ± 2	2,33	58 ± 2	2,74	62 ± 1	2,81	59 ± 2	2,76
Адреналин	31 ± 2	2,25	40 ± 1	2,43	42 ± 1	2,46	38 ± 1	2,39
Добутамин	92 ± 1	3,56	95 ± 2	3,88	97 ± 3	4,11	96 ± 3	3,98
Дофамин	40 ± 2	2,53	46 ± 1	2,53	49 ± 2	2,58	45 ± 1	2,51

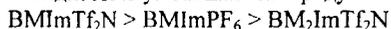
Поскольку иммобилизация ионных жидкостей на ППУ лишь незначительно способствует улучшению извлечения катехоламинов (табл. 5), исследовали возможность использования ИЖ, закрепленной на носителе, как среды для растворения – а, значит, и иммобилизации – органического реагента (ДЦ 18К6), способного к специфическому взаимодействию с целевыми соединениями. Удалось добиться количественного извлечения дофамина на модифицированном ионными жидкостями ППУ в присутствии краун-эфира; билогарифмическая зависимость коэффициентов распределения дофамина от концентрации дициклогексил-18-краун-6 показала, что соотношение дофамин : краун-эфир составляет 1 : 1.

Изучали влияние pH, времени контакта фаз, объема водной фазы, концентрации извлекаемого вещества в статическом варианте извлечения фенолов и катехоламинов на модифицированных ионными жидкостями ППУ. Как и в случае экстракции из воды в ИЖ, фенолы максимально извлекаются в нейтральной (pH 2,0), а катехоламины – в катионной (протонированной по аминогруппе) формах.

Извлечение органических соединений на концентрирующих патронах с сорбентами на основе кремнеземов, модифицированных ионными жидкостями (сорбция в потоке). Изучили возможность динамической модификации ХМК ионными жидкостями и сорбцию фенолов и катехоламинов в проточных условиях.

На примере наиболее гидрофобного из исследуемых катехоламинов – добутамина, изучили сорбцию на концентрирующих патронах, содержащих химически модифицированные кремнеземы (ХМК) (Диапак-С16, Диапак-Фенил, Диапак-Амин, Диапак-Нитрил) с предварительно иммобилизованной на них ионной жидкостью VMImTf_2N . Для всех сорбентов наблюдали значительное

улучшение извлечения в присутствии ИЖ, по сравнению с немодифицированными сорбентами. Количественно добутамин извлекается на концентрирующих патронах Диапак-С16 (объем пробы 30 мл) и Диапак-Фенил (объем пробы 5-10 мл) Факторы, влияющие на извлечение добутамина на иммобилизованном ионной жидкостью патроне – это сорбция добутамина на ХМК, экстракция добутамина в ионную жидкость и удержание ионной жидкости на ХМК. Степень извлечения добутамина на патронах Диапак-Фенил и Диапак-С16 с иммобилизованной ионной жидкостью уменьшается в ряду:



Изучали влияние pH, скорости пропускания водного раствора, концентрации извлекаемого вещества в динамическом варианте извлечения фенолов и катехоламинов на модифицированных ионными жидкостями ХМК. Как и в случае экстракции из воды в ИЖ и сорбции на ППУ, в оптимальной области извлечения фенолы извлекаются в нейтральной (pH 2,0), а катехоламины – в катионной формах

При использовании этанола в качестве растворителя (объемом 5 мл) для десорбции катехоламинов была показана возможность количественной десорбции. Следует также отметить способность к регенерации концентрирующих патронов на основе ХМК, модифицированных ионной жидкостью (путем промывания патронов ацетоном, в котором ИЖ растворяются), что позволяет неоднократно использовать их для сорбции органических соединений.

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ И ПРОБОПОДГОТОВКА В МИКРОВОЛНОВОМ ПОЛЕ

Благодаря ионной природе ИЖ, можно было ожидать достаточно быстрого разогрева в микроволновом поле, что должно сокращать время пробоподготовки и увеличивать степени извлечения.

Нагрев ионных жидкостей под действием микроволнового излучения. Исследовали микроволновый нагрев нескольких ИЖ, различающихся катионом и анионом: VMImPF₆, VM₂ImPF₆, VMImTf₂N, VM₂ImTf₂N, VMImCl, VM₂ImCl (рис. 11) Уменьшение молекулярной массы катиона (при постоянном анионе) приводит к сокращению времени нагрева ИЖ. Так, нагревание до 100°C для VMImPF₆ происходит менее чем за 20сек, тогда как VM₂ImPF₆, содержащая более крупный – триалкилимидазолиевый катион, нагревается за 1мин. Ионные жидкости сравнили с четвертичными аммонийными солями, подобными ИЖ своей ионной природой (например, метилтриоктиламмоний хлорид - MO₃NCl, основной компонент известного в промышленности экстрагента "Аликвал-336"); оказалось, что скорость разогрева последних относительно мала.

На характер нагрева ИЖ не менее влияние оказывает их анионный состав. Увеличение массы аниона и особенно снижение его симметричности (при переходе к анионам типа Tf₂N⁻) приводит к повышению эффективности поглощения энергии электромагнитного излучения ионными жидкостями как по механизму ионной проводимости, так и по механизму дипольной релаксации (существенна меньшая вязкость бис(трифлил)имидных ИЖ). Именно комбинация этих двух механизмов обеспечивает наиболее быстрый разогрев ИЖ. Увеличение мощности микроволнового нагрева приводит к уменьшению времени нагрева ИЖ

Ионные жидкости как сорастворители для микроволновой пробоподготовки. Показана возможность использования ИЖ как эффективных сорастворителей в сочетании с растворителями, не взаимодействующими с микроволновым излучением, что существенно расширяет возможности микроволновой экстракции. Получены сравнительные температурно-временные характеристики микроволнового нагрева растворов ИЖ в традиционно используемых органических растворителях (гексан, толуол, *n*-ксерол). На рис. 12 приведены кривые нагрева для гексана с растворенными в нем ионными жидкостями. В присутствии четвертичных аммонийных солей, в отличие от ионных жидкостей, нагрев гексана ускоряется лишь незначительно.

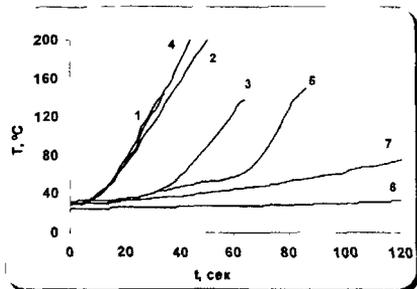


Рис 11 Кривые нагрева разных ионных жидкостей в микроволновом поле
 1 – BMImPF_6 ; 2 – BMImTf_2N ; 3 – BM_2ImPF_6 ,
 4 – $\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$; 5 – BMImCl ; 6 – BM_2ImCl ,
 7 – MO_3NCl
 ($W = 300 \text{ Вт}$, $V = 3 \text{ мл}$).

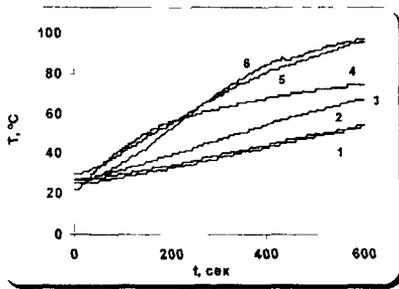


Рис 12 Кривые нагрева гексана (1) и гексана с добавками четвертичных аммонийных солей – B_4NCl (0,1 % масс) (2), MO_3NCl (0,1 % об.) (3), ацетона (50 % об.) (4), ионных жидкостей – BMImTf_2N (0,1 % об.) (5), $\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$ (0,1% об.) (6) ($W = 300 \text{ Вт}$, $V = 3 \text{ мл}$)

Экстракция ионными жидкостями пирена из водных растворов и твердых образцов в микроволновом поле. Под действием микроволнового излучения мощностью 300 Вт пирен количественно извлекается достаточно быстро как из водных растворов, так и из почвы (выщелачивание). Время контакта фаз при извлечении пирена ($1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$) в BMImTf_2N из образцов почвы, предварительно “отравленных” пиреном, составляет не более 5 мин. (табл 6). Отметим, что экстракция пирена из почвы, предварительно загрязненной пиреном, дала одинаковые результаты при выдержке почвы как в течение 10 дней, так и 1 года – интенсивность флуоресценции пирена и степень извлечения в ИЖ практически не изменились.

Таблица 6. Экстракция пирена из водных растворов ($V_{\text{ж}} V_0 = 3.1$) и из почвы ($m_{\text{почв}} = 1 \text{ г}$, $V_0 = 3 \text{ мл}$) в ИЖ под действием микроволнового излучения (МВИ) и в обычных условиях

	Время контакта фаз, t, мин.		Степень извлечения, R, %	
	BMImPF_6	BMImTf_2N	BMImPF_6	BMImTf_2N
Экстракция из водных растворов				
Обычные условия (22°C)	30	30	93 ± 2	99 ± 1
МВИ (100°C, 300 Вт)	5	3	99,8 ± 0,1	99,8 ± 0,1
Экстракция из твердого образца				
Обычные условия (22°C)	60	60	95 ± 2	99 ± 1
МВИ (120°C, 300 Вт)	-	5	-	99,8 ± 0,1

Следует подчеркнуть преимущества микроволнового варианта, по сравнению с экстракцией, проведенной в обычных условиях в отсутствие микроволнового поля это сокращение времени установления экстракционного равновесия при извлечении органических соединений, достижение количественного извлечения, а также простота проведения процедуры самой экстракции (отсутствие необходимости в дополнительном перемешивании контактирующих фаз, относительно быстрое разделение фаз после экстракции)

ВЫВОДЫ

1. Изучена экстракция органических соединений – фенолов, аминов, кислот, diketонов, катехоламинов, ряда аналитических реагентов в ионные жидкости, гексафторфосфаты 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF_6) и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (BM_2ImPF_6), бис(трифторметилсульфонил)имиды 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImTf_2N) и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия ($\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$) в зависимости от времени контакта фаз, pH водной фазы, концентрации экстрагируемого соединения, соотношения объемов водной и органической фаз. Показано, что по экстрагирующей способности ионные жидкости располагаются в ряд $\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N} > \text{BMImTf}_2\text{N} > \text{BMImPF}_6 \approx \text{BM}_2\text{ImPF}_6$.
2. Экстракция большинства изученных фенольных соединений наиболее эффективна в области $\text{pH} < \text{pK}_a$, что соответствует извлечению нейтральных форм. В некоторой степени фенолы извлекаются и в анионной форме при $\text{pH} > \text{pK}_a$ (пикриновая кислота экстрагируется в этой форме количественно) по механизму анионного обмена. Извлечение ряда аналитических реагентов так же максимально в области pH, соответствующей неионизированной форме. Катехоламины извлекаются в катионной (аминогруппа протонирована) форме, по механизму катионного обмена. Ароматические амины количественно экстрагируются из щелочных водных растворов в молекулярной форме. Извлечение длинноцепочечных алифатических аминов практически одинаково как в протонированной, так и в нейтральной форме. В присутствии краун-эфира извлечение катионных форм заметно увеличивается как для катехоламинов (дофамин), так и для алифатических аминов.
3. Показано, что ионные жидкости – эффективные экстракционные растворители, способные заменить обычные молекулярные жидкости. Коэффициенты распределения нейтральных органических соединений из воды в BMImPF_6 хорошо коррелируют с коэффициентами распределения в замещенные ароматические углеводороды и сложные эфиры; корреляция с октанолом-1 значительно хуже. Важнейшая же особенность ионных жидкостей – способность экстрагировать ряд соединений в ионной (катионы, анионы) форме.
4. Полициклический ароматический углеводород – пирен, использован для определения полярности ионных жидкостей в качестве флуоресцентного зонда. Показано место ионных жидкостей в ряду уменьшения полярности растворителей: уксусная кислота $>$ ТГФ $>$ BMImPF_6 $>$ этанол $>$ толуол $>$

хлорбензол > VMmTf₂N > буганол > диэтиловый эфир (насыщенные водой ИЖ).

5. Ионные жидкости использованы в качестве растворителя и электролита для экстракционно-вольтамперометрического анализа. Найдены диапазоны рабочих потенциалов ионных жидкостей в анодной и катодной областях ("электрохимические окна") ионных жидкостей. Изучены анодное окисление и катодное восстановление некоторых фенолов и катехоламинов в ИЖ для различных систем электродов с применением классического, циклического и дифференциально-импульсного режимов. Повышение температуры, присутствие менее вязкого разбавителя и воздействие ультразвукового перемешивания приводят к улучшению аналитических характеристик. Показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения фенолов и катехоламинов непосредственно в фазе электропроводящего экстрагента – ионной жидкости.
6. Исследована возможность иммобилизации ионных жидкостей на твердых носителях – химически модифицированных кремнеземах, сверхсшитом полистироле, сополимере стирола и дивинилбензола, пористом полипропилене, графитовой ткани, пенополиуретане, макропористом стекле, фторопласте, микрокристаллической целлюлозе. Лучше всего ИЖ удерживаются пенополиуретанами (до 11 г/г носителя). Изучена сорбция фенолов и катехоламинов на модифицированных ионными жидкостями пенополиуретане (в статических условиях) и химически модифицированных кремнеземах (динамические условия, в потоке). Сорбция фенолов и катехоламинов заметно увеличивается при модифицировании сорбентов ионными жидкостями, в случае катехоламинов достичь количественного извлечения наиболее гидрофильного из исследуемых катехоламинов – дофамина, удается путем иммобилизации дополнительного реагента – дициклогексил-18-краун-6 на модифицированном ионной жидкостью сорбенте.
7. Получены температурно-временные характеристики нагрева ионных жидкостей под действием микроволнового излучения. Показана возможность использования ИЖ как эффективных сорастворителей в сочетании с растворителями, не взаимодействующими с микроволновым излучением. Изучена экстракция ионными жидкостями пирена из водных растворов и твердых образцов в микроволновом поле и показана возможность количественного извлечения.

Автор выражает искреннюю благодарность к х.н С.В. Смирновой и к х.н И.И. Торочешниковой за постоянное внимание и помощь в практической работе и обсуждении результатов, к х.н Н.В. Шведене и к х.н М.Ю. Немцовой – за помощь и консультации в вольтамперометрии, д.х.н. И.В. Кубраковой – за любезное предоставление аппаратуры микроволнового нагрева и ценные консультации, д.х.н. А.А. Формановскому – за синтез ионных жидкостей.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

- 1 И.В. Плетнев, А.А. Формановский, С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова, К.С. Хачатрян, Н.В. Шведене, М.Ю. Немилова. Ионные жидкости - новые растворители для экстракции и анализа. // *Журн аналит химии* 2003 Т. 58. № 7 С. 710-711.
- 2 И.В. Плетнев, С.В. Смирнова, К.С. Хачатрян, В.В. Зернов. Применение ионных жидкостей в экстракции. // *Журн РХО им Д.И. Менделеева* 2004. Т. 58. № 6. С. 51-58
- 3 Н.В. Шведене, М.Ю. Немилова, К.С. Хачатрян, И.А. Мамонов, А.В. Шушаев, А.А. Формановский, И.В. Плетнев Экстракционно - вольтамперометрическое определение кагехоламиннов с использованием растворителей нового класса - ионных жидкостей. // *Вестн Моск ун-та. Серия 2 Химия.* 2004. Т. 45. № 5. С. 324-332.
- 4 K.S. Khachatryan, S.V. Smirnova, I.I. Torocheshnikova, N.V. Shvcdene, A.A. Formanovsky, I.V. Pletnev Solvent extraction and extraction-voltammetric determination of phenols using room temperature ionic liquid. // *Anal and Bioanal Chem* 2005. V 381. P. 464-470.
- 5 Ю.А. Золотов, И.В. Плетнев, С.В. Смирнова, К.С. Хачатрян, Н.В. Шведене, В.В. Зернов Экстракция органических соединений ионными жидкостями. // *Укр хим журн* 2006. Т. 72. № 1-2. С. 3-12.
- 6 К.С. Хачатрян, С.В. Смирнова, Н.В. Шведене, М.Ю. Немилова, А.А. Формановский, И.В. Плетнев. Использование ионных жидкостей для концентрирования и определения фенолов. // *Международный симпозиум "Разделение и концентрирование в аналитической химии"* Краснодар. 6-11 октября 2002 г. С. 120.
- 7 И.В. Плетнев, А.А. Формановский, С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова, К.С. Хачатрян, Н.В. Шведене, М.Ю. Немилова. Ионные жидкости – новые растворители для экстракции и анализа. // *Международный симпозиум "Разделение и концентрирование в аналитической химии"* Краснодар. 6-11 октября 2002 г С. 98.
- 8 К.С. Хачатрян, С.В. Смирнова. Экстракция органических реагентов в ионную жидкость // *IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии"* Саратов. 23-25 июня 2003 г. С. 26.
- 9 K.S. Khachatryan, I.V. Pletnev, S.V. Smirnova, I.I. Torocheshnikova. Ionic liquids – new solvents for extraction of organic compounds. // *Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2003"* Москва. 15-18 апреля 2003 г. С. 169.
- 10 И.В. Плетнев, А.А. Формановский, К.С. Хачатрян, С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова Применение ионных жидкостей для экстракции и определения органических соединений // *Международный форум "Аналитика и аналитики"* Воронеж. 2-6 июня 2003 г С. 113
- 11 K.S. Khachatryan, S.V. Smirnova, I.I. Torocheshnikova, I.V. Pletnev. Solvent extraction of organic compounds into room temperature ionic liquid. // *2nd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry*, September 14-17 2003 Sile, Istanbul-Turkey. P. 137.

- 12 N V Shvedene, M.Yu Nemilova, K S Khachatryan, N.A. Мамонов, I.I Torocheshnikova, I.V. Pletnev. Extraction-voltammetric determination of dobutamine with ionic liquids // *2nd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry*, September 14-17. 2003. Sile, Istanbul-Turkey. P. 248.
- 13 Н.В. Шведене, М.Ю. Немилова, К.С. Хачатрян, А.А. Формановский, И.В. Плетнев. Вольтамперометрическое определение катехоламинов в ионных жидкостях. // *VI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием "ЭМА-2004"* 23-27 мая 2004 г. Уфа. С. 70.
14. К.С. Хачатрян, Ю.А. Модестова, С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова, А.А. Формановский, И.В. Плетнев. Экстракция органических соединений в ионные жидкости на основе имидазолия. // *XIII Российская конференция по экстракции. Симпозиум "Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ"* 19-24 сентября 2004 г. Москва. Ч. 2. С. 18-19.
15. К.С. Хачатрян, И.В. Кубракова, И.В. Плетнев Экстракция пирена в ионные жидкости под действием микроволнового излучения. // *XIII Российская конференция по экстракции. Симпозиум "Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ"* 19-24 сентября 2004 г. Москва. Ч. 2. С. 66-67.
16. K.S. Khachatryan, S.V. Smirnova, I.I. Torocheshnikova, I.V. Pletnev. Extraction of organic compounds into imidazolium RTILs. // *1st International Congress on Ionic Liquids*. Salzburg – Austria. June 19-22. 2005. P. 215.
17. K.S. Khachatryan, I.V. Kubrakova, A.A. Formanovski, I.V. Pletnev. Microwave-assisted extraction of pyrene into RTILs. // *1st International Congress on Ionic Liquids*. Salzburg – Austria. June 19-22. 2005. P. 212.
18. K.S. Khachatryan, N.V. Shvedene, M.Yu. Nemilova, I.V. Pletnev Extraction-voltammetric determination of phenols and catecholamines using RTILs. // *1st International Congress on Ionic Liquids*. Salzburg – Austria. June 19-22. 2005. P. 214.
19. I.V. Pletnev, S.V. Smirnova, K.S. Khachatryan, N.V. Shvedene, V.V. Zernov Ionic liquids as extraction solvents and analysis media. // *1st International Congress on Ionic Liquids* Salzburg – Austria. June 19-22. 2005 P. 213.
- 20 К.С. Хачатрян, В.М. Егоров, С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова, И.В. Плетнев. Растворение целлюлозы в ионных жидкостях и иммобилизация аналитических реагентов. // *II Международный симпозиум "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии"* Краснодар. 25-30 сентября 2005 г. С. 281-282.
21. К.С. Хачатрян, А.П. Полозова, С.В. Смирнова, И.И. Торочешникова, И.В. Плетнев. Иммобилизованные ионные жидкости для концентрирования органических соединений. // *III международная конференция «Экстракция органических соединений» ЭОС – 2005* Воронеж. 17–21 октября 2005 г. С. 388.
- 22 I.V. Pletnev, K.S. Khachatryan, V.V. Sviridov, N.V. Shvedene, S.V. Smirnova, I.I. Torocheshnikova, N K Zaitsev, V V. Zernov. Extraction and electrochemical determination of organic compounds using ionic liquids. International Chemical Congress of Pacific Basin Societies. Honolulu – Hawaii. December 15-20. 2005.

2006A
7150

Р - 7150

3

286

Подписано к печати 06 04 06
Тираж 120 экз. Заказ № 39

Отпечатано в отделе оперативной печати МГУ