

УДК 621.039 : 541.138.2

ЭКСТРАКЦИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТЕХОЛАМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НОВОГО КЛАССА – ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Н.В. Шведене, М.Ю. Немилова, К.С. Хачатрян, Н.А. Мамонов, А.В. Шухаев,
А.А. Формановский, И.В. Плетнев

(кафедра аналитической химии, *pletnev@analyt.chem.msu.ru*)

Исследована экстракция катехоламинов добутина (ДБА) и адреналина в ионные жидкости (ИЖ) – гексафторфосфат бутилметилимидазолия BMImPF_6 и трифлилимид бутилметилимидазолия BMImTf_2N в зависимости от pH водного раствора и времени. Степень извлечения добутина в оптимальных условиях составляет 78 ± 3 и $94 \pm 2\%$, адреналина – 11 ± 2 и $13 \pm 2\%$ (BMImPF_6 и BMImTf_2N соответственно). Определено электрохимическое “окно” данных ИЖ на стеклоуглеродном, платиновом и золотом электродах. Изучено анодное окисление добутина и адреналина в ИЖ в классическом, циклическом и дифференциально-импульсном режимах. Установлена необратимость процесса окисления исследуемых катехоламинов в ИЖ. Предельный ток окисления возрастает с ростом температуры, при использовании ультразвукового излучения для перемешивания растворов, а также при разбавлении ионной жидкости органическими растворителями с малой вязкостью (ацетон, ацетонитрил). Показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов с использованием ИЖ. Предельный ток окисления после экстракции в BMImTf_2N линейно зависит от концентрации (ДБА) в интервале $2,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,1 \cdot 10^{-4}$ М, предел обнаружения составляет $1,2 \cdot 10^{-6}$ М.

Одно из наиболее активно развивающихся направлений современной химии – переход к экологически чистым процессам, что требует, в частности, поиска новых растворителей. Большой интерес представляет возможность использования ионных жидкостей (ИЖ) – органических солей, находящихся в расплавленном состоянии при комнатной температуре. Ионные жидкости, в отличие от традиционных растворителей, нелетучи, невоспламеняемы и невзрывоопасны. За последние годы ИЖ приобрели большую популярность в области органического синтеза и катализа [1–4]. Свойства ионных жидкостей определяются типом катиона и аниона, которые входят в состав ионной жидкости. Варьированием катиона и аниона можно менять многие характеристики ИЖ, такие как температура плавления, вязкость, электропроводность, гидрофобность, смешиваемость с водой и т.д. [5, 6].

Одним из замечательных свойств ИЖ является высокая электропроводность и широкий интервал поляризации в них электродов различной природы [7, 8]. Авторы [9] приводят данные об электрохимическом “окне” двух ионных жидкостей BMImPF_6 и BMImBF_4 на твердых электродах. Высокая электрическая проводимость ионных жидкостей позволяет

использовать их в качестве среды для изучения процессов окисления или восстановления разных соединений, таких как Cd [10], Ge [11], Cu [12], органические соединения [13] и т.д.

Многие гидрофобные ИЖ практически не смешиваются с водой и обладают высокой сольватирующей и экстрагирующей способностью. Однако число работ, касающихся применения ионных жидкостей в качестве разбавителей и экстрагентов, пока невелико. Показано, что ИЖ способны сольватировать органические, неорганические, металлоорганические соединения (например, ферроцен, CuCl_2 , TiCl_4 , органические кислоты [14]). Известно применение ионных жидкостей для экстракции катионов Sr^{2+} [15, 16], Cd^{2+} , Hg^{2+} [17], а также органических соединений [6, 14, 18]. Установлено, что гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия BMImPF_6 является эффективным экстрагентом фенолов [19], а также аминокислот (в присутствии дициклогексил-18-краун-6 [20]).

Все это позволяет использовать ИЖ для разработки гибридного экстракционно-вольтамперометрического метода определения разных соединений (имеется в виду извлечение и определение вещества непосредственно в среде ионной жидкости). Такие

преимущества, как отсутствие стадии рекстракции, и/или разбавления фоновым электролитом, а также снижение погрешности определения, делают метод весьма перспективным.

Для решения проблем биотехнологии и медицины большой интерес представляют методики определения органических гидроксилсодержащих соединений, в частности, катехоламинов, которые, являясь нейротрансмиттерами, выполняют ряд важных функций в организме человека. Известно, что некоторые катехоламины необратимо окисляются в водных растворах на твердых электродах (золото, плагина, углеродные материалы); с участием двух электронов [21, 22]).

Цель данной работы – исследование возможности вольтамперометрического определения синтетического катехоламина (добутамина) и природного L-адреналина в двух ионных жидкостях, гексафторфосфате BMImPF₆ и бис(трифторметилсульфонил)имиде 1-бутил-3-метилими-

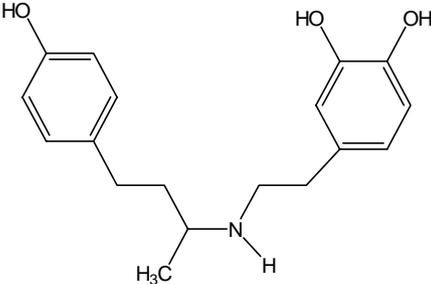
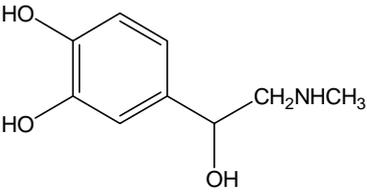
дазолия BMImTf₂N, а также изучение экстракции этих веществ в ионные жидкости из их водных растворов и создание гибридного экстракционно-вольтамперометрического метода определения катехоламинов.

Экспериментальная часть

Реагенты. Исследованы ионные жидкости – гексафторфосфат (BMImPF₆) и бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImTf₂N), синтезированные по методикам [14, 23] (табл. 1). Перед использованием в экстракции и вольтамперометрии обе жидкости отмывали дистиллированной водой от избытка реагентов до значения pH, близкого к нейтральному. В работе использовали сухие вещества L-адреналин (*Koch-Light Laboratories Ltd, London*) (“х.ч.”); добутамин гидрохлорид (“*Гиулини Фарма ГмбХ*” и “*Гексал АГ*”, Германия), а также ампульную медицинскую форму 1%-го водного ра-

Т а б л и ц а 1

Соединения, используемые в работе

| Название реагента | Структурная формула | |
|--|---|--|
| | анион | катион |
| Гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия | PF ₆ ⁻ |  |
| Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия | (SO ₂ CF ₃) ₂ N ⁻ (или Tf ₂ N ⁻) | |
| Добутамин |  | |
| Адреналин |  | |

створа гидрохлорида L-адреналина (ФГУП Московский эндокринный завод).

При спектрофотометрическом определении катехоламинов использовали гидроксид натрия, нитрит натрия и сульфат алюминия (“х.ч.”).

Исходные растворы добутина (ДБА) и адреналина в ионных жидкостях готовили растворением точной навески сухого вещества. Для полного растворения суспензию перемешивали на механическом вибраторе. Растворы меньших концентраций получали либо разбавлением исходных, либо добавляя по каплям концентрированный раствор в ионную жидкость. При изучении экстракции катехоламинов в ионные жидкости водные растворы гидрохлорида ДБА и L-адреналина готовили либо по точной навеске сухого вещества, либо разбавлением 1%-го водного раствора гидрохлорида L-адреналина.

Аппаратура и техника эксперимента. Экстракцию ДБА и L-адреналина проводили в стеклянных пробирках с притертыми пробками при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Соотношение объемов водной и органической фазы составляло 3:1. Для установления определенного значения pH в водную фазу добавляли по каплям HNO_3 или NaOH разных концентраций. Пробирки встряхивали на механическом вибраторе в течение 30 мин. После достижения равновесия фазы разделяли, измеряли pH водной фазы и спектрофотометрически определяли концентрацию катехоламина в водной фазе. Полученные экстракты катехоламинов в ионной жидкости исследовали вольтамперометрически.

Вольтамперометрическое поведение катехоламинов изучали при комнатной температуре (22 ± 2) °C и скорости развертки налагаемого потенциала $V = 20$ мВ/с. Кривые “ток–потенциал” регистрировали в классическом, циклическом и дифференциально-импульсном режимах. Вольтамперометрические измерения проводили на полярографе “Polarographic Analyzer PA2”, соединенном с двухкоординатным самописцем “XY Recorder” (Laboratorni Pistroje Praha, Чехия).

В качестве рабочих электродов использовали графитовый дисковый электрод ($d = 3$ мм), стержень из стеклоуглерода ($d = 2$ мм, $l = 3,5$ мм); Pt-проволоку ($d = 0,3$ мм, $l = 5$ мм) и Au-проволоку ($d = 0,5$ мм, $l = 5$ мм). Вспомогательным электродом служил платиновый стаканчик большой поверхности ($d = 20$ мм, $h = 30$ мм) (электрохимическая

ячейка). Для очистки поверхности электродов из благородных металлов применяли HNO_3 (1:1), затем поверхность промывали дистиллированной водой, после чего проводили двукратное промывание ацетоном. Графитовые и стеклоуглеродные электроды промывали водой, ацетоном и затем дополнительно полировали на фильтровальной бумаге.

Контроль pH водных растворов проводили на pH-метре-иономере “Эконикс-Эксперт” с комбинированным стеклянным электродом марки ЭСК-10601/7 и на pH-метре “Laboratory Digital pH Meter OP-211/1” со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Для изучения влияния ультразвука на вид вольтамперограмм в ионной жидкости использовали ультразвуковую ванну “Bransonic ultrasonic clearer B2510-MT” (США). Рабочая частота ультразвукового воздействия составляла 35 кГц. Эксперименты проводили, помещая электрохимическую ячейку в ванну прибора, заполненную дистиллированной водой.

Содержание катехоламинов в экстрактах рассчитывали как по градуировочной зависимости предельного тока окисления от концентрации катехоламина, так и методом добавок. Для этого к экстракту добавляли по каплям $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор добутина в BMImTf_2N . Степень извлечения (R) и коэффициенты распределения (D) реагентов в системе ионная жидкость – вода рассчитывали по формулам:

$$R = [(c_{\text{в,о}} - c_{\text{в}})/c_{\text{в,о}}] \cdot 100,$$

$$D = [(c_{\text{в,о}} - c_{\text{в}})V_{\text{в}}]/(c_{\text{в}}V_{\text{о}}) = V_{\text{в}}/V_{\text{о}}(R/(100 - R)),$$

где индексы “о” и “в” соответствуют органической и водной фазам, $c_{\text{в,о}}$ – начальная концентрация катехоламина в водном растворе.

Спектрофотометрическое определение содержания катехоламинов в водной фазе проводили на спектрофотометре “UV-2201 UV-Vis Recording Spectrophotometer” (кварцевые кюветы $l = 1$ см) фирмы “Shimadzu” (Япония). При этом использовали методику [24]: к 1,8 мл водной фазы добавляли 0,5 мл 10%-го раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 0,2 мл 10%-го раствора NaNO_2 и 0,5 мл 3М NaOH . Растворы перемешивали и фотометрировали в диапазоне длин волн $\lambda = 500\text{--}510$ нм.

Обсуждение результатов

Экстракция катехоламинов в BMImPF_6 и BMImTf_2N . При изучении зависимости экстракции катехоламинов от времени контакта фаз найдено, что

Таблица 2

Значения степеней извлечения и логарифмов коэффициентов распределения для добутамина и адреналина при экстракции в BMImPF_6 и BMImTf_2N

| Катехоламины | BMImPF_6 | | BMImTf_2N | |
|--------------|-------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| | $R, \%$ | $\lg D$ | $R, \%$ | $\lg D$ |
| Добутамин | 78 ± 3 | $1,03 \pm 0,04$ | 94 ± 2 | $1,7 \pm 0,8$ |
| Адреналин | 11 ± 2 | $-0,43 \pm 0,07$ | 13 ± 2 | $-0,33 \pm 0,07$ |

время установления экстракционного равновесия составляет не более 15 мин.

Экстракцию проводили из $2 \cdot 10^{-4}$ М растворов добутамина и адреналина при разных значениях pH; объем водной фазы составлял $V_B = 3$ мл, а органической фазы $V_o = 1$ мл. Извлечение катехоламинов как в BMImPF_6 , так и в BMImTf_2N слабо зависит от pH водной фазы вплоть до pH 9 (рис. 1). Отметим, что при $\text{pH} > 9$ катехоламины быстро окисляются в водном растворе.

Из представленной pH-зависимости следует, что катехоламины экстрагируются в катионной (протонированной) форме. Поскольку в систему не были введены гидрофобные анионы-партнеры, наиболее вероятно, что будет протекать катионообменная экстракция



с переходом катиона катехоламмония $\text{RR}'\text{NH}_2^+$ в органическую, а катиона ИЖ – в водную фазу. Такого рода ионный обмен описан нами [20] и другими

авторами [15, 16] для случая экстракции катионов аминокислот и металлов из воды в BMImPF_6 .

В табл. 2 приведены степени извлечения и коэффициенты распределения добутамина и адреналина в системах BMImPF_6 -вода и BMImTf_2N -вода.

Степень извлечения адреналина в обе ионные жидкости существенно ниже, чем добутамина, что можно объяснить большей гидрофобностью последнего. Об этом свидетельствуют данные по извлечению катехоламинов в классический растворитель – октанол-1 (логарифмы констант распределения для добутамина и адреналина составляют 2,51 и – 0,63 соответственно [25]).

Поскольку BMImTf_2N содержит более гидрофобный анион $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, то вполне объяснимы полученные данные об экстракции катехоламинов: степени извлечения и коэффициенты распределения в BMImTf_2N выше, чем в BMImPF_6 (см. рис.1).

Исследована возможность увеличения степеней экстракции катехоламинов при использовании дополнительного реагента – дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6). Предполагалось, что хорошо известная способность ДЦГ18К6 связывать протонированные амины позволит перевести катион катехоламина в более гидрофобную форму. ДЦГ18К6 перемешивали с ионной жидкостью, создавая высокие концентрации краун-эфира (10^{-3} – 10^{-1} М). Значения степени извлечения, полученные при экстракции катехоламинов в присутствии дициклогексил-18-краун-6, показывают, что краун-эфир не влияет на экстракцию этих соединений (табл. 3), степень извлечения практически не меняется в присутствии краун-эфира ни при каком значении pH водной фазы. Такое поведение отличается от наблюдавшегося нами ранее для катионов аминокислот [20]. Очевидно, дело в том,

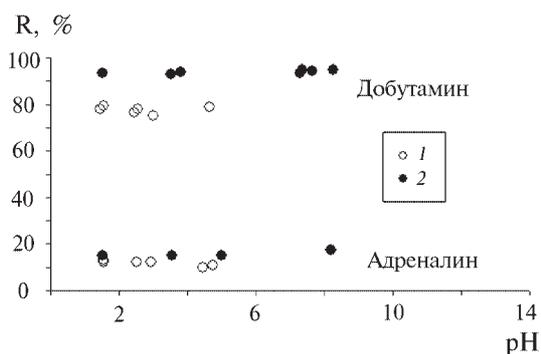


Рис. 1. Зависимость степени извлечения от pH среды для адреналина ($2 \cdot 10^{-4}$ М) и добутамина ($2 \cdot 10^{-4}$ М) при экстракции в ионные жидкости – BMImPF_6 (1) и BMImTf_2N (2)

Т а б л и ц а 3
Степени извлечения добутина в BMImPF_6 в отсутствие и присутствии дициклогексил-18-краун-6

| pH | Степень извлечения добутина, % | |
|-----|--------------------------------|-----------------------------|
| | без ДЦГ18К6 | $1 \cdot 10^{-2}$ М ДЦГ18К6 |
| 1,5 | 79,5 | 79,2 |
| 2,5 | 78,0 | 78,8 |
| 3,0 | 76,2 | 77,0 |
| 4,6 | 78,6 | 78,5 |

что катехоламины содержат вторичный, а не первичный атом азота, что снижает прочность их связывания с краун-эфиром.

“Электрохимическое окно” ионных жидкостей.
 Исследовали вольтамперометрическое поведение BMImPF_6 и BMImTf_2N на электродах различной при-

роды. Области поляризации разных индикаторных электродов в катодной и анодной областях, а также суммарная рабочая область потенциалов (так называемое электрохимическое «окно») этих ионных жидкостей представлены в табл. 4.

Значения потенциалов разложения обеих ионных жидкостей в катодной области близки и составляют $(-2,5 \pm 0,1)$ В для всех электродов, что объясняется наличием одинакового бутилметилимидазолиевого катиона, обеспечивающего процесс восстановления ИЖ.

Область потенциалов разложения BMImTf_2N в анодной области несколько шире по сравнению с BMImPF_6 , что, очевидно, связано с большей устойчивостью аниона $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ к окислению. Как видно из табл. 4, наибольшие значения потенциалов разрядки ионных жидкостей в анодной области наблюдаются при использовании стеклогуглеродного индикаторного электрода в ионных жидкостях.

При использовании графитового электрода не удалось получить воспроизводимых вольтамперограмм. Предположительно компоненты ионной жидкости реагируют с графитовым материалом с образованием

Т а б л и ц а 4

Области поляризации различных индикаторных электродов (вспомогательный электрод – платина большой поверхности) в BMImPF_6 и BMImTf_2N .

| Электрод | $E_{\text{разряда фона}}$ (В) | | Электрохимическое «окно»*, (В) |
|---|-------------------------------|------------------|--------------------------------|
| | анодная область | катодная область | |
| BMImTf_2N | | | |
| Платина | 1,70 | -2,42 | 4,12 |
| Золото | 2,20 | -2,55 | 4,75 |
| Стеклоуглерод | 2,50 | -2,57 | 5,07 |
| BMImPF_6 | | | |
| Платина | 1,23 | -2,44 | 3,67 |
| Золото | 1,96 | -2,58 | 4,54 |
| Стеклоуглерод | 1,98 | -2,47 | 4,45 |

*Электрохимическое «окно» – область между потенциалами анодного и катодного разложения растворителя (ИЖ).

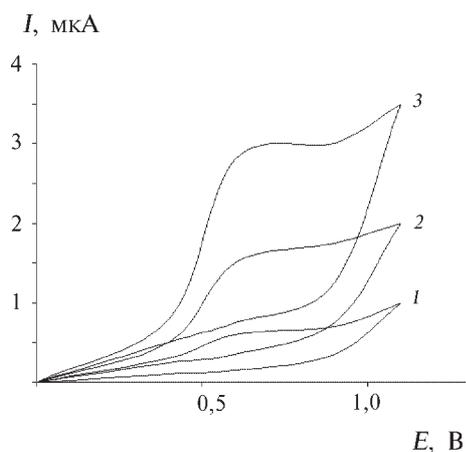


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора добутина в BMImPF_6 в зависимости от скорости развертки налагаемого потенциала (мВ/с): 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100

фторсодержащих соединений аналогично литературным данным для ионной жидкости с BF_4^- [26].

Вольтамперометрическое окисление катехоламинов в ионных жидкостях. На вольтамперограммах наблюдали волну предельного тока окисления ДБА с $E_{1/2} = 0,50\text{--}0,53$ В на платиновом и стеклоуглеродном электродах в BMImPF_6 в классическом режиме и несимметричный пик в дифференциально-импульсном режиме. Полученное значение потенциала полуволны соответствует примерно $E_{1/2}$ окисления гидроксильных групп катехольного фрагмента молекулы ДБА в водных растворах [21, 22].

В среде BMImTf_2N с использованием стеклоуглеродного электрода получены воспроизводимые вольтамперограммы при концентрациях ДБА до 10^{-6} М. Волна ДБА появляется при существенно меньших потенциалах $E_{1/2} = +0,11$ В, чем в BMImPF_6 , поэтому регистрацию вольтамперограмм в классическом ре-

жиме начинали с потенциалов $E_0 = -0,3$ В. Следует отметить, что при выдерживании раствора добутина на воздухе наблюдается уменьшение этой волны и появление новых волн при $E_{1/2} = +0,7$ В и $E_{1/2} = +1,2$ В, что, вероятно, связано с окислением разложившихся форм добутина [21].

Форма циклических вольтамперограмм раствора ДБА в BMImPF_6 (рис. 2) и BMImTf_2N , а также зависимость изменения $E_{1/2}$ от скорости развертки налагаемого потенциала (рис. 3, а), свидетельствуют о необратимости процесса окисления добутина. Зависимость величины предельного тока окисления ДБА от квадратного корня скорости развертки характерна для диффузионного контроля электродного процесса [27] (рис. 3, б). Отметим, что потенциал полуволны окисления ДБА увеличивается с ростом концентрации ДБА, что подтверждает вывод о необратимости электродного процесса.

Четкие волны окисления ДБА в BMImPF_6 получили при его высоких концентрациях (свыше $1 \cdot 10^{-3}$ М). По-видимому, довольно высокая вязкость BMImPF_6 (312 сПз) [6] и, как следствие, низкие коэффициенты диффузии электроактивного компонента приводят к низкой чувствительности определения.

При изучении вольтамперограмм растворов адреналина в BMImPF_6 не удалось получить воспроизводимый аналитический сигнал ввиду крайней неустойчивости адреналина. При вольтамперометрическом окислении адреналина в BMImTf_2N наблюдали волну при потенциалах $E_{1/2} = 0,7\text{--}0,8$ В, при этом с течением времени высота волны постепенно уменьшалась вплоть до полного исчезновения в результате разложения адреналина при контакте с воздухом.

При использовании BMImTf_2N (вероятно, вследствие его значительно меньшей вязкости) высота пре-

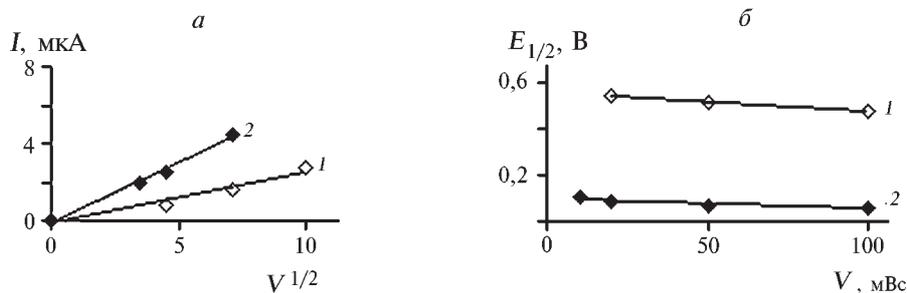


Рис. 3. Вольтамперометрические характеристики окисления добутина ($2 \cdot 10^{-4}$ М) в ионных жидкостях: зависимость анодного тока добутина от квадратного корня скорости развертки налагаемого потенциала (а), зависимость $E_{1/2}$ добутина от скорости развертки потенциала (б): 1 – BMImPF_6 , 2 – BMImTf_2N

дельного тока окисления добутамина существенно выше, чем при его окислении в VMImPF_6 . Нами получена линейная зависимость величины предельного тока окисления от концентрации добутамина в VMImTf_2N в интервале $6,75 \cdot 10^{-6}$ – $1,35 \cdot 10^{-4}$ М. Регистрацию вольтамперограмм проводили в классическом и дифференциально-импульсном режимах. Предел обнаружения составлял $4,5 \cdot 10^{-6}$ М.

С целью снижения предела обнаружения катехоламинов в ионных жидкостях были сделаны некоторые попытки оптимизации условий вольтамперометрического определения, для чего использовали повышение температуры, применение менее вязкого разбавителя и воздействие ультразвукового перемешивания.

Влияние температуры. Более интенсивный аналитический сигнал был получен при повышении температуры раствора ДБА в ионной жидкости. Известно, что при увеличении температуры ионных жидкостей происходит уменьшение вязкости ионных расплавов, которое сопровождается увеличением коэффициентов диффузии деполяризатора и ростом электропроводности таких электролитов [28]. Изучали влияние температуры на аналитический сигнал в интервале 22–60 °С с использованием стеклоглеродного электрода в дифференциально-импульсном режиме ($V = 20$ мВ/с; $\Delta E = 100$ мВ). Более значительное повышение температуры приводило к ускорению разложения добутамина. Увеличение температуры привело к росту величины анодного тока окисления добутамина, при этом аналитический сигнал с повышением температуры увеличивался в значительно большей степени в VMImPF_6 , чем в VMImTf_2N . Так, повышение температуры с 22 до 60 °С приводит к увеличению предельного тока окисления на 20 % при использовании VMImTf_2N , тогда как в VMImPF_6 ток

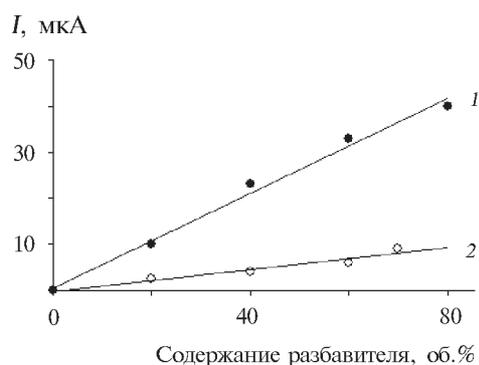


Рис. 4. Влияние содержания разбавителей на величину предельного тока окисления добутамина ($c = 2 \cdot 10^{-4}$ М) в VMImPF_6

увеличивается почти в 2 раза. Полученные зависимости тока от обратной температуры хорошо описываются известным соотношением для расплавов солей [29]:

$$\lg I_d = A - B \cdot (1/T),$$

где I_d – предельный ток, A и B – эмпирические коэффициенты, T – температура по Кельвину.

Линейная зависимость логарифма тока от обратной температуры позволяет сделать вывод о диффузионной природе предельного тока окисления.

Влияние разбавителей. Один из способов уменьшения вязкости растворов деполяризатора в ионной жидкости – разбавление полярным органическим растворителем с низкой вязкостью. С этой целью были выбраны ацетон и ацетонитрил, вязкость которых составляла 0,325 и 0,357 сПз соответственно [30], и которые, как известно из литературных данных, хорошо смешиваются с ионными жидкостями [31]. Установлено, что предельный ток окисления ДБА значительно возрастает при увеличении содержания разбавителей (рис. 4). Введение разбавителя позволило получить линейную зависимость величины анодного тока от концентрации добутамина в VMImPF_6 , что было невозможно при использовании чистого VMImPF_6 из-за большой вязкости этой ИЖ. Так, при соотношении VMImPF_6 :разбавитель, равном 2:3 и при использовании в качестве разбавителя менее летучего ацетонитрила (60 об.%) получена линейная зависимость предельного тока окисления в интервале содержаний добутамина $2 \cdot 10^{-5}$ – $3,5 \cdot 10^{-4}$ М в дифференциально-импульсном режиме.

Влияние ультразвука. Для увеличения аналитического сигнала использовали ультразвуковое излучение. Предположили, что в данном случае доставка электроактивного компонента к поверхности индикаторного электрода будет осуществляться не только за счет диффузии, но и в результате конвекции, вызванной ультразвуковым перемешиванием раствора. Величина предельного тока окисления $3 \cdot 10^{-3}$ М раствора ДБА в VMImPF_6 под действием ультразвука увеличилась на 33% для системы электродов стеклоглерод–платиновый стакан.

Еще большего эффекта удалось достичь при работе с VMImTf_2N – величина предельного тока под действием ультразвука увеличилась на 46% (стеклоглерод–платиновый стакан). Можно предположить, что использование платинового стаканчика в качестве вспомогательного электрода экранирует воздей-

Т а б л и ц а 5

Влияние насыщения водой на аналитический сигнал $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора добутина в VMImTf_2N (электроды: стеклоуглерод – платина)

| Условия измерения | $I_{\text{пр}}$, мкА (классический режим) | $I_{\text{пр}}$, мкА (дифференциально-импульсный режим) |
|-----------------------|---|---|
| До насыщения водой | 1,8±0,1 | 8,4±0,5 |
| После насыщения водой | 2,9±0,2 | 16±0,7 |

ствие ультразвука. Действительно, измерение в стеклянной ячейке на стеклоуглеродном электроде относительно платиновой пластинки показало возрастание аналитического сигнала под воздействием ультразвука на 65%.

Высокая экстракционная способность ионных жидкостей в сочетании с электропроводными свойствами позволяет рассчитывать на возможность экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов.

Как известно, VMImTf_2N отличается существенно меньшей вязкостью (52 сПз) по сравнению с VMImPF_6 (450 сПз), а также более гидрофобен и устойчив к гидролизу [6]. Эти особенности делают VMImTf_2N более перспективным для экстракционно-вольтамперометрических определений.

Экстракционно – вольтамперометрическое определение катехоламинов. Вольтамперометрия позволяет определять катехоламины в ионной жидкости, при этом минимальные концентрации определяемых

веществ (в результате применения ультразвукового перемешивания, разбавителей и повышения температуры) могут быть значительно понижены.

Следует отметить, что свойства экстрактов отличаются от свойств чистой ионной жидкости. При контакте с водой в некоторой степени уменьшается вязкость (от 450 до 397 сПз [6]) за счет растворения малых количеств воды в ионной жидкости, что напрямую влияет на аналитический сигнал. Так, мы наблюдали повышение предельного тока окисления добутина в ионной жидкости после контакта с водой (табл. 5).

Отметим, что увеличение сигнала со временем (после полного расслаивания фаз) нивелируется. Аналогичную картину наблюдали и при работе с экстрактами.

Содержание добутина после экстракции из водного раствора определяли как из концентрационной зависимости, так и методом добавок. Получена линейная зависимость предельного тока от концентрации добутина для экстракционно-вольтамперометрического определения добутина в VMImTf_2N в дифференциально-импульсном режиме, при этом величины предельных токов определяли сразу после экстракции в интервале концентраций $2,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,1 \cdot 10^{-4}$ М. Предел обнаружения составлял $1,2 \cdot 10^{-6}$ М.

Таким образом, показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов с использованием ИЖ, что позволяет выделять и определять катехоламины непосредственно в фазе электропроводящего экстракта.

Авторы также выражают благодарность проф. Л.А. Асланову за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-03-32340).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welton T. // Chem. Rev. 1999. **99**. P. 2071.
2. Olivier-Bourbigou H., Magna L. // J. Mol. Catalysis A: Chemical. 2002. **182-183**. P. 419.
3. Holbrey J.D., Seddon K.R. // Clean Products and Processes. 1999. **1**. P. 223.
4. Fischer T., Sethi A., Welton T., Woolf J. // Tetrahedron Let. 1999. **40**. P. 793.
5. Wilkes J.S., Zaworotko M.J. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1992. P. 965.
6. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., et al. // Green Chemistry. 2001. **3**. P. 156.
7. Ohno H., Yoshizawa M. // Solid State Ionics. 2002. **154-155**. P. 303.
8. Ito K., Nishina N., Ohno H. // Electrochimica Acta. 2000. **45**. P. 1295.
9. Suarez P.A.Z., Selbach V.M., Dupont J., et al. // Electrochimica Acta. 1997. **42**. No. **16**. P. 2533.
10. Chen Po-Yu, Sun I-Wen // Electrochimica Acta. 2000. **45**. P. 3163.
11. Endres F., El Abedin Sh. Z. // Chem. Comm. 2002. P. 892
12. Murase A., Nitta K., Hirato T., Awakura Y. // J. Applied Electrochem. 2001. **31**. P. 1089.
13. Compton D.L., Laszlo J.A. // J. Electroanal. Chem. 2002. **520**. P. 71.
14. Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski R.P., Rogers R.D. // Chem. Comm. 1998. P. 1765.
15. Dai S., Ju Y.H., Barnes C.E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. P. 1201.
16. Dietz M.L., Dzielawa J.A. // Chem. Comm. 2001. P. 2124.
17. Visser A.E., Swatloski P., Rogers R.D., et al. // Chem. Comm. 2001. P. 135.

18. Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.W. // Anal. Bioanal. Chem. 2003. **375**. P. 191.
19. Плетнев И.В., Формановский А.А., Смирнова С.В., Торочешникова И.И., Хачатрян К.С., Шведене Н.В., Немилова М.Ю. // ЖАХ. 2003. **58**. №7. С. 710.
20. Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I., Formanovsky A.A., Pletnev I.V. // Anal. Bioanal. Chem. 2004. **378**. P. 1369.
21. Hawley M.D., Tatawawadi S.V., Piekarski S., and Adams R.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. **18**. P. 447.
22. Krstulovic A.A. Quantitative analysis of Catecholamines and Related Compounds. Chichester, 1986. P. 46.
23. Bonhote P., Dias A.-P., Armand M., et al. // Inorg. Chem. 1996. **35**. P. 1168.
24. Шорманов В.К. // ЖПХ. 1965. **38**. № 6. С. 1327.
25. ACD/LogP. ACDLabs, Inc. <http://www.acdlabs.com>
26. Chandrasekaran M., Noel M., Krishnan V. // Talanta. 1990. **37**. P. 695.
27. Электрохимия органических соединений / Под ред. А. А. Байзера. М., 1976.
28. McFarlane D.R., Sun J., Golding J., Meakin P., Forsyth M. // Electrochimica Acta. 2000. **45**. P. 1271.
29. Делимарский Ю.К., Скобец Е.М. Полярграфия на твердых электродах. Киев, 1970. С. 185.
30. Справочник химика. М., 1963.
31. Koel M. // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 2000. **3**. P. 145.

Поступила в редакцию 15.06.04

EXTRACTION-VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF CATECHOLAMINES USING A NOVEL CLASS OF SOLVENTS: IONIC LIQUIDS

N.V. Shvedene, M.Yu. Nemilova, K.S. Khachatryan, N.A. Mamonov, A.V. Shukhaev, A.A. Formanovsky, I.V. Pletnev

(Division of Analytical Chemistry)

Extraction of catecholamines – dobutamine and adrenaline into Room Temperature Ionic Liquids (RTIL) – 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate BMImPF₆ and 1-butyl-3-methylimidazolium triflylimide BMImTf₂N, depending on pH of aqueous phase and phase contact time was investigated. Recoveries of dobutamine were 78±3 % and 94±2 %, and adrenaline were 11±2 % and 13±2 % into BMImPF₆ and BMImTf₂N, respectively. Electrochemical “window” of these RTILs on vitreous carbon, platinum and gold electrodes was determined. Anodic oxidation of dobutamine and adrenaline in RTILs was investigated by linear scan, cyclic and differential pulse voltammetry. Oxidation process irreversibility of investigated catecholamines in RTIL was established. Rise in temperature, applying of ultrasonic stirring, and also dilution of ionic liquid with organic solvents (acetone, acetonitrile) resulted in increasing anodic current. We demonstrated the possibility of extraction – voltammetric determination of catecholamines using RTILs. Linear dependence of anodic current vs. concentration of dobutamine after extraction into BMImTf₂N was observed in the concentration range 2,0·10⁻⁶–1,1·10⁻⁴ M; detection limit was 1,2·10⁻⁶ M.