

## 评述与进展

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01510

## 离子液体及其在电分析化学中的应用

上官小东<sup>1,2</sup> 汤宏胜<sup>1</sup> 刘锐晓<sup>1</sup> 郑建斌<sup>\*1</sup><sup>1</sup>(西北大学分析科学研究所, 陕西省电分析化学重点实验室, 西安 710069)<sup>2</sup>(宝鸡职业技术学院, 宝鸡 721013)

**摘 要** 离子液体由于具有导电性好、电化学电位窗口宽等特点而广泛应用于电分析化学领域。本文综述了 2007 年至 2010 年 5 月间, 离子液体在电分析化学领域中的应用情况, 引用参考文献 111 篇。

**关键词** 离子液体; 电分析化学; 综述

## 1 引言

1914 年, Walden<sup>[1]</sup> 制备了常温下为液态的硝酸乙基胺熔融盐 ( $[E_3N(NO_3)]$ )。1951 年, Hurly 等<sup>[2]</sup> 合成了见光易分解的室温融盐  $[BP][AlCl_3Br]$ ; 随后, Chum<sup>[3]</sup> 和 Wilkes<sup>[4]</sup> 等先后报道了熔融盐  $[BP][AlCl_4]$ ,  $[BMIM][AlCl_4]$ 。1992 年, Wilkes 等<sup>[5]</sup> 合成了以二烷基咪唑为阳离子, 以  $[BF_4]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[CH_3COO]^-$  和  $[SO_4]^{2-}$  为阴离子的一系列亲水性离子液体。直至 2001 年, 离子液体结构可设计<sup>[6~8]</sup> 及功能化离子液体<sup>[9]</sup> 的出现才使离子液体在各个领域的研究和应用得到了发展<sup>[10]</sup>。2003 年, Davis 等<sup>[11]</sup> 给出了离子液体的定义: 离子液体 (Ionic liquids, ILs) 指在室温及邻近室温下, 完全由大的有机阳离子和小的阴离子组成的呈液态的有机熔盐体系。

迄今为止, 离子液体已经在清洁燃料、有机合成、催化领域、分离体系及电化学等领域得到了广泛应用。其中, 在电化学领域, ILs 由于具有诸多独特性质, 如良好的导电性、宽达 6 V 的电位窗口以及结构可设计性等, 使其在电沉积、电池、电化学合成、电容器、传感器等研究方面受到了青睐<sup>[12]</sup>, 已有多篇综述文章发表<sup>[13~17]</sup>。本文综述了 2007 年至 2010 年 5 月间, ILs 在电分析化学领域的应用进展情况。

## 2 离子液体作为溶剂的研究

与水和一般的挥发性的有机溶剂相比, 离子液体具有非挥发性或“零”蒸汽压、粘度大、电化学窗口宽等独特的性质。因此, 在离子液体介质中, 研究有机小分子和生物大分子、金属化合物及气体等物质的电化学行具有重要意义。

### 2.1 有机小分子的电化学研究

与水及其它介质相比, 用离子液体作为电解质研究有机小分子的电化学行为具有一定的优越性。Ghilane 等<sup>[18]</sup> 在  $[EMIM][TFSI]$  体系中, 探讨了 4-硝基苯重氮盐在碳电极上的电化学还原反应机理。该研究发现, 键合在碳电极表面的硝基苯基团可能为单分子层分布; 且由于离子液体阳离子的存在, 溶液中一部分  $NO_2^-$  苯基团转化为  $NHOH$ -苯基团。Zhong 等<sup>[19]</sup> 使用  $[BMIM][PF_6]$ ,  $[BMIM][BF_4]$ ,  $[OMIM][PF_6]$  研究了 2-甲基-2-羟基丙醛的电化学氧化行为, 提出了可能的电极反应机理。Zhang 等<sup>[20]</sup> 在  $[BMIM][PF_6]$  中通过电化学聚合吡咯制备了聚吡咯 GCE 电极, 研究了抗坏血酸存在时多巴胺的电化学响应。该研究发现, 与在水溶液中相比, 多巴胺在离子液体中制备的修饰电极上具有更高的氧

2009-03-25 收稿; 2010-05-30 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 20875076) 资助项目

\* E-mail: zhengjb@nwnu.edu.cn

化电流。本课题组<sup>[21]</sup>在 [BMIM][BF<sub>4</sub>] 中, 采用 Pt 电极研究了碘化物氧化的电化学反应, 并用于 I<sup>-</sup> 的快速测定。该研究发现, 碘化物在 [BMIM][BF<sub>4</sub>] 中的平均扩散系数为  $2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 此值明显低于碘化物在传统溶剂中的扩散系数值。离子液体作为电解质, 具有水及其它介质所不具备的高导电能力, 有利于实验结果的测定; 但它对实验结果产生影响的原因有待于进一步研究。

## 2.2 生物大分子的电化学反应研究

在离子液体中, 研究生物大分子电化学反应已成为研究热点之一。Wang 等<sup>[22]</sup>在 [BMIM][BF<sub>4</sub>] 中, 研究了辣根过氧化物酶 (HRP) 的生物活性、稳定性, 实现了 HRP、Cyt c、血红蛋白 (Hb)、肌红蛋白 (Mb)、过氧化氢酶 (Cat) 的直接电化学和电催化<sup>[23~25]</sup>; 在 [BMIM][PF<sub>6</sub>] 中, 研究了固定在单壁碳纳米管 (SWNTs)-溴化十六烷基三甲铵表面活性剂复合膜中 HRP、Mb、Hb 的直接电化学和对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、过氧化氢丁酯的电催化影响<sup>[26]</sup>。Ding 等<sup>[27]</sup>在 [HEMIM][BF<sub>4</sub>]-水混合溶液中, 研究了 Mb 在石墨电极上的直接电化学反应。Zanoni 等<sup>[28]</sup>采用 Pt 微电极, 研究了碱基对腺嘌呤、鸟嘌呤在不同离子液体 ([N<sub>6,2,2,2</sub>][N(Tf)<sub>2</sub>], [BMIM][PF<sub>6</sub>], [Bpy][N(Tf)<sub>2</sub>], [BMIM][N(Tf)<sub>2</sub>], [Bpy][N(NC)<sub>2</sub>], [P<sub>14,6,6,6</sub>][FAP]) 中的电化学还原机理。本课题组在 [EMIM][BF<sub>4</sub>] 中, 采用壳聚糖 (Chi)-多壁碳纳米管 (MWCNTs) 制备的修饰电极, 实现了 HRP 的直接电化学和电催化<sup>[29]</sup>。

## 2.3 金属化合物和气体的电化学反应研究

文献 [30~35] 分别研究了金属及金属化合物在 ILs 中的电化学反应。文献 [36, 37] 在离子液体中研究了 NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 的电化学反应。Brandão 等<sup>[38]</sup>研究了 Cu 电极在 [BMIM][BF<sub>4</sub>] 中的电化学反应和曼散射现象。该研究发现, 离子液体所含基团不同对电极反应产生的影响不同。在离子液体中进行金属化合物和气体的电化学反应研究, 对扩大离子液体作为电解质的研究范围具有重要意义。

# 3 离子液体在新型碳糊电极研究方面的应用

传统碳糊电极 (TCPE) 通常使用石蜡作为粘合剂。与石蜡不同, 离子液体不仅可用作粘合剂制备离子液体碳糊电极 (CILE), 也可用作修饰剂制备离子液体修饰碳糊电极 (IL-CPE)。以下主要介绍亲水性和疏水性离子液体用于碳糊电极制备的研究情况。

## 3.1 亲水性离子液体碳糊电极的研究

将亲水性离子液体与液体石蜡或其它修饰剂混合, 可以制备亲水性离子液体碳糊电极 (IL-CPE)。本课题组制备了 IL-CPE ([HMIM]Br 和 [AMIM]Br), 研究了芦丁<sup>[39]</sup>、对氨基酚<sup>[40]</sup>的电化学反应并建立了其测定方法。Sun 等制备了 ILs 修饰碳糊电极 ([EMIM][BF<sub>4</sub>]), 研究了米吐尔的电化学反应并建立了其测定方法<sup>[41]</sup>; 制备了 Nafion-Mb-MWCNTs/CILE<sup>[42]</sup> 和聚乙烯醇 (PVA)-Hb-MWCNTs/CILE<sup>[43]</sup>, 研究了 Mb 和 Hb 的直接电子转移及对 TCA、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 NaNO<sub>2</sub> 的电催化活性; 制备了 MWNTs/CILE<sup>[44]</sup>, 研究了鸟嘌呤核苷的直接电化学反应。Faridbod 等<sup>[45]</sup>基于丹磺酰氯衍生物、MWCNTs、[BMIM][BF<sub>4</sub>] 等制备了碳糊 Er(III) 传感器。与 TCPE 相比, IL-CPE 表现出更好的可逆性和更高的灵敏度。这些研究工作, 虽然拓宽了离子液体的应用范围, 但 IL-CPE 存在背景电流较大等缺点。

## 3.2 疏水性离子液体碳糊电极的研究

常用于制备碳糊电极的疏水性离子液体主要有咪唑类和吡啶类两种。其中, 疏水性咪唑类离子液体碳糊电极研究已取得了积极进展。Sun 等制备了 CILE ([BMIM][PF<sub>6</sub>]), 分别用壳聚糖-皂土有机无机复合膜<sup>[46]</sup>、海藻酸钠水凝胶膜 (SA)<sup>[47]</sup>、Nafion-nano-ZnO 膜<sup>[48]</sup> 和 Nafion-nano-CdS 膜<sup>[49]</sup> 固定 Hb, 研究了对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和三氯乙酸 (TCA) 的电催化行为; 制备了 Nafion-Hb-Au/CILE, 研究了对 TCA 的电催化行为<sup>[50]</sup>。Wang 等<sup>[51]</sup>将 Mb、Hb、HRP 分别与 [BMIM][PF<sub>6</sub>]、碳粉和液体石蜡混合, 制备了 CILE ([BMIM][PF<sub>6</sub>]) 用于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的测定。Franzoi 等<sup>[52]</sup>将漆酶、ILs ([BMIM][PF<sub>6</sub>], [BMIM][BF<sub>4</sub>])、石蜡油和石墨粉混合制备了生物传感器用于植物提取物迷迭香酸的测定。本课题组研究了对乙酰氨基酚 (PCT) 在 CILE ([BMIM][PF<sub>6</sub>]) 上的电化学反应, 测定了片剂及尿样中 PCT 的含量<sup>[53]</sup>。Brondani 等<sup>[54]</sup>制备了基于 [BMIM][PF<sub>6</sub>] 和甲壳素的玉米过氧化物酶生物传感器, 用于肾上腺素的方波伏安法

测定。Maguerroski 等<sup>[55]</sup>制备了基于 [BMIM][TNF<sub>2</sub> ] 的松果仁过氧化物酶生物传感器,用于安息香酸的方波伏安测定。Li 等<sup>[56]</sup>制备了 Mb-Nafion-[BMIM][PF<sub>6</sub>]/CPE,实现了 Mb 的直接电化学,研究了 TCA 的电催化行为。上述研究所采用的疏水性咪唑类离子液体可加快待测物与电极表面间的电子转移;疏水性咪唑类离子液体与其它物质混合后,可提供优良的生物相容性界面,易于蛋白质(酶)在电极表面的固定和保持其生物活性,利于蛋白质(酶)发生氧化还原反应。

疏水性吡啶类 CILE 的研究也取得了进展。Safavi 等制备了稳定性好、灵敏度高的 CILE ([Opy][PF<sub>6</sub>]),并开展了下列工作:研究了 Hb 的直接电化学和对 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、亚硝酸盐的电催化行为<sup>[57]</sup>;在 CILE 上电沉积 Pd 纳米粒子阵列,研究了对溶解 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、DA、AA<sup>[58]</sup>和胍<sup>[59]</sup>的电催化影响;研究了亚硫酸盐的电催化氧化,测定了其在矿泉水、葡萄汁和啤酒中的含量<sup>[60]</sup>;比较研究了 CySH 在 CILE 和 GCE 上的电化学行为,探讨了 CySH 的反应机理,检测了其在豆乳中的含量<sup>[61]</sup>;研究了葡萄糖在纳米 Ni(OH)<sub>2</sub>/CILE 上的电催化氧化,并在 AA、UA 存在下测定了血样中葡萄糖的含量<sup>[62]</sup>。Sun 等<sup>[63]</sup>制备并表征了离子液体([BPy][PF<sub>6</sub>])碳糊电极,并利用该电极研究了儿茶酚<sup>[64]</sup>、单链 DNA(ssDNA)<sup>[65]</sup>、多巴胺(DA)<sup>[66]</sup>、硝基酚<sup>[67]</sup>、腺嘌呤和鸟嘌呤<sup>[68]</sup>和鸟嘌呤核苷<sup>[69]</sup>的电化学行为;制备了 Nafion-nano-CaCO<sub>3</sub>-Hb/CILE<sup>[70]</sup>和 Mb-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SA-[DMIM]Br/CILE<sup>[71]</sup>,研究了其对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、TCA 和 NaNO<sub>2</sub> 还原的电催化作用。本课题组以 CILE([BuPy][PF<sub>6</sub>])为基体电极,制备了 GOx/CILE<sup>[72]</sup>、Mb/CILE<sup>[73]</sup>修饰电极,实现了 GOx、Mb 的直接电化学;通过自组制备了 Mb/DNA/CILE<sup>[74]</sup>,实现了 Mb 的直接电化学,研究了其对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 TCA 的电催化活性的影响。综上所述,疏水性吡啶类 CILE 能够克服疏水性咪唑类 CILE 在电催化反应中出现的较大背景电流问题,且电极的强度、灵敏度、重现性均得到了改善,但电极稳定性尚需进一步提高。

## 4 基于离子液体的电化学传感器研究

### 4.1 基于碳纳米管-离子液体凝胶的电化学传感器研究

将离子液体应用于电化学传感器的构置,可从根本上改善传感器的分析性能。Fukushima 等<sup>[75]</sup>将碳纳米管与离子液体混合并加以研磨得到黑色凝胶,该凝胶具有稳定性好、导电性高、生物相容性好、在吸附材料上易转化为固体等特点。基于此凝胶,研究者制备了一系列新型电化学生物传感器。Xiao 等制备了 SWNTs-[OMIM][PF<sub>6</sub>]/GCE<sup>[76]</sup>和 SWNTs-[BMIM][PF<sub>6</sub>]/GCE<sup>[77]</sup>,研究了叶酸和甲基对硫磷的电化学行为;并在 MWNTs-IL([OMIM][PF<sub>6</sub>])凝胶膜表面电沉积三元合金纳米粒子(PtRuNi),制备了 PtRuNi-IL-MWNT/GCE 用于乙醇检测<sup>[78]</sup>。Liu 等<sup>[79]</sup>制备了 GOx-MWNTs-[BMIM][PF<sub>6</sub>]凝胶修饰电极,研究了 GOx 的直接电化学和对葡萄糖的电催化。Du 等<sup>[80]</sup>制备了 SWNTs-ILs([BMIM][BF<sub>4</sub>])和 [BMIM][PF<sub>6</sub>]复合膜,用于固定 Mb、HRP、Cyt c,研究了其直接电化学和电催化。Choi 等<sup>[81]</sup>制备了有机磷水解酶-MWNTs-ILs([BMIM][BF<sub>4</sub>])、[BMIM][PF<sub>6</sub>]和 [BMIM][NTf<sub>2</sub>])凝胶/Au 修饰电极,研究了 ILs 对有机磷水解酶电化学行为和生物催化的影响。

利用碳纳米管-离子液体凝胶所构置的传感器,可研究电活性物质的电化学行为,但离子液体、碳纳米管对电活性物质电化学行为影响的机理研究有待深入。

### 4.2 基于离子液体-纳米材料电化学传感器研究

将纳米材料分散到离子液体中可制得离子液体-纳米复合材料,该复合材料可改善电极的表面结构和性能,增大待研究物质的电流响应信号,提高电化学传感器的分析性能。文献[82-83]研究了 HRP 在 C<sub>16</sub>-C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-[OMIM][PF<sub>6</sub>]-HRP/GCE 和 HRP-Gel-DMF-[OMIM][PF<sub>6</sub>]/GCE 上的电化学行为,实现了对溶解氧和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的电催化;制备了 C<sub>12</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-[P<sub>6,6,6,14</sub>][NTf<sub>2</sub>]-MWNTs/GCE 并用于辣椒粉和蕃茄酱中苏丹 I 的测定<sup>[84]</sup>。Chen 等<sup>[85]</sup>研究了 HRP 在 Nafion-[BMIM][PF<sub>6</sub>]/GCE 上的直接电化学和电催化行为。

本课题组采用自组合法制备了 Hb/IL([BMIM][BF<sub>4</sub>])/DNA/PDDA/ITO<sup>[86]</sup>,采用滴涂法制备了 Hb-[BMIM][BF<sub>4</sub>]-HA/GCE<sup>[87]</sup>、Chi-Cyt c-IL-MWNTs/GCE<sup>[88]</sup>、Mb-[EMIM][BF<sub>4</sub>]-HA/GCE<sup>[89]</sup>和 GG-

[BMIM][BF<sub>4</sub>]-HRP/GCE<sup>[90]</sup> 5 种生物电化学传感器,实现了 Hb、Cyt c、Mb、HRP 的直接电化学和对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 电催化;采用自组装法制备了血色素蛋白质(Hb、Mb、Cyt c)/多孔碳纳米纤维(PCNF)/IL/Chi 膜修饰电极<sup>[91]</sup>,实现了血色素蛋白质的直接电化学,并研究了对氧、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和亚硝酸盐的电催化。Yu 等<sup>[92]</sup>研究了 Hb-[BMIM][BF<sub>6</sub>]-硅质泡沫(MSFs)/GCE 上 Hb 的直接电子转移和电催化行为;Zhang 等<sup>[93]</sup>制备了 Hb-聚乙烯醇(PVA)-[OMIM][PF<sub>6</sub>]/GCE,研究了 Hb 的直接电化学和对氧、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和亚硝酸盐的电催化,结果发现用 PVA-GNP-[OMIM][PF<sub>6</sub>]/GCE 固定 Hb 效果更好。

Safavi 等<sup>[94]</sup>制备了基于 Nafion-Mb-IL/GCE 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生物传感器。Zhu 等<sup>[95]</sup>制备了涂有金纳米棒的硅石-Mb/[BMIM][BF<sub>4</sub>]溶胶-凝胶/GCE 电化学传感器,研究了 Mb 的直接电化学和对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、亚硝酸盐的电催化。

Yang 等<sup>[96]</sup>制备了 GOx-功能化的离子液体(PFIL)-sol-gel 膜/GCE,研究了对葡萄糖的电催化,与不含 PFIL 的杂膜相比,该修饰电极对葡萄糖呈现出增强的电流响应。Zeng 等用不同离子液体制备了 GOx-GNP-DMF-ILs/GCE,研究了这些离子液体对修饰膜内 GOx 直接电化学、热稳定性和对葡萄糖的电催化的影响<sup>[97]</sup>;制备了 PtCoNPs-功能化环糊精(CD)-IL/GCE 无酶葡萄糖传感器<sup>[98]</sup>;制备了 NAs-DMF-GOx/[BMIM][PF<sub>6</sub>]/GCE<sup>[99]</sup>、SWNTs-[OMIM][PF<sub>6</sub>]-GNP/GCE<sup>[100]</sup>和 AuPt-MWNT-[P<sub>6,6,6,14</sub>][NTf<sub>2</sub>]/GCE<sup>[101]</sup>,测定了血浆与啤酒中葡萄糖、牛奶中氯霉素的含量。本课题组<sup>[102]</sup>通过化学合成、电沉积和自组装法制备了 GOx-IL-GNP-IL-SWCNT/GCE,研究了 GOx 的直接电化学和对葡萄糖的电催化。王孟冬等<sup>[103]</sup>将 GOx-氨基酸离子液体(AAILs)修饰在 CNTs/GCE 上,制得 GOx-AAILs/CNTs/GCE 电极,实现了葡萄糖氧化酶的直接电化学;该传感器具有良好的稳定性和排除常见共存物尿酸和抗坏血酸干扰的能力。

Gopalan 等<sup>[104]</sup>采用电沉积法将 MWCNTs-Au 修饰于 ITO 电极表面,利用 Chi-IL 固定胆固醇氧化酶(ChOx),制备了胆固醇生物传感器。由于 MWCNTs(SH)、Au、Chi 和 IL 的协同作用,该研究者制备的传感器具有灵敏度高、响应时间短、重复性好和稳定时间长等特点。Pauliukaite 等<sup>[105]</sup>将功能化的 MWCNTs 均匀分散于 ILs([BMIM][NTf<sub>2</sub>],[BMPY][NTf<sub>2</sub>],[BMIM][NO<sub>3</sub>])中所得到的复合物修饰在 GCE 和碳膜电极上,制备了生物电化学传感器,研究发现 MWCNTs-[BMIM][NTf<sub>2</sub>]修饰膜具有较好效果。

Zhao 等<sup>[106]</sup>制备了二茂铁(Fe)-[EMIM][BF<sub>4</sub>]-Nafion/BPG,建立了测定 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的方法。该传感器制备简单、具有良好的稳定性和抗干扰能力。

综上所述,以上研究者采用复合膜制备得到的修饰电极,对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等物质具有良好的电催化能力,但离子液体在所构置的传感器中的作用机理尚需进一步探讨。另外,该类电化学传感器构置的方法由最初的滴涂法,逐渐被效果更好的自组装法、电沉积法等方法所替代。构置传感器的离子液体也由简单的离子液体向功能化、按需要设计型的方向发展。

#### 4.3 离子液体-DNA 电化学传感器研究

Zhang 等制备了 CeO<sub>2</sub>-SWNTs-[BMIM][PF<sub>6</sub>]/GCE 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SPAN/CILE,实现了目标 DNA 的灵敏检测<sup>[107]</sup>和杂交 DNA 的检测<sup>[108]</sup>。Xiao 等<sup>[109]</sup>制备了 [OMIM][PF<sub>6</sub>]-MWNTs-GNP/GCE,较好分离了鸟嘌呤(G)和腺嘌呤(A)的氧化峰,实现了 G 和 A 的灵敏检测,测定了牛奶、血浆和尿样中 G 和 A 的含量。Sun 等<sup>[110]</sup>制备了基于 Chi-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MWNTs/CILE([HP][PF<sub>6</sub>])的 DNA 传感器,用于猪小肠结肠炎耶尔森菌基因序列的测定。Ren 等<sup>[111]</sup>基于掺杂 [C<sub>12</sub>MIM][PF<sub>6</sub>]和聚苯胺纳米管的,制备了计时库仑 DNA 传感器,用于目标 DNA 检测。与上述 DNA 传感器比较, Ren 等<sup>[111]</sup>制备的传感器具有更低的检测限。离子液体-DNA 电化学传感器的出现,拓宽了电化学生物传感器的研究领域。

## 5 展 望

离子液体作为一种新型软功能材料和“绿色”溶剂,已成为研究物质电化学行为不可缺少的新型溶剂和支持电解质、制备修饰电极和电化学生物传感器的新型粘合剂和修饰剂。可以预期,随着功能化、可设计型离子液体以及离子液体对各种电化学过程影响机理研究的进一步深入,离子液体在电分析化学中的应用必将进一步丰富电分析化学的研究内容、促进离子液体电化学的发展。

## References

- 1 Walden P B. *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* ,**1914** ,1800: 405 ~ 422
- 2 Hurley F H , Wier T P. *J. Electrochem. Soc.* ,**1951** ,98: 207 ~ 212
- 3 Chum H L , Koch V R , Miller L L , Osteryong R A. *J. Electrochem. Soc.* ,**1975** ,97( 11) : 3264 ~ 3265
- 4 Wilkes J S , Levisky J A , Wilson R A , Hussey C L. *Inorg. Chem.* ,**1982** ,21( 3) : 1263 ~ 1264
- 5 Wilkes J S , Zaworotko M. *Chem. Commun.* ,**1992** ,13: 965 ~ 967
- 6 Fuller J , Carlin R T. *J. Chem. Crystallogr.* ,**1994** ,24( 8) : 489 ~ 493
- 7 Carlin R T , De Long H C , Fuller J , Trulove P C. *J. Electrochem. Soc.* ,**1994** ,141( 7) : L73 ~ L76
- 8 Fuller J , Carlin R T , De Long H C , Haworth D. *Chem. Commun.* ,**1994** ,3: 299 ~ 300
- 9 Bonhote P , Dias A P , Papageorgiou N , Kalyanasundaram K , Gratzel M. *Inorg. Chem.* ,**1996** ,35( 5) : 1168 ~ 1178
- 10 Visser A E , Swatloski R P , Reichert W M , Davis J H J , Rogers R D , Mayton R , Sheff S , Wierzbicki A. *Chem. Commun.* ,**2001** ,1 ,135 ~ 136
- 11 Davis J H , Fox P A. *Chem. Commun.* ,**2003** ,11: 1209 ~ 1212
- 12 Viswanathan G , Murugesan S , Pushparaj V , Nalamasu O , Ajayan P M , Linhardt R J. *Biomacromolecules* ,**2006** ,7( 2) : 415 ~ 418
- 13 Endres F Z. *Phy. Chem.* ,**2004** ,218 ( 2) : 255 ~ 283
- 14 Buzzeo M C , Evans R G , Compton R G. *Chem. Phys. Chem.* ,**2004** ,5( 8) : 1106 ~ 1120
- 15 Galinski M , Lewandowski A , Stepniak I. *Electrochim. Acta* ,**2006** ,51( 26) : 5567 ~ 5580
- 16 Wei D , Ivaska A. *Anal. Chim. Acta* ,**2008** ,607( 2) : 126 ~ 135
- 17 SUN Wei ( 孙 伟) , GAO Rui-Fang ( 高瑞芳) , JIAO Kui ( 焦 奎) . *Chinese J. Anal. Chem.* ( 分析化学) ,**2007** ,35( 12) : 1813 ~ 1819
- 18 Ghilane J , Martin P , Fontaine O , Lacroix J C , Randriamahazaka H. *Electrochem. Commun.* ,**2008** ,10( 7) : 1060 ~ 1063
- 19 Zhong J F , He D L , Zhou Z , Xu Y B. *Chinese Chem. Lett.* ,**2008** ,19( 3) : 319 ~ 323
- 20 Zhang A J , Chen J , Niu D F , Wallace G G , Lu J X. *Synthetic Met.* ,**2009** ,159( 15-16) : 1542 ~ 1545
- 21 Zhang Y , Zheng J B. *Electrochim. Acta* ,**2007** ,52( 12) : 4082 ~ 4086
- 22 Wang S F , Chen T , Zhang Z L , Pang D W. *Electrochem. Commun.* ,**2007** ,9( 6) : 1337 ~ 1342
- 23 Wang S F , Chen T , Zhang Z L , Pang D W , Wong K Y. *Electrochem. Commun.* ,**2007** ,9( 7) : 1709 ~ 1714
- 24 Xiong H Y , Chen T , Zhang X H , Wang S F. *Electrochem. Commun.* ,**2007** ,9( 11) : 2671 ~ 2675
- 25 Xiong H Y , Chen T , Zhang X H , Wang S F. *Electrochem. Commun.* ,**2007** ,9( 7) : 1648 ~ 1654
- 26 Xu H , Xiong H Y , Zeng Q X , Jia L , Wang Y , Wang S F. *Electrochem. Commun.* ,**2009** ,11( 2) : 286 ~ 289
- 27 Ding S F , Xu M Q , Zhao G , Wei X W. *Electrochem. Commun.* ,**2007** ,9( 2) : 216 ~ 220
- 28 Zanon M V B , Rogers E I , Hardacre C , Compton R G. *Anal. Chim. Acta* ,**2010** ,659( 1-2) : 115 ~ 121
- 29 ZHANG Ya ( 张 亚) , ZHENG Jian-Bin ( 郑建斌) . *Acta Chim. Sinica*( 化学学报) ,**2008** ,66 ( 19) : 2124 ~ 2130
- 30 Tachikawa N , Serizawa N , Katayama Y , Miura T. *Electrochim. Acta* ,**2008** ,53( 22) : 6530 ~ 6534
- 31 Deng M J , Chen P Y , Sun I W. *Electrochim. Acta* ,**2007** ,53( 4) : 1931 ~ 1938
- 32 Jayakumar M , Venkatesan K A , Srinivasan T G. *Electrochim. Acta* ,**2007** ,52( 24) : 7121 ~ 7127
- 33 Jayakumar M , Venkatesan K A , Srinivasan T G. *Electrochim. Acta* ,**2008** ,53( 6) : 2794 ~ 2801
- 34 Andriyko Y , Nauer G E. *Electrochim. Acta* ,**2007** ,53( 6) : 957 ~ 962
- 35 Yamagata M , Tachikawa N , Katayama Y , Miura T. *Electrochim. Acta* ,**2007** ,52( 9) : 3317 ~ 3322
- 36 Broder T L , Silvester D S , Aldous L , Hardacre C , Compton R G. *J. Phy. Chem. B* ,**2007** ,111( 27) : 7778 ~ 7785
- 37 Silvester D S , Ward K R , Aldous L , Hardacre C , Compton R G. *J. Electroanal. Chem.* ,**2008** ,618( 1-2) : 53 ~ 60
- 38 Brandão C R R , Costa L A F , Breyer H S , Rubim J C. *Electrochem. Commun.* ,**2009** ,11( 9) : 1846 ~ 1848
- 39 Zhang Y , Zheng J B. *Talanta* ,**2008** ,77( 1) : 325 ~ 330
- 40 Zhang Y , Zheng J B. *Chinese J. Chem.* ,**2007** ,25( 11) : 1652 ~ 1657
- 41 Sun W , Jiang Q , Wang Y , Jiao K. *Sensor. Actuat. B* ,**2009** ,136( 2) : 419 ~ 424
- 42 Sun W , Li X Q , Wang Y , Li X , Zhao C Z , Jiao K. *Bioelectrochemistry* ,**2009** ,75( 2) : 170 ~ 175
- 43 Sun W , Li X Q , Wang Y , Zhao R J , Jiao K. *Electrochim. Acta* ,**2009** ,54( 17) : 4141 ~ 4148
- 44 Sun W , Li Y Z , Duan Y Y , Jiao K. *Electrochim. Acta* ,**2009** ,54( 16) : 4105 ~ 4110

- 45 Faridbod F, Ganjali M R, Larijani B, Norouzi P. *lectrochim. Acta*, **2009**, 55(1): 234 ~ 239
- 46 SUN Wei(孙伟), GAO Rui-Fang(高瑞芳), WANG Dandan(王丹丹), JIAO Kui(焦奎). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), **2007**, 23(8): 1247 ~ 1251
- 47 Sun W, Wang D D, Gao R F, Sun J, Jiao K. *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9(5): 1159 ~ 1164
- 48 Sun W, Zhai Z Q, Wang D D, Liu S F, Sun J, Jiao K. *Bioelectrochemistry*, **2009**, 74(2): 295 ~ 300
- 49 Sun W, Wang D D, Li G C, Zhai Z Q, Zhao R J. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53(28): 8217 ~ 8221
- 50 Sun W, Qin P, Zhao R J, Jiao K. *Talanta*, **2010**, 80(5): 2177 ~ 2181
- 51 Wang S F, Xiong H Y, Zeng Q X. *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9(4): 807 ~ 812
- 52 Franzoi A C, Dupont J, Spinelli A, Vieira I C. *Talanta*, **2009**, 77(4): 1322 ~ 1327
- 53 Shangguan X D, Zhang H F, Zheng J B. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 391(3): 1049 ~ 1055
- 54 Brondani D, Dupont J, Spinelli A, Vieira I C. *Sensor. Actuat B: Chemical*, **2009**, 138(1): 236 ~ 243
- 55 Maguerroski K D S, Fernandes S C, Franzoi A C, Vieira I C. *Enzyme Microb. Tech.*, **2009**, 44(6-7): 400 ~ 405
- 56 Li X Q, Zhao R J, Wang Y, Sun X Y, Sun W, Zhao C Z, Jiao K. *Electrochim. Acta*, **2010**, 55(6): 2173 ~ 2178
- 57 Safavi A, Maleki N, Moradlou O, Sorouri M. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10(3): 420 ~ 423
- 58 Safavi A, Maleki N, Tajabadi F, Farjami E. *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9(8): 1963 ~ 1968
- 59 Maleki N, Safavi A, Farjami E, Tajabadi F. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 611(2): 151 ~ 155
- 60 Safavi A, Maleki N, Momeni S, Tajabadi F. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 625(1): 8 ~ 12
- 61 Maleki N, Safavi A, Sedaghati F, Tajabadi F. *Anal. Biochem.*, **2007**, 369(2): 149 ~ 153
- 62 Safavi A, Maleki N, Farjamia E. *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, 24(6): 1655 ~ 1660
- 63 SUN Wei(孙伟), GAO Rui-Fang(高瑞芳), BI Rui-Feng(毕瑞峰), JIAO Kui(焦奎). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(4): 567 ~ 570
- 64 Sun W, Li Y Z, Yang M X, Li J, Jiao K. *Sensors and Actuators B*, **2008**, 133(2): 387 ~ 392
- 65 Sun W, Li Y Z, Yang M X, Liu S F, Jiao K. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10(2): 298 ~ 301
- 66 Sun W, Yang M X, Jiao K. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 389(4): 1283 ~ 1291
- 67 Sun W, Yang M X, Jiang Q, Jiao K. *Chinese Chem. Lett.*, **2008**, 19(10): 1156 ~ 1158
- 68 Sun W, Li Y Z, Duan Y Y, Jiao K. *Biosens. Bioelectron.*, **2008**, 24(4): 988 ~ 993
- 69 Sun W, Duan Y Y, Li Y Z, Gao H W, Jiao K. *Talanta*, **2009**, 78(3): 695 ~ 699
- 70 Sun W, Gao R F, Jiao K. *J. Phy. Chem. B*, **2007**, 111(17): 4560 ~ 4567
- 71 Zhan T R, Xi M Y, Wang Y, Sun W, Hou W G. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2010**, 346(1): 188 ~ 193
- 72 Shangguan X D, Zhang H F, Zheng J B. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10(8): 1140 ~ 1143
- 73 Shangguan X D, Zheng J B. *Electroanalysis*, **2009**, 21(7): 881 ~ 886
- 74 Gao R F, Zheng J B. *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11(7): 1527 ~ 1529
- 75 Fukushima T, Kosaka A, Lshimura Y, Yamamoto T, Takigawa T, Ishii N, Aida T. *Science*, **2003**, 300(5628): 2072 ~ 2075
- 76 Xiao F, Ruan C P, Liu L H, Yan R, Zhao F Q, Zeng B Z. *Sensors and Actuators B*, **2008**, 134(2): 895 ~ 901
- 77 Fan S S, Xiao F, Liu L Q, Zhao F Q, Zeng B Z. *Sensors and Actuators B*, **2008**, 132(1): 34 ~ 39
- 78 Xiao F, Zhao F Q, Zeng J J, Zeng B Z. *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11(7): 1550 ~ 1553
- 79 Liu Y, Liu L, Dong S J. *Electroanalysis*, **2007**, 19(1): 55 ~ 59
- 80 Du P, Liu S N, Wu P, Cai C X. *Electrochim. Acta*, **2007**, 52(23): 6534 ~ 6547
- 81 Choi B G, Park H, Park T J, Kim D H, Lee S Y, Hong W H. *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11(3): 672 ~ 675
- 82 Li J W, Liu L H, Xiao F, Gui Z, Yan R, Zhao F Q, Hu L, Zeng B Z. *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, 613(1): 51 ~ 57
- 83 Yan R, Zhao F Q, Li J W, Xiao F, Fan S S, Zeng B Z. *Electrochim. Acta*, **2007**, 52(26): 7425 ~ 7431
- 84 Mo Z R, Zhang Y F, Zhao F Q, Xiao F, Guo G P, Zeng B Z. *Food Chem.*, **2010**, 121(1): 233 ~ 237
- 85 Chen H J, Wang Y L, Liu Y, Wang Y Z, Qi L, Dong S J. *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9(3): 469 ~ 474
- 86 Gao R F, Zheng J B, Qiao L F. *Electroanalysis*, **2010**, 22(10): 1084 ~ 1089
- 87 Gao R F, Shangguan X D, Qiao G J, Zheng J B. *Electroanalysis*, **2008**, 20(23): 2537 ~ 2542
- 88 Zhang Y, Zheng J B. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10(9): 1400 ~ 1403
- 89 Zhang Y, Zheng J B. *Electrochim. Acta*, **2008**, 54(2): 749 ~ 754

- 90 Shangguan X D , Zheng J B , Sheng Q L. *Electroanalysis* , **2009** , 21( 13 ) : 1469 ~ 1474
- 91 Sheng Q L , Zheng J B , Shangguan X D , Lin W H , Li Y Y , Liu R X. *Electrochim. Acta* , **2010** , 55( 9 ) : 3185 ~ 3191
- 92 Yu J J , Zhao T , Zhao F Q , Zeng B Z. *Electrochim. Acta* , **2008** , 53( 19 ) : 5760 ~ 5765
- 93 Zhang Y F , Yan R , Zhao F Q , Zeng B Z. *Colloids Surface B* , **2009** , 71( 2 ) : 288 ~ 292
- 94 Safavi A , Farjami F. *Anal. Biochem.* , **2010** , 402( 1 ) : 20 ~ 25
- 95 Zhu W L , Zhou Y , Zhang J R. *Talanta* , **2009** , 80( 1 ) : 224 ~ 230
- 96 Yang F , Jiao L S , Shen Y F , Xu X Y , Zhang Y J , Niu L. *J. Electroanal. Chem.* , **2007** , 608( 1 ) : 78 ~ 83
- 97 Li J W , Fan C , Xiao F , Yan R , Fan S S , Zhao F Q , Zeng B Z. *Electrochim. Acta* , **2007** , 52( 20 ) : 6178 ~ 6185
- 98 Zhao F Q , Xiao F , Zeng B Z. *Electrochem. Commun.* , **2010** , 12( 1 ) : 168 ~ 171
- 99 Li J W , Yu J J , Zhao F Q , Zeng B Z. *Anal. Chim. Acta* , **2007** , 587( 1 ) : 33 ~ 40
- 100 Xiao F , Zhao F Q , Li J W , Yan R , Yu J J , Zeng B Z. *Anal. Chim. Acta* , **2007** , 596( 1 ) : 79 ~ 85
- 101 Xiao F , Mo Z R , Zhao F Q , Zeng B Z. *Electrochem. Commun.* , **2008** , 10( 11 ) : 1740 ~ 1743
- 102 Gao R F , Zheng J B. *Electrochem. Commun.* , **2009** , 11( 3 ) : 608 ~ 611
- 103 WANG Meng-Dong ( 王孟冬 ) , NIE Zhou ( 聂舟 ) , XU Xia-Hong ( 徐霞红 ) , YAO Shou-Zhuo ( 姚守拙 ) . *Sci. China Ser. B( 中国科学 B )* , **2009** 39( 11 ) : 1568
- 104 Gopalan A I , Lee K P , Ragupathy D. *Biosens. Bioelectron.* , **2009** , 24( 7 ) : 2211 ~ 2217
- 105 Pauliukaite R , Murnaghan K D. , Doherty A P. , Brett C M A. *J. Electroanal. Chem.* , **2009** , 633( 1 ) : 106 ~ 112
- 106 Zhao G C , Xu M Q , Zhang Q. *Electrochem. Commun.* , **2008** , 10( 12 ) : 1924 ~ 1926
- 107 Zhang W , Yang T , Zhuang X M , Guo Z Y , Jiao K. *Biosens. Bioelectron.* , **2009** , 24( 8 ) : 2417 ~ 2422
- 108 Zhang W , Yang T , Li X , Wang D B , Jiao K. *Biosens. Bioelectron.* , **2009** , 25( 2 ) : 428 ~ 434
- 109 Xiao F , Zhao F Q , Li J W , Liu L Q , Zeng B Z. *Electrochim. Acta* , **2008** , 53( 26 ) : 7781 ~ 7788
- 110 Sun W , Qin P , Gao H W , Li G C , Jiao K. *Biosens. Bioelectron.* , **2010** , 25( 6 ) : 1264 ~ 1270
- 111 Ren R , Leng C C , Zhang S S. *Biosens. Bioelectron.* , **2010** , 25( 9 ) : 2089 ~ 2094

## Ionic Liquids and Its Application in Electroanalytical Chemistry

SHANGGUAN Xiao-Dong<sup>1,2</sup> , TANG Hong-Shen<sup>1</sup> , LIU Rui-Xiao<sup>1</sup> , ZHENG Jian-Bin<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>( Institute of Analytical Science/Shaanxi Provincial Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry ,  
Northwest University , Xi'an 710069)

<sup>2</sup>( Baoji Vocational Technology College , Baoji 721013)

**Abstract** Ionic liquids have been widely used in the field of electroanalytical chemistry because of their unique properties , such as wide electrochemical window , high conductivity etc. In this paper , the application of ionic liquids in electroanalytical chemistry was reviewed with 111 references.

**Keywords** Ionic liquids; Electroanalytical chemistry; Review

( Received 25 March 2010; accepted 30 May 2010)

## 《稀土元素及其分析化学》

该书详述了稀土元素的基本性质、稀土化合物的性质与合成、稀土化学反应的基本原理与应用以及稀土分析化学的基本知识。全书内容包括稀土元素的电子结构和镧系收缩、磁学和光学性质、各价态化合物的性质、制备、分析及分析方法；稀土金属的性质和制备；稀土配位化学和稀土元素配合物的某些规律性。附所有稀土基本性质。

该书可作为有关院校稀土工程、冶金和化学、化工、材料类相关专业本科生及研究生的教学用书，也可作为有关人员学习稀土知识的参考资料。

该书由李梅、柳召刚等编著，化学工业出版社出版，定价 39.00 元。