

## UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Dziedzina: Nauki ścisłe i przyrodnicze Dyscyplina: Nauki chemiczne

**mgr Marlena Martyna** nr albumu:272517

Zastosowanie elektrody z cyklicznie odnawialnego filmu ciekłego amalgamatu srebra (R-AgLAFE) do badań kinetyki i mechanizmów elektrodowych wybranych depolaryzatorów w aspekcie efektu "cap-pair" (Application of the cyclically renewable liquid silver amalgam film electrode (R-AgLAFE) to study the kinetics and electrode mechanisms of the selected depolarizers in the aspect of the "cap-pair" effect)

Rozprawa doktorska przygotowywana pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Agnieszki Nosal-Wiercińskiej

w Instytucie Nauk Chemicznych

LUBLIN, 2024

## WPROWADZENIE I CEL PRACY

Metody elektrochemiczne znalazły szerokie zastosowanie analizach w środowiskowych, toksykologicznych, przemysłowych oraz farmakologicznych. Powodem tak częstego stosowania tych metod jest ich wysoka czułość, dokładność oraz precyzja poszczególnych serii pomiarowych. Wśród technik elektrochemicznych wyodrębnia się głównie techniki woltamperometryczne i impedancyjne. Dwa elementy decydują o przydatności wspomnianych metod do rozwiązania konkretnego problemu analitycznego. Czujnik czyli elektroda pracująca, na której zachodzą kontrolowane procesy redoks elektrolit podstawowy, który oraz zapewnia m.in. odpowiednie przewodnictwo elektrolityczne, ogranicza prąd migracyjny, determinuje potencjał ładunku zerowego i pojemność różniczkowa podwójnej warstwy elektrycznej, może także przesuwać potencjał redoks oznaczanych depolaryzatorów. Bardzo często elektrolit podstawowy jest celowo dotowany substancjami organicznymi 0 właściwościach kompleksotwórczych lub powierzchniowo-aktywnych. Substancje, które są obiektem badań, mogą modyfikować parametry elektrody pracującej jak i pełnić rolę aktywnych katalizatorów bądź inhibitorów. Warunki w których substancja organiczna staje się katalizatorem sformułował w 1978 roku profesor Sykut wraz z zespołem, nazywając je efektem "cap-pair" [1]. W myśl tej definicji, aby elektrochemicznie nieaktywne molekuły substancji organicznej mogły pełnić rolę katalizatora, musi ona zawierać w swej budowie atomy siarki bądź azotu, które będą zdolne tworzyć wiązania koordynacyjne z jonami depolaryzatora. Ponadto, potencjał redoks depolaryzatora musi się mieścić w zakresie potencjałów labilnej równowagi adsorpcji substancji organicznej na powierzchni elektrody pracującej. Dotychczas efekt "cap-pair" był studiowany wyłącznie na kroplowych elektrodach rtęciowych, zarówno ciekłych jak i stacjonarnych. Jednakże ze względu na restrykcyjne ograniczenia stosowania rtęci metalicznej [2] oddźwięk tych prac w środowisku jest stosunkowo niewielki, chociaż efekt "cap-pair" oferuje znaczne obniżenie progów detekcji dla wielu depolaryzatorów. W praktyce stosowanie elektrod pracujących innych niż rtęciowe nie jest możliwe, gdyż wymagana jest doskonała powtarzalność i odtwarzalność ich powierzchni, a także łatwość regeneracji najlepiej wytworzenia zupełnie nowej elektrody - przed kolejnym pomiarem w ściśle określonym czasie. Precyzyjna kontrola czasu kontaktu elektrody po regeneracji z otoczeniem jest niezbędna ze względu na błyskawiczną adsorpcję substratów i interferentów tuż po odnowieniu elektrody. Stąd regeneracja elektrod stałych prowadzona poza środowiskiem badanego roztworu jest przyczyną chemisorpcji tlenu z otoczenia i słabej

powtarzalności wyników. Większość z wyżej wymienionych niedogodności i ograniczeń eliminują elektrody amalgamatowe, cyklicznie regenerowane w ciekłym amalgamacie srebra zaproponowane przez prof. Basia i jego zespół [3-4].

Zastosowanie innowacyjnej elektrody z cyklicznie odnawialnego ciekłego amalgamatu srebra (R-AgLAFE) do studiowania procesów elektrodowych w warunkach "cap-pair" to doskonała alternatywa dla kroplowej elektrody rtęciowej gdyż gwarantuje ona porównywalne do HDME parametry jakościowe i użytkowe.

**Celem pracy** było badanie kinetyki i mechanizmu elektroredukcji jonów Bi(III) oraz jonów In(III) w obecności odpowiednio 2-tiocytozyny/acetazolamidu. Poszerzono eksperyment o badania adsorpcji 2-tiocytozyny (2-TC) oraz acetazolamidu (ACT) na granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII), a także o wpływ zmian aktywności wody oraz mieszanych warstw adsorpcyjnych 2-TC-CTAB (bromku heksadecylotrimetyloamoniowego), 2-TC-SDS (dodecylosiarczanu sodu); ACT-CTAB, ACT-SDS na procesy elektroredukcji wybranych depolaryzatorów. Przeniesienie założeń reguły "cap-pair" z elektrody HDME na nową, innowacyjną elektrodę z cyklicznie odnawialnego ciekłego filmu amalgamatu srebra R-AgLAFE stanowiło nadrzędne wyzwanie.

Badanie mechanizmów elektrodowych w obecności leków wydaje się być również użytecznym narzędziem do optymalizacji i zindywidualizowania terapii tych konkretnych leków. Jako substancje biologicznie aktywne zaprojektowane do działania w niskich stężeniach, w środowisku naturalnym mogą wywierać również niekorzystny wpływ na organizmy "niedocelowe", a dzięki swojej tendencji do bioakumulacji są poważnym poziomów troficznych zagrożeniem dla wszystkich łańcuchów pokarmowych, w tym potencjalnie dla zdrowia człowieka.

W świetle powyższych rozważań interesującym wydało się zastosowanie w badaniach 2-tiocytozyny oraz acetazolamidu, substancji aktywnych stosowanych w lekach do terapii przeciwbiałaczkowych [5] (2-TC) czy w leczeniu wielu chorób, takich jak jaskra i epilepsja [6-7] (ACT).

Założony cel pracy zrealizowano stosując różnorodne techniki elektrochemiczne: polarografię stałoprądową (DC), woltamperometrię fali prostokątnej (SWV) i cyklicznej (CV) oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS). Pozwoliło to na wyznaczenie parametrów adsorpcyjnych, kinetycznych oraz termodynamicznych, które wskazały na adsorpcję i wielkość efektu katalitycznego 2-TC, ACT, a także na korelację tych parametrów w fukcji aktywności wody, jak również w obecności mieszanych warstw

adsorpcyjnych. Przeprowadzono również pomiary lepkości, co umożliwiło wyznaczenie wartości krytycznego stężenia micelizacji (CMC) surfaktantów.

Analiza uzyskanych rezultatów wzbogaca obecny stan wiedzy na temat kinetyki i mechanizmów procesów elektrodowych, w których istotną rolę pełnią etapy chemiczne. Ponadto potwierdza przeniesienie efektu "cap-pair" na elektrodę stałą jaką jest elektroda z cyklicznie odnawialnego ciekłego filmu amalgamatu srebra R-AgLAFE.

Proponowane badania mogą znaleźć zastosowanie w medycynie np. w aspekcie oceny postępów leczenia i budowy mechanistycznego modelu działania leku na organizm ludzki. Może to wskazać na kierunek maksymalnej skuteczności działania leku przy jednoczesnym minimalizowaniu jego toksyczności w kontekście zastosowania ale również potencjalnej szkodliwości dla środowiska.

## 1. CZĘŚĆ LITERATUROWA

#### 1.1. Czujniki chemiczne

W kontekście planowania badań chemicznych, obserwuje się rosnące zainteresowanie zrównoważonym rozwojem i zagadnieniami ekologicznymi. W odpowiedzi na potrzeby tak zwanej "zielonej chemii", następuje upraszczanie procesów przygotowania próbek, skracanie czasu analiz, realizacja badań bezpośrednio w terenie czy też rozwój szybkich testów diagnostycznych (jak te stosowane podczas pandemii COVID-19). Nieodzownym narzędziem w osiągnięciu tych celów są czujniki chemiczne. Są to zazwyczaj kompaktowe urządzenia, które charakteryzują się odpowiednią precyzją pomiarów, minimalizacją produkcji odpadów oraz ograniczonym zużyciem reagentów chemicznych. Sensory chemiczne znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie konieczne jest szybkie określenie stężenia substancji lub jedynie stwierdzenie jej obecności (na przykład detektory gazu). Zalety czujników chemicznych obejmują możliwość ich miniaturyzacji i automatyzacji przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej czułości i selektywności pomiarów. Rosnące zainteresowanie sensorami chemicznymi jest odpowiedzią na potrzebę użytkowania prostych i szybkich metod analitycznych, wykorzystywanych między innymi w medycynie, technologii żywności czy analizie przemysłowej [8-9].

Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), czujnik chemiczny to urządzenie przekształcające informacje chemiczne, takie jak np. stężenie konkretnej substancji w próbce, na sygnał analitycznie użyteczny. Informacja ta może być wynikiem reakcji chemicznej lub zmiany właściwości fizycznych badanego systemu. Czujniki chemiczne są definiowane przez szereg parametrów, takich jak: liniowość zakresu, selektywność, odtwarzalność, powtarzalność, precyzja, dokładność, czułość, minimalna granica detekcji i oznaczalności, czas reakcji, trwałość oraz zakres dynamiczny [10-12].

Najliczniejszą i zarazem najstarszą grupę wśród czujników chemicznych stanowią czujniki elektrochemiczne. Ich funkcjonowanie bazuje na transformacji interakcji elektrochemicznych zachodzących na granicy faz pomiędzy analitem a elektrodą, w sygnał użyteczny analitycznie. Efekt ten może być indukowany przez zewnętrzne źródło prądu albo może zachodzić spontanicznie w warunkach bezprądowych. Różne procesy chemiczne wymagają szeregu specyficznych warunków i elementów, aby mogły przebiegać efektywnie i bezpiecznie [8].

Z uwagi na to wybór odpowiedniej elektrody pracującej umożliwia nie tylko dopasowanie procesu analizy do uzyskiwania optymalnych sygnałów prądowych, ale też może wpływać na przebieg samej reakcji elektrodowej. Elektrody używane w metodach woltamperometrycznych powinny wykazywać cechy zapewniające wiarygodność wyników analiz, w tym:

• efektywnie akumulować substancje badane na powierzchni elektrody pracującej;

• utrzymywać niski prąd tła przez cały zakres działania elektrody;

• posiadać rozległy obszar, w którym krzywa kalibracyjna utrzymuje swoją liniowość;

 zachowywać powtarzalność pomiarów przy zachowaniu jednolitości i odtwarzalności powierzchni elektrody;

zapewniać szybką wymianę elektronów;

 efektywne rozróżnianie sygnałów, gdy w jednej próbce jednocześnie oznacza się kilka substancji redukujących [9].

W badaniach woltamperometrycznych najczęściej wykorzystywane są następujące elektrody wskaźnikowe [8, 13]:

- elektroda rtęciowa w postaci wiszącej kropli (HDME),
- statyczna elektroda rtęciowa (SDME),
- błonkowa (filmowa) elektroda rtęciowa (MFE),
- elektrody stałe o podłożu z metalu szlachetnego lub węgla szklistego,
- elektrody amalgamatowe.

## Wisząca kroplowa elektroda rtęciowa (HMDE) a statyczna elektroda rtęciowa (SDME)

Udoskonaleniem kroplowej elektrody rtęciowej DME (ang. *Dropping Mercury Electrode, DME*) wynalezionej przez Heyrowskiego [14-15] jest wariant statycznej kroplowej elektrody rtęciowej (ang. *Static Mercury Drop Electrode, SMDE*). Elektroda ta umożliwia precyzyjną kontrolę czasu tworzenia się kropli za pomocą elektronicznie sterowanego zaworu oraz kontrolę jej wielkości [14]. Elektroda SMDE, ze względu na swoją budowę, może być wykorzystywana zarówno w trybie klasycznej elektrody DME, stosowanej w polarografii oraz jako wisząca kroplowa elektroda rtęciowa (HMDE), typowa dla woltamperometrii. W drugim przypadku, kropla generowana jest przed pomiarem i usunięta zostaje dopiero po jego zakończeniu za pomocą młoteczka.

Elektroda HMDE charakteryzuje się doskonałą polaryzowalnością powierzchni oraz możliwością osiągnięcia wysokich, ujemnych potencjałów bez ryzyka wydzielenia wodoru, co czyni ją idealną do precyzyjnych analiz elektrochemicznych. Jest szczególnie przydatna ze względu na niski prąd tła oraz generowanie nowej kropli rtęci po każdym pomiarze, co minimalizuje ryzyko wystąpienia zakłóceń pomiarowych. Wśród wad elektrody wymienia się toksyczność stosowanej rtęci, potrzebę używania rtęci o wysokiej czystości czy wrażliwość na wstrząsy. Ograniczeniem w stosowaniu tej elektrody jest praca w obszarze dodatnich potencjałów [9, 14].

### Filmowa elektroda rtęciowa (MFE)

Kolejnym przykładem elektrod stałych wykorzystywanych w woltamperometrii są elektrody membranowe (filmowe), do których należy membranowa elektroda rtęciowa (ang. *Mercury Film Electrode, MFE*). Charakteryzuje się ona korzystnym stosunkiem powierzchni do objętości oraz minimalnym zużyciem rtęci podczas przygotowywania elektrody do pracy. Elektrody filmowe nie wymagają dodatkowej aparatury, co znacznie ułatwia ich praktyczne zastosowanie w porównaniu z wiszącymi kroplowymi elektrodami rtęciowymi [14, 16-18].

Elektrody MFE wymagają odpowiedniego podłoża, na które nanosi się film rtęci. Wśród preferowanych nośników dominuje podłoże węglowe, zapewniające szeroki zakres potencjałów pracy elektrody, wysokie przewodnictwo elektryczne oraz ekonomiczność. Oprócz węgla szklistego i jego modyfikacji, stosuje się również różne formy grafitu.

Alternatywnie, dla elektrod rtęciowych dopuszcza się także zastosowanie metali szlachetnych jak platyna czy złoto, które mogą zmieniać charakterystykę pracy elektrody przez tworzenie amalgamatów z rtęcią. Jednocześnie ich użycie wpływa na właściwości elektrody, co może prowadzić do niejednorodności otrzymywanych filmów [14, 16-18].

Mechanizm formowania błonki rtęci na powierzchni elektrody (np. z węgla szklistego), opiera się na adsorpcji jonów Hg(II) z roztworu, a następnie ich redukcji do Hg(0) na elektrodzie, przy potencjałach ujemnych. Elektrodę MFE można przygotować uwzględniając parametry analizy, takie jak potencjał, czas nagromadzania i stężenie soli rtęci, co determinuje grubość nanoszonej błonki rtęci (zazwyczaj od 1 do 100 mikrometrów). Metody przygotowania nośnika obejmują procedury polerowania i kontrolowane tworzenie porowatej powierzchni, należą do nich:

 metoda "in situ" polegająca na nanoszeniu filmu rtęci na nośniku w tym samym roztworze, co badany analit, zwykle poprzez dodanie soli rtęci do próbki w kwarcowym tyglu w kwaśnym środowisku;

- metoda "ex situ" polega na nanoszeniu filmu rtęci w oddzielnym roztworze, a następnie przeniesieniu przygotowanej elektrody do badanej próbki;

- metoda kombinowana, która łączy obie możliwości otrzymywania filmu rtęci i jest stosowana, gdy degradacja błonki rtęci w trakcie pomiaru powoduje pogorszenie otrzymywanych sygnałów. Sposób otrzymywania polega na naniesieniu filmu "ex situ" przed pomiarem i "in situ" między oznaczeniami [8, 16-18].

Powierzchnia nagromadzonej błonki rtęci nie jest jednolita morfologicznie, opisywana jest jako powłoka z zlokalizowanymi w różnych miejscach kroplami rtęci, pojawiającymi się często w pobliżu mikrodefektów, takich jak pęknięcia czy zarysowania. Wielkość tych kropelek zależy od zastosowanego potencjału podczas nanoszenia błonki, przy czym, przy obniżeniu potencjału katodowego defekty zmniejszają się, przez co poprawia się równomierność naniesionej błonki. Należy jednak unikać zbyt niskich wartości potencjałów, aby nie doprowadzać do redukcji wodoru oraz degradacji otrzymanego filmu [14, 16].

Zalety elektrody MFE to wyższa czułość w porównaniu z elektrodą HMDE dzięki mniejszej ilości oraz większa stabilność warstwy osadzonej rtęci rtęci na podłożu. Dodatkowo, wykazuje ona niskie wartości prądów szczątkowych i może być efektywnie wykorzystywana w układach przepływowych. Przy użyciu mikroelektrod jako nośnika można osiągnąć dodatkowe korzyści, takie jak niski prąd pojemnościowy i poprawa transferu masy. Zakres pracy elektrody zależy od elektrolitu podstawowego i wynosi od -1,3 V do +0,3 V. Wady elektrody MFE mogą stanowić: niepożądana reakcja błonki rtęci z materiałem podłoża, związków międzymetalicznych miedzy depolaryzatorami ryzyko tworzenia się oraz interferencja związana z adsorpcją surfaktantów na powierzchni elektrody. Istnieje też ryzyko tworzenia się nierozpuszczalnych związków rtęci, możliwość mechanicznego uszkodzenia błonki oraz brak możliwości nagromadzenia filmu rtęci metodą "in situ" w silnie zasadowym środowisku [14, 16-17].

### Elektrody stałe

Stałe elektrody wyróżniają się szeregiem korzyści w stosunku do omawianych wcześniej elektrod rtęciowych. Wśród ich głównych zalet znajduje się możliwość pracy w rozszerzonym zakresie potencjałów, skierowanym ku potencjałom anodowym, co umożliwia np: analizę metali takich jak złoto, srebro czy arsen. W tej kategorii elektrod na szczególną uwagę zasługują te wykonane z różnych form węgla, takich jak węgiel szklisty czy grafit, a także elektrody metalowe, na przykład złote lub platynowe [14-15, 19-22].

## Elektroda z węgla szklistego (GCE)

Wśród elektrod węglowych w pomiarach woltamperometrycznych dominuje elektroda z węgla szklistego (ang. *Glassy Carbon Electrode, GCE*). Wyróżnia się ona wieloma pozytywnymi cechami, takimi jak szerokie spektrum potencjałów pracy, odporność chemiczna, efektywna przewodność elektryczna oraz relatywnie niskie koszty jej produkcji [19-22].

Węgiel szklisty powstaje poprzez kontrolowany proces karbonizacji żywicy fenolowoformaldehydowej w atmosferze bez reaktywnych gazów w temperaturach od 300 do 1200°C. Ten proces eliminuje z materiału tlen, azot i wodór, tworząc bardzo twardy materiał o dużej gęstości, odporności na substancje chemiczne i wysokiej przewodności elektrycznej. Jego struktura oparta jest na płaskich warstwach grafenu, ułożonych w nieuporządkowany wzór. Przygotowanie elektrody z węgla szklistego (GCE) do badań woltamperometrycznych wymaga starannego wygładzenia dolnej powierzchni elektrody poprzez polerowanie za pomocą papieru ściernego z węglika krzemu, o ziarnistości 400 lub 600 i pasty na bazie tlenku aluminium (lub diamentu), na specjalnej tkaninie polerskiej, a następnie dokładnego przemycia powierzchni polerowanej wodą dejonizowaną. Ten proces jest kluczowy dla powtarzalności wyników pomiarowych i poprawy właściwości analitycznych elektrody. Dodatkowo, elektrodę można poddać obróbce elektrochemicznej, ogrzewaniu w próżni lub obróbce laserowej przed pomiarem. Węgiel szklisty jest cenionym materiałem, który często poddaje się dalszym modyfikacjom w celu ulepszenia jego właściwości analitycznych i aplikacyjnych [14, 19-22]. Zalety elektrody GCE obejmują wspomniany już szeroki zakres potencjałów pracy, który jest dostosowany do środowiska, odporność chemiczna, niską porowatość powierzchni oraz możliwość formowania w różne kształty. Ponadto, dzięki swoim wyjątkowym właściwościom mechanicznym, takim jak duża

twardość, elektroda nie wymaga częstego polerowania, co przyczynia się do jej trwałości. Jest też stosunkowo niedroga i generuje niski prąd tła. Wady elektrody GCE to niska czułość oraz niższa szybkość przenoszenia elektronów w porównaniu do elektrod wykonanych z metali szlachetnych, czy też elektrod rtęciowych. Przygotowanie elektrody do użytku może też być czasochłonne ze względu na dużą twardość węgla szklistego [14, 19-22].

## Elektrody z metali szlachetnych

Elektrody wykonane z metali szlachetnych, takich jak złoto, platyna, czy pallad są chemicznie obojętne, w specyficznych warunkach elektrochemicznych mogą wykazywać dużą aktywność i pożądane właściwości, istotne dla pomiarów woltamperometrycznych. Stosowane są głównie ze względu na to wysokie przewodnictwo elektryczne, małą skłonność do generowania niepożądanego prądu tła i dużą powtarzalność wyników [8, 23-24].

Dostępne na rynku elektrody złote i platynowe w formie drutów lub dysków, oferują szeroki zakres pracy w obszarze potencjałów anodowych i sprawną wymianę elektronów. Ich ograniczenia wynikają z wąskiego zakresu stosowanych potencjałów dla dolnej granicy polaryzacji (od -0,5 V do -0,2 V), które zależą od pH roztworu. Wykorzystuje się je między innymi do detekcji substancji utleniających się w wysokich potencjałach, na przykład w analizie farmaceutycznej [23-24].

Na elektrodach złotych i platynowych mogą formować się warstwy tlenkowe oraz zaadsorbowany wodór, co generuje wzrost prądu tła i negatywnie wpływa na dokładność pomiarów. Stosowanie środowisk niewodnych eliminuje te problemy. Elektrody z metali szlachetnych można modyfikować po odpowiednim przygotowaniu ich powierzchni, zwiększając ich funkcjonalność i zastosowanie w analizie elektrochemicznej [23-24].

Charakteryzuje je wiele zalet, takich jak: chemiczna stabilność, zdolność do pracy w zakresie wysokich potencjałów dodatnich (do +1,2 V w środowisku kwasowym) oraz niskie prądy tła, o ile nie powstają na ich powierzchni tlenki. Dodatkowo, są one proste w przygotowaniu do użytku. Mają jednak tendencję do niskiego nadnapięcia wodoru, a ich dolny limit polaryzacji w kierunku potencjałów ujemnych jest bardzo ograniczony. Wspomniane ryzyko formowania się warstwy tlenkowej zakłóca pomiary, a stosowanie przy powoduje ujemnych potencjałach redukcję tlenków złota. Ponadto, istnieje niebezpieczeństwo, że metale, z których jest skonstruowana elektroda, będą ulegały rozpuszczaniu, co w przypadku analizy metodą stripingową, szczególnie podczas oznaczania innych metali, może prowadzić do systematycznych błędów. Należy podkreślić też niekorzystne względy ekonomiczne tych elektrod [23-24].

## Elektrody amalgamatowe

Elektrody amalgamatowe (ang. *Amalgamate Electrodes, AE*) stanowi kombinacja elektrod stałych z elektrodami rtęciowymi. Charakteryzują się one różnymi postaciami amalgamatu w zależności od stosunku ilość rtęci do metalu, użytych do ich wykonania. Występują w postaci płynnej, ciała stałego lub pasty. Dodatkowo, możliwe jest modyfikowanie ich powierzchni poprzez odpowiednie przygotowanie lub zastosowanie specjalnych kompozytów. Dzięki różnorodności rozwiązań opisanych w literaturze, elektrody amalgamatowe są interesującą propozycją, oferującą korzystniejsze parametry analityczne w niektórych zastosowaniach w porównaniu z konwencjonalnymi elektrodami [25].

## Stale elektrody amalgamatowe

Elektrody stałe amalgamatowe (ang. *Solid Amalgam Electrodes, SAE*), inaczej zwane elektrodami MeSAE (gdzie Me = Ag, Cu, Au, Ir itp.) są powszechnie stosowane ze względu na ich korzystne właściwości aplikacyjne.

Elektrody amalgamatowe charakteryzują się zdolnością do szybkiego odnawiania swojej powierzchni w wyniku procesu elektrochemicznego oraz szerokim zakresem polaryzacji. Wyróżnia je obecność stałych amalgamatów metali lub ich stopów, które posiadają wysokie powinowactwo do rtęci [25-26].

Jedną z popularnych metod przygotowania elektrod amalgamatowych jest wykorzystanie zwężonej dolnej części wąskiej szklanej rurki, w której umieszcza się platynowy drut jako kontakt oraz odpowiednią ilość drobno zmielonego proszku metalu, np. miedzi, złota lub srebra, umieszczonego na samym dnie rurki. Dolną część rurki zanurza się w rtęci, aby zwilżyć metaliczny proszek i pozostawia na czas procesu amalgamacji [25-27].

Badania wykazały, że uzyskany amalgamat ma strukturę krystaliczną, a jego powierzchnia nie jest porowata ani wielofazowa [3]. Nie stwierdzono również obecności rtęci w postaci ciekłej ani ubytków rtęci w strukturze amalgamatu (tak jak w przypadku elektrod błonkowych).

Dla niektórych metali, takich jak miedź, bizmut czy platyna, konieczne jest usunięcie warstwy tlenków przed nasyceniem proszku metalicznego rtęcią [25].

Elektrody amalgamatowe mogą być również poddane obróbce mechanicznej poprzez polerowanie, co prowadzi do uzyskania polerowanej stałej elektrody amalgamatowej (p-MeSAE). Istnieje także możliwość modyfikacji powierzchni tych elektrod poprzez elektrochemiczne osadzanie błonki rtęci, co daje filmową stałą elektrodę amalgamatową (MF-MeSAE) [25]. Warto zaznaczyć, że elektroda MF-MeSAE wykazuje wyższą czułość w porównaniu z innymi elektrodami amalgamatowymi, jednak jej rozdzielczość sygnałów jest niższa. Dlatego też elektrody amalgamatowe stanowią istotny element w analizie elektrochemicznej, a ich odpowiednie przygotowanie oraz konserwacja są kluczowe dla utrzymania wysokich parametrów analitycznych [25].

Elektrody amalgamatowe (SAE) mają wiele zalet, takich jak nietoksyczność amalgamatu, szeroki zakres potencjałowy, stosunkowo duża trwałość, możliwość szybkiego przygotowania do pracy, praktyczne zastosowanie w terenie, elastyczność w kształtach i rozmiarach, prosta budowa bez ruchomych elementów mechanicznych oraz duże nadnapięcie wodoru. Główną wadą tych elektrod jest konieczność pracy z rtęcią i ograniczony zakres pracy przy potencjałach dodatnich [25].

## Ciekłe elektrody amalgamatowe

Większość problemów i ograniczeń opisanych wcześniej rozwiązuje zastosowanie elektrod amalgamatowych, których powierzchnie są regularnie odnawiane w ciekłym amalgamacie srebra, a ich budowę zaproponowali profesor Baś i jego grupa badawcza [4, 28]. Pierwsza z zaproponowanych elektrod, znana jako odnawialna elektroda filmowa z amalgamatu rtęciowo-srebrnego (Hg(Ag)FE), składa się z srebrnego drutu o średnicy 0,5 mm, który tuż przed użyciem jest pokrywany cienką warstwą 1% (wagowo) ciekłego amalgamatu srebra. Elektroda Hg(Ag)FE jest obsługiwana w sposób manualny, a za pomocą śruby mikrometrycznej można dokładnie regulować jej powierzchnię od 1 do około 12 mm<sup>2</sup>. Hg(Ag)FE jest wyposażona w miniaturową cewkę wielopętlową Ag lub system uszczelek oddzielonych folią Ag, z komorą wypełnioną ciekłym amalgamatem srebra pomiędzy nimi. Korpus Hg(Ag)FE wypełniony jest roztworem 0,02 M buforu octanowego z dymioną krzemionką. Śruba mikrometryczna umożliwia płynną regulację powierzchni elektrody roboczej zanurzonej w badanej próbce. Kruchość rdzenia elektrody szczególnie podczas cyklicznych ruchów powoduje, że powinna być obsługiwana z zachowaniem dużej

ostrożności. Po odświeżeniu warstwy amalgamatu, Hg(Ag)FE wymaga kilkusekundowego kondycjonowania przy silnie ujemnym potencjale [29].

Druga elektroda, znana jako odnawialna elektroda z cienkim filmem amalgamatu srebra na stałym pierścieniu amalgamatu srebrnego (AgLAF-AgSAE) ma stałą, nieregulowaną powierzchnię. Jej konstrukcja opiera się na rdzeniu ze stali nierdzewnej ( $\phi = 1,2$  mm) osłoniętym polikrystaliczną rurką srebrną ( $\phi$ o, d = 2 mm,  $\phi$ i, d = 1,2 mm), która jest mocowana mechanicznie. Powierzchnię rurki następnie pokrywa się żywicą, którą mechanicznie obrabia się do uzyskania gładkości, poleruje proszkami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o średnicy 0,3 µm, a na koniec czyści wodą destylowaną i 5% roztworem HNO<sub>3</sub>. Proces ten kończy zanurzenie w 1% roztworze ciekłego amalgamatu srebra na godzinę, co zapewnia wyjątkową powtarzalność działania przez tysiące cykli pomiarowych [20]. Konstrukcja ta jest umieszczona w cylindrycznym korpusie z polipropylenu, który zawiera gumową uszczelkę silikonową zapobiegającą kontaminacji próbki. Procedura odświeżania elektrody przed każdym pomiarem obejmuje mechanizm wciągania i wypychania rdzenia elektrody, automatycznie za pomocą mechanizmu elektromagnetycznego, umożliwiając okresową zmianę powierzchni elektrody, co jest niezbędne dla badań tensammetrycznych i polarograficznych [4].

Obydwie elektrody są szeroko stosowane w woltamperometrii anodowej, adsorpcyjnej oraz katalityczno-adsorpcyjnej [30-34]. Opisane powyżej elektrody amalgamatowe stanowią doskonałe fundamenty oraz inspirację do skonstruowania kolejnych, bardziej innowacyjnych elektrod amalgamatowych, które niwelują problemy swoich wspomnianych wcześniej elektrod.

## 1.2. Efekt "cap-pair" - warunki i mechanizm działania

Metoda elektrochemicznego oznaczania metali w roztworach o właściwościach kompleksotwórczych jest stosunkowo prosta i pozwala na szybkie osiągnięcie wzrostu sygnału analitycznego. Związek kompleksujący musi wykazywać silne powinowactwo do jonu metalu i adsorbować się na powierzchni elektrody roboczej, a następnie reagować elektrochemicznie w odpowiedzi na zmiany przyłożonego napięcia. Techniki takie jak DPAdSV (impulsowo-różnicowa adsorpcyjna woltamperometria stripingowa) czy SWV (woltamperometria fali prostokątnej) umożliwiają detekcję jonów metali, np. Bi(III), In(III), Mo(VI), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) przy użyciu substancji organicznej jako czynnika kompleksującego [35-39].

W roztworach o słabych właściwościach kompleksotwórczych, analiza ilościowa wybranych depolaryzatorów może być trudna ze względu na trwałość produktów procesu elektrochemicznego lub z powodu nieodwracalności zachodzącego procesu elektrodowego. Pomocna wydała się kontrola procesu redox w związku z obecnością odpowiednich substancji organicznych. Te substancje mogą mieć katalityczny lub inhibitujący wpływ na proces elektrochemiczny, bądź mogą nie wpływać na szybkość zachodzącego procesu [1, 38, 40-44]. Wzrost kinetyki procesów elektrodowych w związku z obecnością substancji organicznych w roztworze elektrolitu podstawowego był i jest tematem wielu badań naukowych. Wykorzystanie substancji organicznych do poprawy selektywności procesów elektrodowych, umożliwiło kontrolę nad rodzajem i ilością produktów reakcji [45-47], a także na zrozumienie mechanizmów reakcji, które to decydują o przebiegu procesu [48-49].

Sluyters i inni autorzy pochylili się nad teorią halogenków ponieważ ich zachowanie jest podobne do wielu związków organicznych na granicy faz rtęć/elektrolit. Istotny wydaje się też aspekt praktyczny w związku z testowaniem teorii podwójnej warstwy elektrycznej [50-52].

Oba opisane modele wzajemnie się uzupełniają i są komplementarne:

 model mostków anionowych - zakłada istnienie dodatkowego etapu w procesie, na przykład reakcji chemicznej, która zachodzi między depolaryzatorem, a specyficznie adsorbowanymi anionami;

 model oddziaływań elektrostatycznych - tłumaczy zmianę szybkości reakcji przez elektrostatyczne oddziaływanie pomiędzy aktywnym kompleksem, a specyficznie adsorbowanym jonem.

Badania przeprowadzone przez K. Sykuta i współpracowników nad procesami elektrodowymi [49] z wykorzystaniem wielu związków organicznych, zaowocowały sformułowaniem reguły "cap-pair" [49]. Określa ona wymogi, które substancja organiczna musi spełnić, aby proces elektrodowy był przyspieszany:

- musi ona zawierać atomy siarki lub azotu z wolnymi parami elektronowymi zdolnymi do tworzenia wiązań koordynacyjnych z jonami depolaryzatora,
- musi być labilnie związana z elektrodą w zakresie potencjałów redukcji depolaryzatora [49].

Zatem zdolność substancji organicznych do adsorpcji na granicy faz elektroda/roztwór i formowanie złożonych układów z jonami depolaryzatora jest kluczowa. Założenia efektu "cap-pair" nie dotyczą związków zawierających dodatkowe atomy tlenu, które neutralizują wolne pary elektronowe. Ponadto, silna adsorpcja cząsteczek organicznych na elektrodzie może przeszkadzać w elektroredukcji innych związków chemicznych [49-50]. Nie zaobserwowano istotnych różnic w związku z ilością atomów siarki czy azotu, wielkością czy strukturą cząsteczki. Możliwość zmiany pokrycia elektrody przez organiczne substancje jest dynamiczna i zależna od konkurencji między substancjami o różnym powinowactwie do powierzchni elektrody [49-51].

Pierwotne założenia reguły "cap-pair" [1] nie uwzględniały roli stężenia i składu elektrolitu podstawowego, na co wskazały kolejne badania [42]. Obalono również pogląd, że substancje spełniające regułę "cap-pair" muszą być bierne chemicznie [1,40,52].

Zauważono, że zmiany w podwójnej warstwie elektrycznej w związku ze zmianą aktywności wody decydują o kinetyce procesu elektrodowego [40, 50, 52].

### 1.2.1. Elektroredukcja jonów Zn(II) i Cd(II)

Badania elektroredukcji jonów Zn(II) oraz Cd(II) w roztworach chloranów(VII), wskazały na silne interakcje pomiędzy jonami redukującymi a molekułami wody i znaczący wpływ dehydratacji [53]. Etap transferu ładunku elektrycznego umiejscowiono w zewnętrznej warstwie Helmholtza (OHP) lub w odległości jednej molekuły wody od powierzchni elektrody [53].

Zagadnieniem katalitycznego działania substancji organicznych na redukcję jonów  $Zn^{2+}$  zajmował sie zespół Sluyters'a, który na podstawie wspomnianych badań wykazał również przyśpieszający wpływ tiomocznika na elektroredukcję jonów  $Cd^{2+}$  [54,55]. Elektrochemiczna redukcja jonów Cd(II) na elektrodzie rtęciowej często służyła jako reakcja modelowa w badaniach kinetyki procesów elektrodowych. W rezultacie obecnie dostępna jest duża liczba danych opartych na równaniu Butlera-Volmera, tj. na założeniu, że dwa elektrony są przenoszone jednocześnie w jednej reakcji. Dopiero z czasem przedstawiono solidne dowody [50], że założenie to nie jest prawdziwe, a reakcja redukcji przebiega w tak zwanym mechanizmie CEE, składającym się z następujących etapów reakcji [50]:

$$Rc: Cd(II) \underset{\leftrightarrow}{^{kc}} Cd(II)^*$$
$$R_1: Cd(II)^* + e^- \leftrightarrow Cd(I)$$
$$R_2: Cd(I) + e^- \leftrightarrow Cd(Hg)$$

Stwierdzono, że jon Cl<sup>-</sup> działa jako katalizator, przyspieszając zwłaszcza reakcje Rc i  $R_l$ . Z uwagi na właściwości tiomocznika wpływające na przebieg procesów elektrodowych oraz katalizę redukcji niektórych jonów metali, zbadano wpływ tiomocznika na redukcję Cd(II) pod tym kątem. Szczególną uwagę zwrócono na jego wpływ na parametry kinetyczne poszczególnych etapów, a nie na ogólne parametry kinetyczne, w nadziei na lepsze zrozumienie mechanizmu reakcji i charakteru efektu katalitycznego. Jego dość silna adsorpcja została przypisana dużej lokalizacji dipola molekularnego w warstwie wewnętrznej [50], pozostawiając wiązanie między rtęcią a atomem siarki nienaruszone nawet przy ujemnych różnicach potencjałów. Ponadto, tiomocznik wykazuje niewielką tendencję do tworzenia kompleksów z Cd(II) [50], co ułatwiło interpretację wyników eksperymentalnych. Wykazano, że redukcja jonów Cd<sup>2+</sup> w obecności tiomocznika odbywa sie w trzech etapach - dwóch etapach wymiany kolejnych elektronów poprzedzonych etapem chemicznym. Otrzymane przez ten zespół wyniki badań sugerowały, że powstający kompleks aktywny zwiększa szybkość wszystkich trzech etapów elektroredukcji. Ponieważ uznano to za mało prawdopodobne, ostatecznie zaproponowano mechanizm, w którym jony Cd<sup>2+</sup> ulegają koadsorpcji z tiomocznikiem [50].

Dla jonów Zn(II), jak podkreślają G. Dalmata i in. [55] mechanizm elektroredukcji, w tym przejście pierwszego elektronu, wiąże się z tworzeniem kompleksu aktywnego z jonami depolaryzatora. Wykazano, że szybkość transferu drugiego elektronu zależy od dostępności powierzchni elektrody do formowania amalgamatu. Zaproponowano mechanizm katalitycznego wpływu substancji organicznej na elektroredukcję jonów Zn(II) w roztworach nadchloranów na elektrodzie rtęciowej [40, 53-56].

I. Częściowa dehydratacja jonów Zn(II) i formowanie aktywnego kompleksu I

$$Zn(II)(H_2O)_{19,6} + x(CS)_{ads} \rightarrow Zn(II)(H_2O)_{(19,6-w)} (CS)_x + wH_2O$$

II. Przejście pierwszego elektronu

 $Zn(II)(H_2O)(_{19,6-w})(CS)_x + e^- \rightarrow Zn(I)(H_2O)_{(19,6-w)}(CS)_x$ 

III. Powstawanie kompleksu aktywnego II i całkowite odwodnienie jonów Zn(I)

 $Zn(I)(H_2O)_{(19,6-w)}(CS)_x \pm y(CS)_{ads} \rightarrow Zn(I)(CS)_{x\pm y} + (19,6-w)H_2O$ 

IV. Transfer drugiego elektronu i formowanie amalgamatu

 $Zn(I)(CS)_{x\pm y} + e^{-} \rightarrow Zn(Hg) + (x\pm y) (CS)_{ads}$ 

## 1.2.2. Elektroredukcja jonów Bi(III), In(III) i Eu(III)

Badania redukcji trójelektronowych jonów metali takich jak bizmut, ind czy europ [40, 53, 55, 57] w obecności substancji katalizujących, pokazały, że tak jak w przypadku dwuelektronowych depolaryzatorów, wymiana elektronów jest poprzedzona reakcją chemiczną tworzenia aktywnego kompleksu z metalem. W przypadku jonów Bi(III) oraz In(III), aktywny kompleks tworzy się po etapie częściowej degradacji ich sfery hydratacyjnej w warstwie adsorpcyjnej, a dla jonów Eu(III), proces ten zachodzi poza warstwą adsorpcyjną [40, 53].

Zgodnie z danymi literaturowymi, w kwaśnych roztworach elektrolitów niekompleksujących, jon  $[In(H_2O)_6]^{3+}$  ma bardzo małą szybkość dehydratacji. W konsekwencji, całkowity proces elektrodowy składa się również z etapów chemicznych prowadzących do labilizacji otoczki hydratacyjnej  $[In(H_2O)_6]^{3+}$  [58-59]. Na podstawie badań przeprowadzonych przez Nazmutdinov'a i współpracowników można stwierdzić, że w takich roztworach elektroredukcja jonów In(III) przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji [59]:

 $[In(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [In(H_2O)_6]^{2+} + e^- \rightarrow [In(H_2O)_6]^+ + e^- \rightarrow [In(H_2O)_6]^0$ Analogicznie do mechanizmu zaproponowanego przez Nazmutdinov'a, mechanizm chemicznego etapu wspomnianej reakcji tworzenia aktywnych kompleksów na powierzchni elektrody ułatwia reakcję elektroredukcji jonów In(III).

Efekt przyspieszenia elektroredukcji jonów In(III) (zgodnie z wnioskami teoretycznymi) wynika z obniżenia bariery aktywacyjnej. Jest to spowodowane bardziej efektywnym przenikaniem się orbitali kompleksów In - substancja organiczna w porównaniu do jonów In(III) [58-60]. Orbital akceptorowy wodnego kompleksu In(III) [ $In(H_2O)_6$ ]<sup>3+</sup> jest prawdopodobnie znacznie przesunięty w kierunku atomu centralnego. Można zatem założyć, że tworzenie kompleksu "powierzchniowego" zmienia strukturę orbitali akceptorowych, ułatwiając przejście elektronów w procesie elektroredukcji [58-61]. Co więcej, wpływ katalizatora na przejście pierwszego elektronu jest zwykle znacznie większy niż na przejście kolejnych. Świadczy to o tym, że kompleksy jonów In(III) z substancją przyspieszającą powstają jeszcze przed przejściem pierwszego elektronu, które jest najwolniejszym etapem i decyduje o szybkości całego procesu [53].

Stwierdzono, że skład elektrolitu podstawowego ma wpływ na elektroredukcję jonów Bi(III) w chloranach(VII) [40, 52]. Zmiana protonizacji zmienia strukturę uwodnionego jonu Bi(III) i cząsteczek aminokwasów, co z kolei modyfikuje szybkość reakcji elektrodowych. Na podstawie badań z wybranymi aminokwasami siarkowymi opracowano wieloetapowy mechanizm elektroredukcji jonów Bi(III) w roztworze chloranów(VII), obejmujący trzystopniową, jednoelektronową redukcję akwajonu Bi(III) [53]:

- I. Częściowa dehydratacja jonów Bi(III) i utworzenie kompleksu aktywnego I  $[Bi(H_2O)_9]^{3+} + x(aminokwas)_{ads} \rightarrow [Bi(H_2O)_{9-a}]^{3+}(aminokwas)_x + aH_2O$
- II. Przeniesienie pierwszego elektronu

$$[Bi(H_2O)_{9-a}]^{3+} + x(aminokwas)_x + e^- \rightarrow [Bi(H_2O)_{9-a}]^{2+}(aminokwas)_x$$

- III. Dalej postępująca dehydratacja i utworzenie kompleksu aktywnego II  $[Bi(H_2O)_{9-a}]^{2+}$  +  $(aminokwas)_x \pm y(aminokwas)_{ads}$  - $[Bi(H_2O)_{9-a-b}]^{2+}(aminokwas)_{x\pm y} + bH_2O$
- IV. Przeniesienie drugiego elektronu

$$[Bi(H_2O)_{9-a-b}]^{2+} + x(aminokwas)_{x\pm y} + e^{-} \rightarrow [Bi(H_2O)_{9-a-b}]^{+}(aminokwas)_{x\pm y}$$

- V. Całkowite odwodnienie i powstanie kompleksu aktywnego III  $[Bi(H_2O)_{9\text{-}a\text{-}b\text{-}c}]^+ + (aminokwas)_{x\pm y} \pm z(aminokwas)_{ads} \rightarrow Bi^+(aminokwas)_{x\pm y\pm z} (9\text{-}a\text{-}b\text{-}c)H_2O$
- VI. Przeniesienie trzeciego elektronu i utworzenie amalgamatu

 $Bi^+(aminokwas)_{x\pm y\pm z} + e^- \rightarrow Bi(Hg) + (x\pm y\pm z)(aminokwas)_{ads}$ 

Proces elektrodowy kończy się całkowitą dehydratacją i utworzeniem amalgamatu bizmutu. W badaniach stwierdzono, że tworzenie kompleksów aktywnych przebiega znacznie szybciej niż inne etapy, co powoduje, że eksperymentalna ich detekcja jest utrudniona [53].

Europ natomiast jest dobrze znany ze swojego dwuetapowego procesu redukcji, który został zbadany w środowisku wodnym, organicznym i stopionych soli. W przeciwieństwie do innych lantanowców, Eu(III) można łatwo zredukować (Eo = -0, 34 V*vs. SHE*), natomiast Eu(II) jest dość stabilny w różnych elektrolitach [62]. Biorąc pod uwagę wcześniejszą charakterystykę tej pary redoks w środowisku chloranów(VII), wybrano ją jako układ odniesienia zarówno do porównania parametrów kinetycznych, jak i do sprawdzenia, czy taką metodologię można zastosować do innych elektrolitów. Stwierdzono, że reakcja redukcji Eu(III) w badanych elektrolitach jest quasi-odwracalna [62], a wyznaczone parametry kinetyczne są zgodne z wcześniej podanymi wartościami (m.in. tych dla chloranów(VII)). W formamidach i chloranach(VII) kompleksowanie wewnątrzsferyczne nie jest bardzo wyraźne, a jony Eu<sup>3+</sup> występują głównie w postaci uwodnionej. Jednak wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu następuje ujemne przesunięcie potencjału piku, co można wytłumaczyć zmniejszeniem aktywności rozpuszczalnika i obniżeniem hydratacji jonów europu w roztworze. Skutkuje to wyższą stabilnością kompleksów Eu(II) [62]. Kinetyka i mechanizm redukcji Eu(III) były również badane w roztworach kwasu solnego przez Atanasyants i współpracowników, którzy doszli do wniosku, że proces zachodzi w obszarze kinetyki mieszanej [63]. Przedstawiony przez nich mechanizm elektroredukcji wyglądał następująco:

## $Eu(III) + e^{-} \rightarrow Eu(II)$

Natomiast na podstawie badań Ikedy [64], w przypadku redukcji jonów Eu<sup>3+</sup> nie stwierdzono prostoliniowej zależności standardowej stałej szybkości reakcji jonów Eu<sup>3+</sup> w obecności tiomocznika i jego pochodnych w funkcji odwrotności przenikalności podwójnej elektrycznej. Dowodzi to, że kompleks aktywny europu z pochodnymi tiomocznika powstaje na zewnątrz warstwy adsorpcyjnej (Rys. 1) [64].



Rysunek 1. Ścieżki reakcji wyjaśniające redukcję a) Zn<sup>2+</sup> b) Eu<sup>3+</sup> [64].

## 1.2.3. Zastosowanie efektu "cap-pair"

Praktyczny aspekt efektu "cap-pair" wykorzystano m.in. w śledzeniu równowag adsorpcji, opracowywaniu technologii katodowego osadzania metali, czy do oznaczania i eliminacji negatywnego wpływu różnych czynników na procesy elektrodowe wybranych depolaryzatorów [49, 53]. Jednym z kluczowych zastosowań jest kataliza procesów elektrodowych, gdzie dobór odpowiednich organicznych modyfikatorów pozwala na kontrolowanie szybkości i selektywności reakcji. To umożliwia optymalizację procesów przemysłowych, takich jak elektrosynteza czy oczyszczanie środowiska [65]. Ponadto, reguła "cap-pair" wspomaga projektowanie sensorów elektrochemicznych,

które dzięki specyficznym interakcjom z jonami lub związkami chemicznymi są bardziej czułe i selektywne [66].

Na przykład, procedura zminimalizowania wpływu surfaktantu Tween-80 podczas oznaczania jonów Zn(II) na elektrodzie rtęciowej w obecności tiomocznika w roztworze 1 mol·dm<sup>-3</sup> KCl wskazuje na potencjalne zastosowanie efektu "cap-pair" [41]. Umożliwia ona również zwiększenie precyzji w oznaczaniu depolaryzatorów, które są redukowane w sposób nieodwracalny lub quasi-odwracalny. Elektroredukcja jonów Bi(III) w roztworach o słabych właściwościach kompleksotwórczych jest nieodwracalna, co sprawia, że zastosowanie prostych metod elektrochemicznych do ich oznaczania może być utrudnione. Obecność substancji organicznych, działających zgodnie z regułą "cap-pair" takich jak metionina czy cysteina, w środowisku chloranów(VII), zwiększa odwracalność tego procesu. Zostało to wykorzystane do opracowania metody oznaczania jonów Bi(III) przy zastosowaniu woltamperometrii fali prostokątnej SWV na elektrodzie rtęciowej, również w obecności jonów Cu(II) (interferentu) [53,67].

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## 2.1. Aparatura pomiarowa

Badania woltamperometryczne i impedancyjne wykonano z wykorzystaniem potencjostatu (1) - μAutolab GpES wersja 4.9 firmy EcoChemie (Utrecht, Holandia) oraz programowalnego statywu elektrodowego (2) M165D (mtm anko, Kraków, Polska), na którym umieszczono trójelektrodowe naczynko pomiarowe (3) (Rys. 2).



Rysunek 2. Układ pomiarowy.



Rysunek 3. Naczynko wolamperometryczne.

Układ trzech elektrod, który był istotnym elementem aparatury stanowiły:

- pracująca R-AgLAFE elektroda z cyklicznie odnawialnego filmu ciekłego amalgamatu srebra o powierzchni roboczej 17,25 mm<sup>2</sup> (nr patentu - 240293 na wynalazek pt: "*Cienkowarstwowa elektroda w układzie* zasilająco-sterującym do zastosowania w analizach elektrochemicznych"),
- elektroda odniesienia elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl) w 3 mol·dm<sup>-3</sup> KCl,

• przeciwelektroda - elektroda w postaci drucika platynowego.

Elektrody te zanurzone były w szklanym naczynku (Rys. 3) termostatowanym w temperaturze  $298 \pm 0.1$  K (jeśli nie podano innej temperatury).

# Elektroda z cyklicznie odnawialnego filmu ciekłego amalgamatu srebra (R-AgLAFE)

cyklicznie odnawialnego filmu ciekłego amalgamatu Elektroda Z srebra Cyclically Renewable Liquid Silver Amalgam Film Electrode, R-AgLAFE) (ang. to innowacyjne rozwiązanie, które łączy zalety i eliminuje wady dwóch innych typów cyklicznie odnawialnej elektrody rtęciowej elektrod: ze srebrnym rdzeniem (ang. Refreshable Mercury Film Based Electrode, Hg(Ag)FE) oraz stałej srebrowej elektrody amalgamatowej modyfikowanej cyklicznie odnawialnym ciekłym amalgamatem srebra (ang. Renevable Silver Liquid Amalgam Film-Modified Silver Solid Amalgam Annular Band *Electrode*, *AgLAF-AgSAE*) [68, D1].

Elektroda R-AgLAFE wykazuje właściwości użytkowe zbliżone do elektrody HMDE, przy czym jedynie 10 μL ciekłego amalgamatu srebra pozwala na wykonanie nawet 1000 cykli pomiarowych, co ogranicza ilość odpadów laboratoryjnych [68, D1].



Rysunek 4. Schemat elektrody R-AgLAFE [D1]: (A)-elektroda R-AgLAFE.

cylindryczny drucik srebrny pokryty warstwą amalgamatu;
komora regeneracji warstwy amalgamatu;
3× O-ring;
ciekły amalgamat srebra (AgLA);
element centrujący z PTFE;
pneumatyczny siłownik;
zawór elektromagnetyczny;
śruba mikrometryczna.

(B) konfiguracja elektrody przed użyciem (odświeżeniem warstwy amalgamatu);

(C) konfiguracja gotowa do pomiaru.

Elektroda (Rys. 4) jest zbudowana z drutu z polikrystalicznego srebra o średnicy 0,5 mm i długości 15 mm, co oznacza, że jest on krótszy o 10 mm niż drut używany Ten poddawany W elektrodzie Hg(Ag)FE. drut jest specjalnemu procesowi przygotowawczemu, który obejmuje początkowe polerowanie zawiesiną tlenku glinu o wielkości cząstek 0,3 µm, odtłuszczanie za pomocą acetonu, wytrawianie w 7% roztworze kwasu azotowego (V) oraz kondycjonowanie przez 2 godziny w roztworze amalgamatu srebra, co ma na celu stworzenie pasywnej warstwy amalgamatu zapobiegającej pękaniu międzykrystalicznemu oraz zwiększenie odporności mechanicznej drutu srebrnego. Tak przygotowana elektroda jest umieszczana w obudowie (Rys. 5), a jej precyzyjne wysuwanie i chowanie kontrolowane jest przez system pneumatyczny zasilany sprężonym azotem oraz przez oprogramowanie komputerowe. Precyzję ustawień powierzchni aktywnej elektrody zapewnia śruba mikrometryczna.



Rysunek 5. Elektroda R-AgLAFE w obudowie.

Regeneracja zewnętrznej warstwy amalgamatu odbywa się w dwóch etapach: drut srebrny jest wciągany do wnetrza obudowy, a następnie wysuwany na zewnątrz, pozwala dwukrotny kontakt ciekłego amalgamatu srebra co na z drutem. Specyficzna konstrukcja elektrody R-AgLAFE pozwala na precyzyjną i stopniową zmianę jej powierzchni roboczej, odnawianie warstwy amalgamatu, co minimalizuje wpływ warunków atmosferycznych oraz oferuje doskonałe właściwości użytkowe. Przed każdym pomiarem elektroda ta nie wymaga elektrochemicznego aktywowania, a mechaniczne odświeżanie jej powierzchni zajmuje około 1-2 sekundy [D1]. Zdjęcia powierzchni amalgamatu wykonane mikroskopem pozwalają zaobserwować jego strukturę na powierzchni srebrnego drutu (Rys. 6)



**Rysunek 6.** Powierzchnia elektrody R-AgLAFE zobrazowana za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200 z obiektywem "Nikon Lu Plan Fluor 10x/0,30A" [D1].

Elektroda R-AgLAFE ma wiele zalet, w tym nietoksyczność amalgamatu rtęci, pełną automatyzację, krótki czas regeneracji filmu amalgamatu, wysoką powtarzalność i odtwarzalność do 10 000 cykli pomiarowych bez potrzeby wymiany powierzchni roboczej elektrody czy kropli amalgamatu, niskie zużycie ciekłego amalgamatu srebra oraz ograniczenie ryzyka wystąpienia niepożądanych efektów dzięki "zamkniętej" konstrukcji czujnika. Dzięki tym cechom doskonale wpisuje się w nurt "zielonej chemii". Dodatkowo, elektroda umożliwia regulację grubości filmu amalgamatu oraz cechuje się wysokim nadpotencjałem redukcji wodoru, podobnym do elektrod rtęciowych. Jej wadę stanowi ograniczony zakres pracy przy dodatnich potencjałach oraz względnie złożona budowa co zwiększa potencjalne ryzyko awarii [D1,68].

Pomiary parametrów adsorpcyjnych takich jak: potencjał ładunku zerowego ( $E_z$ ) oraz napięcie powierzchniowe przy potencjale ładunku zerowego ( $\gamma_z$ ) wykonano przy użyciu elektrometru kapilarnego [D2, D5]. Natomiast pojemność różniczkową ( $C_d$ ) wyznaczano wykorzystując µAutolab (Rys. 2).

Do badań lepkościowych (CMC) zastosowano reometr rotacyjny CVO 50 firmy Bohlin Instruments [D2, D5].

Pomiary kinetyki procesów elektrodowych z wykorzystaniem metod elektrochemicznych takich jak: polarografia stałoprądowa (DC), woltamperometria cykliczna (CV), woltamperometria fali prostokątnej (SWV), elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) wykonano przy użyciu µAutolabu (Rys. 2) [D1, D3-D4, D6-D8].

## 2.2. Odczynniki chemiczne i roztwory

W części eksperymentalnej zastosowano odczynniki chemiczne (Tabela 1), o stopniu czystości klasy cz.d.a. i wyższej.

Nazwa substancji	Wzór sumaryczny	Masa molowa [g/mol]	Nr CAS	Producent	Czystość [%]
Monohydrat chloranu(VII) sodu	NaClO <sub>4</sub>	146,44	7791-07-3	Honeywell	98,00
Kwas chlorowy(VIII)	HClO <sub>4</sub>	100,46	7601-90-3	Chempur	70,00
Pentahydrat azotanu bizmutu(III)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	485,07	10035-06- 0	Sigma-Aldrich	98,00
Trzyhydrat azotanu indu(III)	InN3O9 xH2O	300,8	207398- 97-8	Sigma-Aldrich	99,99
2-tiocytozyna (2-TC)	$C_4H_5N_3S$	127,17	333-49-3	Sigma-Aldrich	97,00
Acetazolamid (ACT)	$C_4H_6N_4O_3S_7$	222,25	59-66-5	Sigma-Aldrich	99,00
Bromek heksadecylotrimetyloa moniowy (CTAB)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> N (Br)(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	364,45	57-09-0	Sigma-Aldrich	99,00
Dodecylosiarczan sodu (SDS)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OSO <sub>3</sub> Na	288,38	151-21-3	Sigma-Aldrich	99,00

Tabela 1. Spis odczynników chemicznych użytych w badaniach.

Badania kinetyki i mechanizmu elektroredukcji depolaryzatora prowadzono w 1 mol·dm<sup>-3</sup> roztworze chloranów(VII) jako elektrolicie podstawowym (jeśli nie podano inaczej). Stężenie jonów Bi(III) oraz In(III) w badanych roztworach było stałe i wynosiło zawsze 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup>. Zastosowano następujące zakresy stężeń substancji organicznych:

- 2-TC od 1·10<sup>-5</sup> do 3·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup>,
- ACT od  $1.10^{-5}$  do  $1.10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup>,
- CTAB od 1,5·10<sup>-6</sup> do 1,5·10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup>,
- SDS od 1.10<sup>-5</sup> do 9.10<sup>-5</sup> mol.dm<sup>-3</sup>.

W badaniach wpływu zmian aktywności wody na proces elektrodowy zakres stężeń elektrolitu podstawowego wynosił od 1 do 8 mol·dm<sup>-3</sup>. Stosunki HClO4:NaClO4 wskazano w pracy [69, D3].

Roztwory przygotowywano bezpośrednio przed pomiarami, używając wody destylowanej. Przed pomiarem próbkę odtleniano azotem, w trakcie pomiaru gaz przepuszczano nad roztworem.

## 2.3. Pomiary adsorpcyjne

Proces adsorpcji prowadzi do redukcji energii powierzchniowej, co objawia się między innymi spadkiem napięcia powierzchniowego lub zmianą pojemności międzyfazowej. W elektrochemii, rozważając granicę między dwiema fazami jako obszar międzyfazowy, termodynamiczna równowaga jest osiągana, gdy potencjały elektrochemiczne składników są jednakowe we wszystkich fazach. Dodatkowo, musi być spełniony warunek odwracalnego przenoszenia składnika między fazami [70].

Termodynamikę zjawisk na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu opisuje model Gibbsa. W tym modelu elektroda i roztwór są traktowane jako układy makroskopowe, które znajdują się w równowadze termicznej, mechanicznej, elektrostatycznej i fizykochemicznej [71].

Pojemność różniczkowa warstwy podwójnej  $C_d$  jest mierzalną wielkością fizykochemiczną, która pozwala na opisanie zjawisk zachodzących na granicy faz metal/roztwór [72].

 $C_d$  na granicy faz R-AgLAFE/elektrolit podstawowy mierzono za pomocą metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej [D2, D5]. Powtarzalność pomiarów pojemności różniczkowej mieściła się w granicach ± 0,5%.

Potencjały ładunku zerowego  $E_z$  wyznaczano za pomocą rtęciowej elektrody strumieniowej z dokładnością ± 0,1 mV. Napięcie powierzchniowe przy potencjale ładunku zerowego  $\gamma_z$  mierzono metodą największego ciśnienia wewnątrz kropli rtęci, zgodnie z metodą Schiffrina [73]. Dokładność pomiaru napięcia powierzchniowego wynosiła ± 0,2 mN·m<sup>-1</sup> [D2,D5].

## 2.4. Pomiary reologiczne

Do wyznaczenia krytycznego stężenia micelizacji (CMC) surfaktantów (CTAB i SDS) w roztworach chloranów(VII) oraz w obecności badanych substancji organicznych zastosowano metodę pomiaru lepkości roztworów w funkcji ich stężenia. Tworzeniu miceli towarzyszą zmiany właściwości fizykochemicznych układu, takich jak przewodnictwo, napięcie powierzchniowe, ciśnienie osmotyczne, gęstość oraz lepkość. Zastosowano model

Newton'a, oparty na liniowej zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (1) [74]:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{1}$$

gdzie: ( $\tau$ ) oznacza naprężenie ścinające (styczne, tnące), ( $\dot{\gamma}$ ) jest szybkością ścinania, a ( $\eta$ ) współczynnikiem lepkości dynamicznej (inaczej - lepkością dynamiczną płynu) [74].

Zależność opisana wzorem wynika z prawa lepkości Newtona i stanowi podstawowe równanie w reologii. Stężenie surfaktantu, przy którym następuje gwałtowna zmiana lepkości roztworu, określa jego wartość CMC [74].

### 2.5. Pomiary kinetyczne

Mechanizm procesu elektrodowego jest zwykle skomplikowany i obejmuje kilka etapów pośrednich, prowadzących do powstania produktu końcowego. W pierwszym etapie depolaryzator przemieszcza się z wnętrza roztworu do powierzchni elektrody, gdzie może nastąpić transfer elektronów. Zazwyczaj odbywa się to na zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza (OHP), o ile depolaryzator nie jest specyficznie adsorbowany na elektrodzie. Kolejne etapy elektroredukcji depolaryzatora wiążą się z transferem elektronów [75]. Najwolniejszy etap w procesie elektroredukcji decyduje o jego szybkości. Jeśli w danych warunkach proces elektrodowy jest ograniczony przez etapy transportu, to reakcje te są uznawane za odwracalne. W takich przypadkach równowaga między utlenioną, a zredukowaną formą depolaryzatora na powierzchni kapiącej elektrody rtęciowej ustala się na tyle szybko, że potencjał i stosunek stężeń obu form depolaryzatora są zgodne z wartościami wynikającymi z równania Nernsta, a gęstość prądu zależy wyłącznie od szybkości dyfuzji depolaryzatora do powierzchni elektrody. Natomiast procesy nieodwracalne są kontrolowane przez szybkość transferu ładunku; wówczas równowaga między utlenioną, a zredukowaną formą depolaryzatora ustala się na tyle wolno, że nie osiąga wartości przewidzianych równaniem Nernsta, co pozwala na pomiar szybkości reakcji elektrodowej [75].

W procesach quasi-odwracalnych szybkość transportu depolaryzatora do powierzchni elektrody jest zbliżona do szybkości transferu ładunku, a potencjał elektrodowy jest bliski potencjałowi równowagowemu.

Badania kinetyki i mechanizmu procesu elektrodowego oparto o parametry kinetyczne, takie jak: potencjał formalny  $(E^{0}_{f})$ , odwracalny potencjał półfali  $(E^{\gamma}_{1/2})$ ,

współczynnik przejścia katodowego ( $\alpha$ ), stałe szybkości procesu elektroredukcji depolaryzatora ( $k_s$ ) oraz współczynniki dyfuzji ( $D_{ox}$ ) [76-77]. Standardowe stałe szybkości i potencjały formalne są ściśle powiązane z parametrami termodynamicznymi: ogólną entalpią aktywacji ( $\Delta H^{\#}$ ) oraz standardową entropią ( $\Delta S^0$ ). Wszystkie wzory oraz zależności wskazano w pracach [78-82, D1, D3, D4, D6-D8].

## 3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Przedstawiono rezultaty studiów kinetyki i mechanizmu procesu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w obecności wybranych substancji organicznych z wykorzystaniem elektrody R-AgLAFE.

Reguła "cap-pair" ukierunkowała prowadzenie badań. Badano:

- adsorpcję substancji organicznych na granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII),
- mechanizm i kinetykę elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w obecności 2-TC/ACT

w funkcji stężenia oraz zamian aktywności wody. Wartość dodaną stanowiły badania wpływu mieszanych warstw adsorpcyjnych tworzących się na granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII) na kinetykę i mechanizm procesów elektrodowych wybranych depolaryzatorów. Mieszane warstwy adsorpcyjne stanowiły następujące układy: 2-TC-CTAB; 2-TC-SDS oraz ACT-CTAB i ACT-SDS.

## **3.1. Pomiary adsorpcyjne**

Zaadsorbowane na powierzchni metalu cząsteczki związków organicznych oraz surfaktantów zmieniają strukturę obszaru międzyfazowego. Wpływają również na zmiany kinetyki i mechanizmu reakcji elektrodowych.

W oparciu o przeprowadzone pomiary pojemności różniczkowej warstwy podwójnej  $C_d$  oraz potencjału ładunku zerowego  $E_z$  i napięcia powierzchniowego przy tych potencjałach  $\gamma_z$  stwierdzono adsorpcję badanych leków oraz CTAB i SDS na granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII) [D2, D4, D5, D8]. Wykazano, że 2-tiocytozyna i acetazolamid adsorbują się specyficznie na elektrodzie [D2, D5], podczas gdy CTAB i SDS fizycznie [D2, D5]. Badania wskazały również na wzajemne oddziaływania cząsteczek 2-TC, ACT i surfaktantów (CTAB oraz SDS) w następstwie których stwierdzono tworzenie się bardziej lub mniej zwartej struktury mieszanych warstw adsorpcyjnych na granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII) [D2, D4-D5, D8].

Krzywe pojemności różniczkowej otrzymane w obecności badanych leków wskazują jednoznacznie na zmiany wartości pojemności różniczkowej warstwy podwójnej granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII) w porównaniu do krzywych pojemnościowych zarejestrowanych dla samego elektrolitu podstawowego (Rys. 7).



**Rysunek 7.** Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII) oraz w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny; 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> acetazolamidu.

W zakresie potencjałów "garbu" pojemnościowego charakterystycznego dla 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloranów(VII) [83] ( $\approx$  od -0,2 do -0,8 V), zarówno w obecności 2-TC oraz ACT pojemność różniczkowa maleje [D2, D5]. Na krzywych pojemnościowych w obszarze bardziej dodatnich potencjałów ( $\approx$  0,1 V) pojawiają się wyraźne piki adsorpcyjne szczególnie w obecności 2-TC. Natomiast obszar zdecydowanie ujemnych potencjałów charakteryzują piki desorpcyjne ( $\approx$  -1,1 V dla 2-TC oraz  $\approx$  -1,5 V dla ACT) [D2, D5]. Zdecydowanie wyższe piki adsorpcyjne w przypadku 2-TC sugerują większą adsorpcję tego związku. Natomiast w przypadku obu substancji obserwujemy sytuację w której pik desorpcyjny zdominował pik adsorpcyjny. Taki obraz krzywych pojemnościowych wskazuje na zmiany w orientacji tych molekuł na powierzchni elektrody amalgamatowej [D2, D5].



**Rysunek 8.** Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny, 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> acetazolamidu, oraz w obecności wybranych stężeń dodatków SDS (**a**) i CTAB (**b**).

Wprowadzenie zarówno CTAB jak i SDS do roztworu elektrolitu podstawowego zawierającego 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-TC czy ACT powoduje zmiany w wartościach pojemności różniczkowej [D2, D5, 85-86].

W obszarze potencjałów "garbu" ( $\approx$  od -0,2 do -0,8 V), po dodaniu SDS obserwuje się obniżenie pojemności różniczkowej (Rys. 8a), odwrotną zależność zaobserwowano natomiast po wprowadzeniu CTAB (Rys. 8b) [D2, D5]. Tak różne zależności wskazują na różnice w oddziaływaniach, głównie elektrostatycznych, zaadsorbowanych molekuł detergentów [86-88].

Zarówno w przypadku SDS jak i CTAB piki adsorpcyjno-desorpcyjne są nieco zdeformowane i przesuwają się lekko wraz ze zmianą stężenia surfaktantu w roztworze. Natomiast obszar potencjałów od -0,2 V do -1,0 V w obecności SDS-u charakteryzuje się obecnością plateau, co może sugerować reorganizację warstwy adsorpcyjnej surfaktantu wraz ze zmianą potencjału elektrody w obrębie dwóch struktur powierzchniowych, dwuwarstwowych i trójwymiarowych miceli [D2, D5, 89-91].

Podsumowując, dodatek surfaktantów do roztworu elektrolitu podstawowego zawierającego już leki nie zmienia faktycznego obrazu krzywych pojemności różniczkowej. Zmiany tak naprawdę dotyczą zmian wartości pojemności różniczkowej [D2, D5], co wskazuje na wyraźną dominację 2-TC oraz ACT w kształtowaniu się równowag adsorpcyjnych [40] oraz na proces tworzenia bardziej lub mniej zwartej struktury mieszanych warstw adsorpcyjnych [40, 87, 91].

1·10 <sup>-3</sup> mol·dm <sup>-3</sup>		0		2-TC		ACT	
substancji organicznej + 10 <sup>6</sup> cs <sub>DS</sub> /mol·dm <sup>-3</sup>	- E <sub>z</sub> /V	γz/ mN∙m <sup>-1</sup>	- Ez/V	γz/ mN∙m <sup>-1</sup>	- Ez/V	γ <sub>z</sub> / mN∙m <sup>-1</sup>	
0,0	0,480	477,5	0,435	472,0	0,435	419,6	
0,6	0,476	514,6	0,466	503,5	0,432	460,9	
1,5	0,475	512,6	0,465	504,5	0,428	460,1	
3,0	0,435	511,5	0,462	501,5	0,411	459,3	
5,0	0,427	511,0	0,401	500,5	0,368	457,5	
7,5	0,420	510,5	0,352	499,5	0,352	455,8	
9,0	0,415	508,5	0,335	497,5	0,335	453,9	

**Tabela 2.** Wartości potencjału ładunku zerowego  $E_z$  i napięcia powierzchniowego przy potencjale ładunku zerowego  $\gamma_z$  dla układu chlorany(VII), 1·10 <sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-TC/ACT + surfaktant (SDS) [D2, D5].

**Tabela 3.** Wartości potencjału ładunku zerowego  $E_z$  i napięcia powierzchniowego przy potencjale ładunku zerowego  $\gamma_z$  dla układu chlorany(VII), 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-TC/ACT + surfaktant (CTAB) [D2, D5].

1·10 <sup>-3</sup> mol·dm <sup>-3</sup>		0		2-TC		ACT	
substancji organicznej + 10 <sup>5</sup> c <sub>CTAB</sub> / mol·dm <sup>-3</sup>	- E <sub>z</sub> /V	γz/ mN∙m <sup>-1</sup>	- Ez/V	γz/ mN∙m <sup>-1</sup>	- Ez/V	γ <sub>z</sub> / mN∙m <sup>-1</sup>	
0,000	0,480	477,5	0,435	472,0	0,435	419,6	
0,075	0,446	516,6	0,457	504,5	0,407	389,2	
0,150	0,449	515,1	0,466	503,5	0,402	387,5	
0,300	0,459	514,6	0,468	502,5	0,398	384,7	
0,600	0,466	513,6	0,470	501,5	0,395	382,5	
1,500	0,469	513,6	0,475	500,5	0,394	383,2	
3,000	0,475	512,6	0,479	499,5	0,397	383,5	

Jak wynika z tabeli 2 i 3, wprowadzenie 2-TC/ACT do roztworu chloranów(VII) powoduje przesunięcie  $E_z$  w kierunku bardziej dodatnich potencjałów. Dalszy wzrost stężenia ACT w roztworze elektrolitu podstawowego powoduje zmianę wartości  $E_z$  w kierunku bardziej ujemnych potencjałów. Sugeruje to zmianę położenia cząsteczki ACT na powierzchni elektrody [D5, 40, 87, 91]. Przy niższych stężeniach molekuły ACT posiadają bardziej ukośną orientację na powierzchni elektrody i to oddziaływanie jest słabsze. Przy wyższych natomiast stężeniach oddziaływanie staje się zdecydowanie silniejsze na skutek przejścia molekuły w orientację płaską (Schemat 1), ułatwiającą oddziaływanie elektronów  $\pi$  siarki obecnej w pierścieniu aromatycznym z powierzchnią elektrody [88-90, D5].



Schemat 1. Schemat zmian orientacji acetazolamidu na powierzchni elektrody R-AgLAFe w zależności od stężenia ACT [D5].

Z racji zbliżonych właściwości elektrod rtęciowych jak i amalgamatowych [33] oraz zachodzących na nich analogicznych mechanizmów działania [32] możemy mówić o adsorpcji specyficznej 2-TC oraz ACT również w kontekście elektrody R-AgLAFE [D2, D5].

Dodatek SDS do roztworu elektrolitu zawierającego  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> 2-TC lub ACT powoduje przesunięcie  $E_z$  w kierunku potencjałów dodatnich. Należy jednak zauważyć, że dla stężenia  $5 \cdot 10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup> (CMC) zmiany te są zdecydowane, co wskazuje na zjawiska agregacji na granicy faz R-AgLAFE w obecności surfaktantu (Tabela 2) [D4,87]. Wzrost wartości CMC w obecności ACT (CMC dla SDS=  $3 \cdot 10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup>, a w obecności ACT =  $5 \cdot 10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup>) wiąże się z konkurencyjną adsorpcją również pomiędzy mieszanymi micelami, które mogą się tworzyć na powierzchni elektrody [37, 88, 91-93]. Nie należy wykluczyć również efektu synergicznego [37, 88, 91-93].

Natomiast obecność CTAB w roztworze elektrolitu podstawowego zawierającego 2-TC (Tabela 3) powoduje zdecydowanie inne zależności. Wprowadzenie surfaktantu przesuwa  $E_z$  w stronę potencjałów bardziej dodatnich, ale już kolejne wzrosty stężeń powodują przesunięcie wartości potencjału ładunku zerowego w kierunku potencjałów ujemnych, co wskazuje na adsorpcję CTAB zorientowanej biegunem ujemnym do powierzchni elektrody [32]. Wprowadzenie i dalsze wzrosty CTAB w roztworach

zawierających natomiast ACT zmieniają wartości  $E_z$  na bardziej dodatnie. Tak więc różnice w ułożeniu molekuł są zdecydowanie widoczne [D2, D5].

Wartości napięcia powierzchniowego  $\gamma_z$  przy potencjale ładunku zerowego (Tabele 2-3) zmniejszają się dla wszystkich badanych układów również z dodatkiem surfaktantów, co potwierdza zjawisko adsorpcji [40, 69, D2, D5].

## 3.2. Kinetyka i mechanizm elektrodowy

Substancje organiczne mogą hamować, przyspieszać proces elektrodowy lub też nie wpływać na jego przebieg. Dowiedziono, że dodatek 2-tiocytozyny jak również acetazolamidu wpływa na szybkość procesu elektroredukcji jonów badanych depolaryzatorów na elektrodzie R-AgLAFE. Rysunki 9 i 10 obrazują zależności otrzymane z pomiarów DC (Rys. 9) i SWV (Rys. 10), które to pozwalają na jakościową ocenę wpływu 2-tiocytozyny oraz acetazolamidu na szybkość procesu elektrodowego.

Wprowadzenie 2-tiocytozyny [D1] czy acetazolamidu [D6] do roztworu elektrolitu podstawowego zawierającego 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III)/In(III) jak i wzrost ich stężenia nie wpływa znacząco na wielkość prądu granicznego (szczególnie w obecności 2-TC - Rys. 9a). Wzrasta natomiast nachylenie fali polarograficznej (Rys. 9 a,b), co świadczy o wzroście szybkości procesu elektroredukcji Bi(III)/In(III) w obecności badanych substancji organicznych [D1, D6].



**Rysunek 9.** Krzywe DC elektroredukcji **a**)  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) oraz **b**)  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> In(III) w roztworze chloranów(VII) oraz w obecności wybranych stężeń **a**) 2-tiocytozyny i **b**) acetazolamidu. Stężenia substancji organicznych wskazano w legendzie.



**Rysunek 10.** Krzywe SWV elektroredukcji **a**)  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) oraz **b**)  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> In(III) w roztworze chloranów(VII) w obecności wybranych stężeń **a**) 2-tiocytozyny i **b**) acetazolamidu. Stężenia substancji organicznych wskazano w legendzie.

Obecność 2-tiocytozyny czy acetazolamidu w roztworze elektrolitu podstawowego zawierającym 1·10<sup>-4</sup> mol·dm<sup>-3</sup> jonu depolaryzatora powoduje wzrost prądu piku SWV elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) i jednoczesne zmniejszenie się szerokości piku w połowie jego wysokości (Rys. 10 a,b). Wskazuje to na wzrost odwracalności procesu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w obecności badanych substancji. Wzrost stężenia 2-TC do 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> powoduje dalszy prądów pików SWV, natomiast dla ACT obserwujemy ich spadek, co sugeruje mniejszą odwracalność procesu elektroredukcji jonów In(III) [D1, D6].

Potwierdzeniem opisanego powyżej wpływu 2-TC oraz ACT na kinetykę analizowanych procesów elektrodowych jest zmniejszenie się różnicy potencjałów piku anodowego i katodowego  $\Delta E$  (Rys. 11 a,b).



**Rysunek 11.** Woltamperogramy cykliczne elektroredukcji  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> **a**) Bi(III) w roztworze chloranów(VII) w obecności 2-tiocytozyny, **b**) In(III) w roztworze chloranów(VII) w obecności acetazolamidu. Szybkość skanowania wynosiła 50 mV·s<sup>-1</sup>.

Należy zauważyć, że piki katodowe elektroredukcji zarówno jonów Bi(III) jak i In(III) są zawsze mniejsze niż piki anodowe, co wskazuje na kontrolę tych procesów przez kinetykę reakcji poprzedzającej przejście elektronów [55, 64]. Niewielkie różnice ΔE spowodowane zmianami szybkości polaryzacji v (szczególnie przy niskich szybkościach polaryzacji elektrody) [D1, D6] potwierdzają kontrolę elektroredukcji badanych jonów Bi(III)/In(III) w obecności 2-TC/ACT przez reakcję poprzedzającą, którą najprawdopodobniej jest reakcja chemiczna tworzenia się kompleksów aktywnych Bi-(RS-Hg)/In-ACT [55, 64]. [D1, D6], pośredniczących w przejściu elektronów, zlokalizowanych wewnątrz warstwy adsorpcyjnej (Rys. 12).



**Rysunek 12.** Schemat mechanizmu elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności 2-tiocytozyny/ jonów In(III) w obecności acetazolamidu, uwzględniający obecność kompleksów aktywnych.

Jak wykazano wcześniej, 2-TC/ACT faz adsorbuja sie na granicy D5] R-AgLAFE/chlorany(VII) [D2, może korzystnie przesuwać równowagę co jonów zauważyć kompleksowania Bi(III)/In(III). Należy również właściwości kompleksotwórcze 2-tiocytozyny i acetazolamidu (posiadają wolne pary elektronowe przy atomach siarki i azotu).

Dla precyzyjnego określenia wpływu wybranych leków na kinetykę elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) zdjęto widma elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS [94]. Mniejsze wartości oporności aktywacyjnej związanej z przeniesieniem ładunków w obecności 2-TC/ACT potwierdzają wzrost kinetyki procesów elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III).

Wyznaczone impednacyjnie rzeczywiste stałe szybkości elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w funkcji potencjału elektrody [D1, D6] potwierdzają wieloetapowość procesów również w obecności badanych substancji organicznych. Kształt krzywych wskazuje na sytuację w której wpływ substancji katalizującej na przejście pierwszego elektronu wydaje się być większy niż na przejście pozostałych elektronów [D1, D6]. Tak więc wspomniane kompleksy aktywne powstają przed przejściem pierwszego elektronu. Należy dodać, że jest to etap najwolniejszy i determinuje szybkość całego procesu [54-55].

Na podstawie parametrów krzywych woltamperometrii cyklicznej oraz pomiarów impedancyjnych wyznaczono wartości współczynników przejścia katodowego  $\alpha$  oraz standardowe stałe szybkości  $k_s$  elektroredukcji wybranych depolaryzatorów w obecności substancji organicznych. Parametry kinetyczne wskazały na katalityczny wpływ

zarówno 2-tiocytozyny jak i acetazolamidu oraz na jego wielkość (Tabela 4) [D1, D6].

		Bi(III)/2-TC	In(III)/ACT			
10 <sup>4</sup> C <sub>2TC/ACT</sub>		k <sub>s</sub> 10 <sup>4</sup> /c	m·s⁻¹		k <sub>s</sub> 10 <sup>4</sup> /cm·s <sup>-</sup>	1
/mol·dm <sup>-3</sup>	α	CV	EIS	α	CV	EIS
0,00	0,23	0,35	0,40	0,40	0,53	0,35
0,10	0,27	3,27	3,69	0,44	0,89	1,03
0,30	0,31	5,67	4,75	0,48	1,23	1,55
0,50	0,36	5,83	6,89	0,51	3,29	4,33
1,00	0,38	8,00	8,86	0,59	6,23	7,12
3,00	0,41	9,44	9,99	0,49	6,17	6,96
5,00	0,47	10,32	11,08	0,35	5,93	6,48
10,0	0,49	12,00	14.00	0.27	5.72	6.23

**Tabela 4.** Wartości współczynników przejścia katodowego  $\alpha$ , standardowych stałych szybkości  $k_s$  elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> jonów Bi(III) i In(III) w 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloranach(VII) oraz w obecności badanych stężeń 2-tiocytozyny i acetazolamidu [D1, D6].

\*kolor czerwony oznacza wartości parametrów kinetycznych dla 1·10-3 mol·dm-3 Bi(III)/In(III) bez dodatku 2-TC/ACT

Wzrost wartości współczynników przejścia katodowego po wprowadzeniu 2-tiocytozyny/acetazolamidu do roztworu elektrolitu podstawowego wskazuje na zmiany odwracalności procesu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w kierunku katalitycznym. W przypadku procesu elektroredukcji jonów Bi(III) wzrost stężenia 2-TC w elektrolicie podstawowym przekłada się na wzrost α, zatem odwracalność procesu elektrodowego rośnie. Natomiast wzrost stężenia ACT do  $1.10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup> powoduje dalszy wzrost wartości  $\alpha$ , a powyżej tego stężenia obserwujemy spadek  $\alpha$ , co sugeruje mniejszą odwracalność procesu elektroredukcji jonów In(III). Wyznaczone niezależnie, z wykorzystaniem różnych metod elektrochemicznych, standardowe stałe szybkości reakcji  $k_s$  potwierdzają te zależności.

## Wpływ zmian aktywności wody na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w obecności 2-TC/ACT

Wykazano, że aktywność wody wpływa na kinetykę i mechanizm procesów elektroredukcji zarówno Bi(III) w obecności 2-TC oraz In(III) w obecności ACT. Jak wynika z rysunku 13, wraz ze wzrostem stężenia chloranów(VII), piki SWV elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) (Rys. 13 a,c) zdecydowanie rosną do 6 mol·dm<sup>-3</sup> stężenia chloranów(VII) dla jonów Bi(III) oraz do 4 mol·dm<sup>-3</sup> stężenia chloranów(VII) dla jonów In(III). Wskazuje to na wzrost odwracalności procesu elektroredukcji wraz ze spadkiem aktywności wody [D3, D7]. Powyżej wskazanych stężeń chloranów(VII) odwracalność procesu elektroredukcji jonów SWV).

Zaobserwowano również zależności wzrostu pików SWV od zmian aktywności wody w obecności 2-TC oraz ACT (Rys 13 b,d). Zmiany stężenia chloranów(VII) głównie do wartości 6 mol·dm<sup>-3</sup> w układzie Bi(III)-2-TC oraz do 4 mol·dm<sup>-3</sup> w układzie In(III)-ACT zdecydowanie wpływają na wzrost odwracalności procesu elektrodowego.



**Rysunek 13 a)** Piki SWV elektroredukcji  $1 \cdot 10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> Bi(III) dla stężenia chloranów(VII) podanych w legendzie; **b**) oraz z dodatkiem  $1 \cdot 10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny, **c**) piki SWV elektroredukcji  $1 \cdot 10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> In(III) dla stężenia chloranów(VII) podanych w legendzie; **d**) oraz z dodatkiem  $1 \cdot 10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> acetazolamidu.

Wpływ 2-tiocytozyny/acetazolamidu i aktywności wody na odwracalność elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) wynika również z przebiegu krzywych DC (wzrost/spadek nachylenia fal) (Rys. 14 a,b) [74, D3, D7].



**Rysunek 14 a)** Krzywe DC elektroredukcji  $1\cdot10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> Bi(III) w obecności  $1\cdot10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny dla stężeń chloranów(VII) wskazanych w legendzie **b**) Krzywe DC elektroredukcji  $1\cdot10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> In(III) w obecności  $1\cdot10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> acetazolamidu dla stężeń chloranów(VII) wskazanych w legendzie.

Rysunek 15 przedstawia krzywe CV elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w roztworach chloranów(VII) (Rys. 15 a,c) oraz obecności  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny/acetazolamidu (Rys. 15 b, d). Piki zarówno katodowe jak i anodowe są dobrze zdefiniowane. Wysokości ich są mniejsze w związku ze spadkiem aktywności wody i przesuwają się w kierunku potencjału dodatniego. Porównując różnice zmian potencjałów  $\Delta E$ , możemy zauważyć, że dla badanych wzrostów stężeń 2-TC/ACT są one mniejsze niż dla wzrostów stężeń elektrolitu podstawowego. Oznacza to, że zachodzące procesy elektrodowe są kontrolowane dyfuzyjnie oraz podlegają wpływom procesów adsorpcyjnych [D6].

W obecności 2-tiocytozyny obserwuje się znaczny spadek zmiany różnic potencjałów między pikiem anodowym i katodowym ΔE w porównaniu z tym zarejestrowanym dla Bi(III) (Rys. 15a do 15b) co wskazuje na wzrost odwracalności procesu elektroredukcji jonów Bi(III) [55]. Zdecydowanie większe efekty katalityczne 2-tiocytozyny można zaobserwować w roztworach o dużej aktywności wody (Rys. 15b).

W przypadku obecności acetazolamidu zmiany krzywych CV są analogiczne. Należy jednak zauważyć, że są one jeszcze większe [D3, D7].



**Rysunek 15 a)** Krzywe CV elektroredukcji  $1\cdot10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> Bi(III) dla stężeń chloranów(VII) wskazanych w legendzie; **b)** oraz w obecności  $1\cdot10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny, **c)** krzywe CV elektroredukcji  $1\cdot10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> In(III) dla stężeń chloranów(VII) wskazanych w legendzie; **d)** oraz z dodatkiem  $1\cdot10^{-3}$  mol-dm<sup>-3</sup> acetazolamidu.

impedancyjnych Wyznaczone pomiarów rzeczywiste stałe szybkości z  $k_f$  elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w funkcji potencjału elektrody nie wskazują na istotne różnice w mechanizmie tych procesów elektrodowych w związku ze zmianą aktywności Zdecydowanie wskazują natomiast na wieloetapowy proces elektrodowy wody. (nieliniowość zależności  $\ln k_t = f(E)$ ) [53, 55, D3, D7]. Wykazano, że wieloetapowy mechanizm procesu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) uwzględnia zarówno etap dehydratacji jonów oraz reakcję chemiczną tworzenia się kompleksów aktywnych Bi-(RS-Hg)/In-ACT (efekt "cap-pair"), pośredniczących w przeniesieniu elektronów [D3, D7].

		α	10 <sup>4</sup> k <sub>s</sub> /cm·s <sup>-1</sup>		
CClO4 <sup>-</sup> /mol·dm <sup>-3</sup>	0 2-TC	1·10 <sup>-3</sup> mol·dm <sup>-3</sup> 2-TC	0 2-TC	1·10 <sup>-3</sup> mol·dm <sup>-3</sup> 2-TC	
1	0,23	0,49	0,35	12,0	
2	0,28	0,50	0,75	19,1	
3	0,29	0,53	0,93	26,0	
4	0,33	0,54	1,47	27,4	
5	0,35	0,54	2,98	27,2	
6	0,47	0,56	3,03	29,3	
7	0,48	0,58	3,28	30,7	
8	0,50	0,57	5,07	49,4	

**Tabela 5.** Wartości współczynników przejścia katodowego  $\alpha$  oraz standardwych stałych szybkości  $k_s$  elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) dla różnych stężeń roztworów chloranów(VII) i w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny.

Wyznaczone parametry kinetyczne (Tabela 5,6) [D1, D6] wskazały na wielkość efektu katalitycznego badanych związków (2-TC oraz ACT). Z korelacji tych parametrów ze zmianami aktywnośći wody wynika, że zarówno aktywność wody jak i obecność 2-TC/ACT wpływa na szybkość procesów elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) (Tabela 5, 6) [53, 55, 75, D3, D7]. Należy zauważyć, że w przypadku układu In(III)/ACT katalityczny wpływ ACT na proces elektroredukcji jonów In(III) rośnie ze wzrostem stężenia chloranów(VII) od 1 do 4 mol·dm<sup>-3</sup>. Dla wyższych stężeń chloranów(VII) obserwuje się spadek współczynników przejścia katodowego  $\alpha$  oraz standardowych stałych szybkości reakcji k<sub>s</sub> (Tabela 6) [53, 55, 75, D3, D7]. Wielkość efektu katalitycznego powiązano z różnorodną szybkością transferu kompleksów aktywnych do powierzchni elektrody oraz z konkurowaniem H<sub>2</sub>O w zajmowaniu miejsc koordynacyjnych kompleksu [53, 55, 75]. przypisano adsorpcji substancji katalizujących Istotna role na granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII) [75].

CClO4 <sup>-</sup> /mol·dm <sup>-3</sup>		α	10 <sup>4</sup> k <sub>s</sub> /cm·s <sup>-1</sup>		
	0 ACT	1·10 <sup>-3</sup> mol·dm <sup>-3</sup> ACT	0 ACT	1·10 <sup>-3</sup> mol·dm <sup>-3</sup> ACT	
1	0,40	0,59	0,53	6,23	
2	0,42	0,62	0,65	19,1	
3	0,50	0,65	0,70	21,5	
4	0,62	0,71	0,84	33,8	
5	0,53	0,57	0,50	12,5	
6	0,45	0,47	0,39	9,75	
7	0,35	0,41	0,37	8,85	
8	0,27	0,35	0,30	5,37	

**Tabela 6.** Wartości współczynników przejścia katodowego  $\alpha$  oraz standardowych stałych szybkości  $k_s$  elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) dla różnych stężeń roztworów chloranów(VII) i w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> acetazolamidu.

## Wpływ mieszanych warstw adsorpcyjnych 2-TC-CTAB, 2-TC-SDS/ACT-CTAB, ACT-SDS na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III)

Badania mieszanych warstw adsorpcyjnych w aspekcie ich wpływu na kinetykę elektroredukcji Bi(III)/In(III) [95-96, D4, D8] wskazały na zmiany w dynamice tego procesu. Jakościową ocenę wpływu 2-TC, ACT i środków powierzchniowo czynnych na kinetykę analizowanych procesów elektrodowych uzyskano na podstawie badań polarograficzych i woltamperometrycznych.

Obecność zarówno CTAB jak i SDS w roztworze chloranów(VII) zawierającym 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III)/In(III) powoduje spadek odwracalności procesu elektroredukcji tych depolaryzatorów [D4, D8].



**Rysunek 16 a)** Krzywe DC elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny i CTAB; **b**) Krzywe DC elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny i SDS, **c**) Krzywe DC elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> acetazolamidu i CTAB; **d**) Krzywe DC elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> acetazolamidu i SDS.

Wprowadzenie do roztworu elektrolitu podstawowego zawierającego już 2-TC czy ACT, surfaktantów CTAB lub SDS wskazuje na różnice w obrazie krzywych DC (Rys. 16 a-d). Obserwujemy zmiany w wielkości prądu granicznego, szczególnie powyżej stężenia 5·10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup> SDS-u (krytyczne stężenie micelizacji, Rys. 16b) [97-98]. Obecność CTAB w roztworach elektrolitów podstawowych zawierających odpowiednio 2-TC/ACT powoduje wzrost odwracalności procesu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III). Natomiast SDS powoduje odwrotne zależności [40, D4, D8].



**Rysunek 17 a)** Krzywe SWV elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny i CTAB, **b)** Krzywe SWV elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny i SDS, **c)** Krzywe SWV elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> acetazolamidu i CTAB, **d)** Krzywe SWV elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In

Na zmiany w kinetyce procesów elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w roztworach chloranów(VII) zawierających surfaktanty oraz stałe stężenia substancji przyspieszających 2-TC/ACT wskazują woltamperogramy SWV i CV. Wpływ badanych surfaktantów na obraz pików SWV elektroredukcji Bi(III)/In(III) w 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloranach(VII) przy stałym stężeniu substancji przyspieszających (1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup>) odpowiednio 2-TC/ACT, wiąże się ze zmianą

odwracalności procesu elektrodowego. Obecność i wzrost stężenia CTAB powoduje wzrost prądu pików SWV, są one nadal dobrze zdefiniowane. Wskazuje to na wzmożoną dynamikę przyspieszania procesu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) na skutek tworzenia się mieszanych warstw adsorpcyjnych 2-TC-CTAB lub ACT-CTAB na granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII) [99-101, D2, D5]. Dla mieszanin 2-TC-SDS/ACT-SDS obserwuje się zmiany dynamiki przyspieszania procesów elektrodowych obu badanych depolaryzatorów w kierunku inhibicji (Rys. 17 b,d).



**Rysunek 18 a)** Krzywe CV elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny i CTAB, **b**) Krzywe CV elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny i SDS, **c**) Krzywe CV elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> acetazolamidu i CTAB, **d**) Krzywe CV elektroredukcji 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 1n(III) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> acetazolamidu i SDS.

Obecność  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> 2-TC oraz ACT zdecydowanie wpływa na wzrost odwracalności procesu. Wartości  $\Delta E$  zdecydowanie zmniejszają się w porównaniu do tych uzyskanych dla elektrolitu podstawowego ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) i In(III) w chloranach(VII)) [D4, D8]. Dodatek surfaktantów do takiego układu wpływa na zmiany  $\Delta E$ .

CTAB powoduje dalsze zmniejszanie się różnicy potencjałów pików anodowego i katodowego  $\Delta E$ , natomiast SDS efekt odwrotny. Potwierdza to wcześniejsze spostrzeżenia, że obecność mieszanych warstw adsorpcyjnych zdecydowanie wpływa na zmiany dynamiki przyspieszania procesu elektroredukcji jonów Bi(III) przez 2–tiocytozynę oraz In(III) przez acetazolamid (Rys. 18 a-d) [52, D4, D8].

Wskazują na to również zmiany wartości minimalnej oporności aktywacyjnej  $R_a$ , wyznaczonej z widm impedancyjnych przy potencjale formalnym, dla stałego stężenia 2-TC i ACT, wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu. Wartości  $R_a$  maleją ze wzrostem CTAB co jednoznacznie wskazuje na wzrost szybkości procesu elektrodowego. W przypadku SDS-u wartości  $R_a$  rosną a to sugeruje spadek katalitycznego działania 2-TC i ACT [52, D4, D8].

Przeprowadzone badania (brak liniowości rzeczywistych stałych szybkości  $k_f$  uwzględniających wpływ elektrycznej warstwy podwójnej wyznaczonych metodą impedancyjną) elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w funkcji potencjału elektrody [55] potwierdziły wieloetapowy charakter procesu elektroredukcji jonów Bi(III) oraz w obecności 2-tiocytozyny i mieszanin 2-tiocytozyna - surfaktant, jak również In(III) oraz w obecności acetazolamidu i mieszanin acetazolamid - surfaktant [D4, D8].

Niewielkie zmiany w różnicy potencjałów piku anodowego i katodowego ΔE wraz ze zmianą szybkości polaryzacji dla wszystkich badanych układów wskazały na kontrolę szybkości procesu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) poprzez reakcję chemiczną.

W przypadku substancji katalizujących elektroredukcję jonów Bi(III)/In(III) należy wspomnieć o reakcjach tworzenia się na powierzchni elektrody kompleksów aktywnych Bi-(RS-Hg)/In-ACT [D2, D4, D5, D8], które pośredniczą w przeniesieniu elektronów. Proces elektroredukcji wybranych depolaryzatorów w chloranach(VII) w obecności badanych leków zachodzi w warstwie adsorpcyjnej [52]. Nie zaobserwowano zmian w mechanizmie procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności mieszaniny 2-TC-CTAB w roztworze elektrolitu podstawowego, ani w przypadku In(III) w obecności mieszaniny ACT-CTAB. Wzrost szybkości procesu elektoredukcji jonów Bi(III)/In(III) jest skutkiem rozszczelnienia warstwy adsorpcyjnej (Rys. 19) [96] i zwiększeniem możliwości dotarcia kompleksów aktywnych Bi-(RS-Hg)/In-ACT do powierzchni elektrody (Rys. 19).

Natomiast dla układu 2-TC-SDS jak i dla ACT-SDS obserwujemy zdecydowanie inne zależności. Znaczne różnice  $\Delta E$  ze zmianą szybkości polaryzacji szczególnie powyżej CMC (5·10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup>) wskazują na zmiany w mechanizmie procesu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) [D4, D8].

Najprawdopodobniej cząsteczki surfaktantu blokują powierzchnię elektrody (Rys. 19) aktywne wypychając Z warstwy adsorpcyjnej utworzone wcześniej kompleksy Bi-(RS-Hg)/In-ACT (Rys. 19). To zmienia dynamikę katalitycznego działania 2-tiocytozyny i ACT w kierunku inhibicji [99, 82]. Należy jednak podkreślić, że w obu przypadkach kluczową rolę odgrywa kompleks Bi-(RS-Hg) jak też In-ACT, ponieważ to właśnie 2-tiocytozyna i acetazolamid dominują w kształtowaniu równowag adsorpcyjnych badanych mieszanych warstw adsorpcyjnych [D2, D5]. Istotny jest fakt, ze etapy dehydratacji i tworzenia się kompleksów aktywnych w wieloetapowym procesie elektroredukcji jonów Bi(III)/ In(III) są znacznie szybsze niż etapy przejścia elektronów. To uniemożliwia detekcję tworzących się kompleksów aktywnych na powierzchni elektrody oraz ich składu. Ważna wydaje się również rola różnorodności w budowie tych kompleksów.



**Rysunek 19** Schemat mechanizmu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w obecności 2-TC/ACT oraz CTAB/SDS [D4, D8].

Wyznaczone parametry kinetyczne  $\alpha$  i  $k_s$  oraz termodynamiczne  $\Delta H^{\#}$  w oparciu o krzywe woltamperometrii cyklicznej CV wskazały ilościowo na zmiany dynamiki efektu katalitycznego 2-tiocytozyny i acetazolamidu w związku z obecnością surfaktantów w roztworze elektrolitu podstawowego (Tabela 7 i 8).

10 <sup>5</sup> C <sub>CTAB</sub> /mol·dm <sup>-3</sup>	$10^5 C_{epc}$		СТАВ		SDS	
	mol·dm <sup>-3</sup>	α	10 <sup>3</sup> k <sub>s</sub> /cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	α	10 <sup>3</sup> k <sub>s</sub> /cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
0,00	0,00	0,23	0,35	0,23	0,35	
0,00	0,00	0,49	12,0	0,49	12,0	
0,15	1,50	0,50	14,3	0,43	2,18	
0,30	3,00	0,51	15,6	0,42	2,24	
0,60	5,00	0,53	18,0	0,40	2,13	

**Tabela 7.** Wartości: współczynników przejścia katodowego  $\alpha$  i standardowe stałe szybkości elektroredukcji  $k_s$  1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> jonów Bi(III) w 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloranach(VII) w obecności 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-tiocytozyny [D4] oraz w obecności wybranych stężeń CTAB i SDS.

\* kolor czerwony oznacza wartości parametrów kinetycznych dla 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup>Bi(III) bez dodatku 2-TC

0,57

7,50

9,00

1,50

\*\*pogrubiony kolor czerwony oznacza wartości parametrów kinetycznych dla 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> Bi(III) z dodatkiem 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-TC

43,1

0,38

0,32

1,70

1,68

**Tabela 8.** Wartości: współczynników przejścia katodowego  $\alpha$  i standardowe stałe szybkości elektroredukcji  $k_s 1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> jonów In(III) w 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloranach(VII) w obecności  $1 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> acetazolamidu [D8] oraz w obecności wybranych stężeń CTAB i SDS.

10 <sup>5</sup> C <sub>CTAB</sub> /mol·dm <sup>-3</sup>	10 <sup>5</sup> Ceps/		СТАВ	SDS		
	mol·dm <sup>-3</sup>	α	10 <sup>3</sup> k <sub>s</sub> /cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	α	10 <sup>3</sup> k <sub>s</sub> /cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
0,00	0,00	0,40	0,53	0,40	0,53	
0,00	0,00	0,27	5,72	0,27	5,72	
0,15	1,50	0,30	6,20	0,25	3,32	
0,30	3,00	0,37	7,90	0,20	1,32	
0,60	5,00	0,47	10,70	0,19	0,85	
1,50	7,50	0,40	8,30	0,17	0,30	
-	9,00	-	-	0,16	0,25	

\* kolor czerwony oznacza wartości parametrów kinetycznych dla 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) bez dodatku ACT

\*\*pogrubiony kolor czerwony oznacza wartości parametrów kinetycznych dla 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> In(III) z dodatkiem 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> ACT

Wzrost wartości współczynników przejścia  $\alpha$  oraz spadek swobodnej entalpii aktywacji  $\Delta H^{\#}$  [82] po wprowadzeniu CTAB do roztworu elektrolitu podstawowego zawierającego stałe stężenie substancji katalizującej wskazuje na wzrost odwracalności procesu elektroredukcji jonów badanych depolaryzatorów. Przekłada się to również na wzrost standardowych stałych szybkości  $k_s$ , co potwierdza wzmożoną dynamikę katalitycznego działania 2-TC i ACT na proces elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w obecności CTAB. Natomiast dodatek do badanych układów SDS wskazuje na tendencję spadkową wartości  $\alpha$  i wzrosty  $\Delta H^{\#}$ . Wartości stałych szybkości maleją, wraz ze wzrostem stężenia SDS w roztworze chloranów(VII) zawierającym 1·10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 2-TC/ACT. Szczególnie tendencja spadkowa widoczna jest dla stężenia 5·10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup> SDS (wartość CMC) i powyżej. Potwierdza to zmiany w mechanizmie elektrodowym i większą blokadę powierzchni elektrody w związku ze wzrostem stężenia surfaktantu w roztworze elektrolitu podstawowego [99].

#### 4. WNIOSKI

Niniejsza rozprawa doktorska prezentuje badania opisane cyklem publikacji [D1-D8], które dotyczą wpływu 2-TC/ACT na parametry warstwy podwójnej granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII) oraz na kinetykę i mechanizm elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w chloranach(VII).

Wskazano również na rolę zmian aktywności wody oraz mieszanych warstw adsorpcyjnych 2-TC-surfaktant, ACT-surfaktant na procesy elektrodowe.

Stwierdzono, że zaadsorbowane na powierzchni elektrody R-AgLAFE cząsteczki 2-tiocytozyny, acetazolamidu oraz CTAB i SDS zmieniają strukturę obszaru międzyfazowego. 2-tiocytozyna oraz acetazolamid adsorbują się specyficznie na elektrodzie, podczas gdy CTAB i SDS adsorbują się fizycznie. Wyznaczone parametry adsorpcyjne w badanych układach potwierdziły dominację 2-tiocytozyny oraz acetazolamidu w kształtowaniu się równowag adsorpcyjnych oraz konkurencyjną adsorpcję pomiędzy molekułami 2-TC-CTAB i 2-TC-SDS oraz ACT-CTAB i ACT-SDS czy micelami mieszanymi.

Dodatek 2-tiocytozyny/acetazolamidu do elektrolitu podstawowego katalizuje proces elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III). Dla badanych układów wykluczono indukowaną adsorpcję jonów Bi(III)/In(III) na powierzchni elektrody roboczej i stwierdzono dyfuzyjne Badania jednoznacznie wskazały na mechanizm procesu ograniczenie procesu. elektrodowego, w którym kompleksy aktywne Bi-(RS-Hg)/In-ACT, usytuowane w warstwie adsorpcyjnej, pośredniczą w przeniesieniu elektronów. Nieliniowa korelacja  $\ln k_t = f(E)$ potwierdza wieloetapowość elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) w chloranach(VII) również w obecności 2-TC/ACT. Wykazano, że pierwszy etap chemiczny tworzenia się nietrwałych kompleksów jest najistotniejszy i determinuje kinetykę całego procesu elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III), które lokując się blisko OHP zmieniają swój potencjał elektrostatyczny. aktywne uczestniczą również W Kompleksy przejściu kolejnych elektronów. Oprócz właściwości kompleksotwórczych użytych katalizatorów reakcji (2-tiocytozyny i acetazolamidu), ich chemisorpcja na powierzchni elektrody R-AgLAFE przesuwa korzystnie kompleksowania jonów Bi(III)/In(III). Zakres równowagę labilnej chemisorpcji (RS-Hg)/ACT pokrywa się z zakresem potencjałów redukcji jonów Bi(III)/In(III) w roztworze chloranów(VII) (E $\approx$ -0,05V/E $\approx$ -0,5V), co jest zgodne z założeniami reguły ,,cap-pair" [1].

aktywności wody wpływają na szybkość wieloetapowego procesu Zmiany elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) W chloranach(VII) również obecności W 2-TC/ACT.Wyznaczone parametry kinetyczne elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III)+ 2-TC/ACT (obrazujące wpływ elektrycznej warstwy podwójnej na proces elektrodowy) nie wskazały na zauważalne różnice w mechanizmie tych procesów elektrodowych w związku ze zmianą aktywności wody. Potwierdzono natomiast wieloetapowy mechanizm elektrodowy, w którym istotną rolę odegrały etapy tworzenia się zarówno kompleksów aktywnych jak i dehydratacja jonów depolaryzatora.

Wpływ mieszanych warstw adsorpcyjnych 2-TC-CTAB, 2-TC-SDS oraz ACT-CTAB, ACT-SDS na kinetykę i mechanizm procesu elektrodowego jonów Bi(III) oraz In(III) przedstawia zmiany w dynamice tych procesów. Obecność CTAB w układach zawierających 2-TC/Bi(III) lub ACT/In(III) powoduje wzmożoną dynamikę przyspieszenia procesów elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III). Natomiast obecność SDS w wspominanych układach daje efekt odwrotny (spadek dynamiki kinetyki reakcji). Należy zauważyć rolę kompleksów aktywnych w tych wieloetapowych procesach elektrodowych oraz rolę tworzących się mieszanych warstw adsorpcyjnych na granicy faz R-AgLAFE/chlorany(VII).

Nie zaobserwowano zmian w mechanizmie procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności mieszaniny 2-TC-CTAB w roztworze elektrolitu podstawowego, ani w przypadku In(III) w obecności mieszaniny ACT-CTAB.Natomiast dla układu 2-TC-SDS jak i dla ACT-SDS zmiany mechanizmu elektrodowego mają miejsce.

Ilościowym kryterium aktywności katalitycznej badanych leków, wpływu aktywności wody oraz obecności mieszanych warstw adsorpcyjnych na proces elektroredukcji jonów Bi(III)/In(III) są zmiany wartości standardowych stałych szybkości procesu elektrodowego. Zależności zostały przedstawione na rysunkach 20-23.



**Rysunek 20.** Aktywność katalityczna wyrażona stosunkiem  $k_s$ Bi+2-TC lub In+ACT/ $k_s$ Bi/In dla 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloranów(VII).



**Rysunek 21.** Aktywność katalityczna wyrażona stosunkiem  $k_s$ Bi+2-TC lub In+ACT/ $k_s$ Bi/In dla od 1 do 8 mol·dm<sup>-3</sup> chloranów(VII).



**Rysunek 22.** Aktywność katalityczna wyrażona stosunkiem  $k_s$ Bi+2-TC lub In+ACT/  $k_s$ Bi/In dla 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloranów(VII) i wybranych stężeń surfaktantu (CTAB).



**Rysunek 23.** Aktywność katalityczna wyrażona stosunkiem  $k_s$ Bi+2-TC lub In+ACT/  $k_s$ Bi/In dla 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloranów(VII) i wybranych stężeń surfaktantu (SDS).

Z analizy rysunku 20 wynika, że 2-tiocytozyna wykazuje większąaktywność katalityczną procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w porównaniu do acetazolamidu względem jonów In(III).

Największą aktywność katalityczną zaobserwowano w 1 mol·dm<sup>-3</sup> chloranach(VII) dla układu Bi(III)-2-TC oraz w 4 mol·dm<sup>-3</sup> chloranach(VII) dla układu In(III)-ACT (Rys. 21).

Na podstawie rysunków 22 i 23 można zaobserwować, że CTAB skuteczniej uaktywnia powierzchnię elektrody R-AgLAFE w badaniach elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności 2-TC niż In(III)-ACT.Dla tego samego stężenia surfaktantu zdecydowanie większe zmiany w obecności SDS dowodzą, że jest on skuteczniejszym inhibitorem depolaryzacji jonów In(III) w obecności ACT na powierzchni elektrody R-AgLAFE niż jonów Bi(III).

Zaproponowany w literaturze [55] mechanizm elektroredukcji takich depolaryzatorów jak bizmut oraz ind [D1, D3-D4, D6-D8] uwzględniajacy założenia efektu "cap-pair" jest prawdopodobny w odniesieniu do badanych układów [D1, D3-D4, D6-D8].

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość istotnego obniżenia progu detekcji i zwiększenia precyzji i dokładności woltamperometrycznych oznaczeń wielu depolaryzatorów oraz substancji organicznych w badanych środowiskach.

Analiza wyników dowiodła, że założenia reguły "cap-pair" można zdecydowanie odnieść do badania kinetyki i mechanizmów elektrodowych stosując elektrodę z cyklicznie odnawialnego ciekłego filmu amalgamatu srebra R-AgLAFE.

### BIBLIOGRAFIA

[1] K. Sykut, G. Dalmata, B. Nowicka, J. Saba, J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem, 90(2), (1978) 299.

[2] European Parliament, (2009), C6–0114/2007, Directive of the European Parliament, C6-0114/2007.

[3] B. Baś, Z. Kowalski, Electroanalysis, 14 (2002) 1067.

[4] B. Baś, S. Baś, Electrochem. Commun, 12 (2010) 816.

[5] S. Shahrokhian, M. Amiri, J Solid State Electrochem, 11 (2007) 1133.

[6] L. C. Oliveir, I. S. Silva, E. Pereira, E. S. Santana, L. E. O. Iwaki, J. M. G. Lopes,G. C. Oliveira Brazilian J. of Rad. Sci, 10-03a (2022) 1.

[7] T. M. Florence, G. E. Batley, Y. J. Farrar, Electroanal. Chem, 56 (1974) 301.

[8] W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej. PWN Warszawa (2023)273.

[9] A. Cygański, Podstawy metod elektroanalitycznych. WNT Warszawa (2004) 120.

[10] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Podstawy chemii analitycznej, PWN, Warszawa (2007) 87.

[11] M. del Valle, Curr. Opin. Green Sustain. Chem, 31 (2021) 100501.

[12] Z. Brzózka, E. Malinowska, W. Wróblewski, Sensory chemiczne i biosensory, PWN, Warszawa (2022) 17.

[13] B. Suchacz, Farm. Polska, 62 (2006) 463.

[14] J. Wang, Encyclopedia of Electrochemistry (2007) 125.

[15] A. J. Bard, L. R. Faulkner, H. S. White, JWS (2022) 25.

[16] A. Economou, P. R. Fielden, Analyst, 128(3), (2003) 205.

[17] A. Sánchez-Calvo, M. C. Blanco-López, A. Costa-García, Biosensors, 10(5), (2020) 52.

[18] Ø. Mikkelsen, K. H. Schrøder, Electroynalysis (N.Y.N.Y.) 15(8), (2003) 679.

[19] B. Zargar, H. Parham, A. Hatamie, Anal. Bioanal. Electrochem, 7(3), (2015) 344.

[20] A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, B. Ž. Nikolić, V. M. Jovanović, Carbon, 39(8), (2001) 1195.

[21] Dr. M. Weller, M. T. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, Comprehensive Inorganic Chemistry II- 2nd Edition, From Elements to Applications. Elsevier, Amsterdam (2013) 573.

[22] S. Sharma, Materials, 11(10), (2018) 1857.

[23] M. Ochab, Wykorzystanie elektrod metalicznych w analizie stripingowej, UMCS Lublin (2021) 3.

[24] M. Łukaszewski, M. Soszko, A. Czerwiński, Int. J. Electrochem. Sci, 11(6), (2016) 4442.

[25] B. Yosypchuk, J. Barek, Crit. Rev. Anal. Chem, 39(3), (2009) 189.

[26] J. Barek, F. Marques, Monatsh. Chem, 154(9), (2023) 949.

[27] B. Yosypchuk, M. Fojta, J. Barek, Electroanalysis, 22(17-18), (2010) 1967.

- [28] B. Baś, Anal. Chim. Acta, 570 (2006) 195.
- [29] D. J. Blackwood, Corros. rev, 21(2-3), (2003) 97.
- [30] R. Porada, K. Jedlińska, J. Lipińska, B. Baś, J Electrochem Soc, 167(3), (2020) 037536.
- [31] M. Brycht, S. Skrzypek, V. Guzsvany, J. Berenji, Talanta, 117 (2013) 242.

[32] M. Brycht, S. Skrzypek, A. Nosal-Wiercińska, S. Smarzewska, D. Guziejewski,W. Ciesielski, B. Burnat, A. Leniart, Electrochim. Acta, 134 (2014) 302.

[33] R. Piech, A. Bugajna, S. Baś, W. W. Kubiak, J. Electroanal. Chem, 644 (2010) 74.

[34] L. Bandžuchová, R. Šelešovská, T. Navrátil, J. Chýlková, L. Novotný, Electrochim. Acta, 75 (2012) 316.

- [35] J. Wasąg, M. Grabarczyk, Anal Methods, 8(17), (2016) 3605.
- [36] M. Adamczyk, M. Grabarczyk, Ionics, 26(7), (2020) 3513.

[37] A. Seifi, A. Afkhami, T. Madrakian, J. Appl. Electrochem, 52(10), (2022) 1513.

[38] G. M. Nolis, A. Adil, H. D. Yoo, L. Hu, R. D. Bayliss, S. H. Lapidus, J. Cabana, The J. Phys. Chem. C, 122(8), (2018) 4182.

[39] R. R. Nazmutdinov, Y. B. Dudkina, T. T. Zinkicheva, Y. H. Budnikova, M. Probst, Electrochim. Acta, 395 (2021) 139138.

[40] A. Nosal-Wiercińska, M. Grochowski, M. Wiśniewska, Springer International Publishing, (2018) 285.

- [41] K. Sykut, G. Dalmata, B. Nowicka, J. Saba, Anal. Chim. Acta, 118(2), (1980) 369.
- [42] J. Nieszporek, Electrocatalysis, 11 (2020) 422.

[43] K. Jiang, B. Liu, M. Luo, S. Ning, M. Peng, Y. Zhao, Y. Tan, Nat. Commun, 10(1), (2019) 1743.

[44] G. Ziyatdinova, H. Budnikov, Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry; Shtykov, SN, Ed, Berlin, Boston (2018) 223.

[45] C. Costentin, Chem. Rev. 108(7), (2008) 2145.

[46] R. L. McCreery, Chem. Rev, 108(7), (2008) 2646.

[47] S. Möhle, M. Zirbes, E. Rodrigo, T. Gieshoff, A. Wiebe, S. R. Waldvogel, Angew. Chem., Int. Ed, 57(21), (2018) 6018.

[48] J. Linnemann, K. Kanokkanchana, K. Tschulik, ACS Catal, 11(9), (2021) 5318.

[49] K. Sykut, G. Dalmata, B. Marczewska, J. Saba, Polish J. Chem, 65, (1991) 2241.

[50] K. Sykut, G. Dalmata, B. Marczewska, J. Saba, J., Polish J. Chem, 78(9), (2004) 1583.

[51] J. J. Calvente, M. Molero, R. Andreu, G. López-Pérez, A. M. Luque, Anal. Chem, 84(2)(2012) 1034.

[52] A. Nosal-Wiercińska, M. Martyna, S. Skrzypek, A. Szabelska, M. Wiśniewska, Appl. Nanosci, 12 (2021) 1.

[53] R. M. Souto, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, J. Electroanal. Chem, 201 (1986) 33.

[54] A. Nosal-Wiercińska, Electroanalysis, 26(5), (2014) 1013.

[55] G. Dalmata, Electroanalysis, 17(9), (2005) 789.

[56] R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, J. Electroanal. Chem, 171 (1984) 139.

[57] R. R. Nazmutdinov, S. A. Shermokhamedov, T. T. Zinkicheva, J. Ulstrup, X. Xiao, Chem. Soc. Rev, 52 (2023) 6230.

[58] J. Nieszporek, ChemPhysChem, 24(4), (2023) e202200394.

[59] R. R. Nazmutdinov, W. Schmickler, A. M. Kuznetsov, Chem. Phys, 310(1-3), (2005) 257.

- [60] R. R. Nazmutdinov, T. T. Zinkicheva, G. A. Tsirlina, Z. V. Kuz'minova, Electrochim. Acta, 50(25-26), (2005) 4888.
- [61] G. López-Pérez, A. Andreu, D. González-Arjona, J. J. Calvente, M. Molero J. Electroanal. Chem, 552, (2003) 247.

[62] M. Ö. Arman, B. Geboes, K. Van Hecke, K. Binnemans, T. Cardinaels, Electrochim. Acta, 484, (2024) 144055.

[63] A. G. Atanasyants, A. N. Seryogin, Hydrometallurgy, 37(3), (1995) 367.

[64] O. Ikeda, K. Watanabe, Y. Taniguchi, H. Tamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 (1984) 3363.

[65] L. Ma, X. Gao, X. Liu, X. Gu, B. Li, B. Mao, J. Chen, Chinese Chem Lett. 34(4), (2023) 107735.

[66] Z. Hubicki, M. Majdan, D. Kołodyńska, M. Wawrzkiewicz, A. Wołowicz, A. Gładysz-Płaska, W. Sofińska-Chmiel, Physicochemical and Spectroscopic Studies, (2016) UMCS 152.

[67] A. Nosal-Wiercińska, M. Grochowski, S. Skrzypek, D. Guziejewski, Desalin Water Treat, 51(7-9), (2013) 1700.

[68] B. Baś, Anal. Chim. Acta, 570, 195 (2006).

[69] A. Nosal – Wiercińska, Electrochim. Acta, 55 (2010) 5917.

[70] J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackova, Elektrochemia, PWN Warszawa (1980) 131.

[71] B. B. Damaskin, O. A. Baturina, Elektrokhimiya, 38(2002) 1270.

[72] N. Eliaz, E. Gileadi, Physical electrochemistry: fundamentals, techniques, and applications John Wiley & Sons, New Jersey (2019) 407.

[73] D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem, 23 (1969) 168.

[74] M. Dziubiński, T. Kiljański, J. Sęk, Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii.Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź (2014) 21.

[75] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, A. Rodes, E. Herrero, A. Aldaz, J. Chem. Educ, 89(7) (2012) 936.

[76] Z. Galus, Elektroanalityczne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych PWN, Warszawa (1979)110.

[77] D. Ilković, , Coll. Czech. Chem. Comm. 6 (1934) 498.

[78] P. Ramírez, R. Andreu, J. J. Calvente, C. J. Calzado, G. López-Pérez, J. Electroanal. Chem, 582(1-2), (2005) 179.

[79] R. S. Nicholson, J. Shain, Anal. Chem, 36 (1964) 706.

[80] A. Lasia, B. E. Conway, J. Bockris, R.E. White, Modern Aspects of Electrochemistry,

Kluwer Academic/Plenum Publishers, Dordrecht, Netherlands (1999) 59.

[81] R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach, A. G. Remijnse, J. H. Sluyters, J. Electroanal. Chem, 134 (1982) 101.

[82] G. López-Pérez, A. Andreu, D. González-Arjona, J. J. Calvente, M. Molero, J. Electroanal. Chem, 552 (2003) 247.

[83] A. Nosal-Wiercińska, M. Grochowski, Collect. Czech. Chem. Commun, 76 (2011) 265.

[84] S. Banerjee, X. Han, V. S. Thoi, ACS Catalysis, 9(6), (2019) 5631.

[85] H. Nakahara, O. Shibata, Y. Moroi, J. Phys. Chem, 115(29), (2011) 9077.

[86] E. S. Pagac, , D. C. Prieve, R. D. Tilton, Langmuir, 14(9), (1998) 2333.

[87] M. Klin, J. Nieszporek, D. Sieńko, D. Gugała-Fekner, J. Saba, J. Croat. Chem. Acta, 84 (2011) 475.

- [88] A. Avranas, N. Papadopoulos, D. Papoutsi, S. Sotiropoulos, Langmuir, 16 (2000) 6043.
- [89] D. Pletcher, S. Sotiropoulos, JEAC, 356(1-2), 1993) 109.
- [90] D. Kumar, M. A. Rub, J. Mol. Liq, 274 (2019) 639.
- [91] D. Gugała-Fekner, J. Nieszporek, D. Sieńko, D, Monatsh.Chem, 14 (2015) 541.

[92] X. Chen, I. T. Mccrum, K. A. Schwarz, M. J. Janik, M. T. Koper, Angew. Chem. Int. Ed, 56 (2017) 15025.

[93] R. D. Diehl, R. Mcgrath, Surf. Sci. Rep, 23 (1996) 43.

[94] E. B. Randles, Progress in Polarography, Interscience Publ., Zumana P. (Ed), New York (1962) 239.

[95] J. Nieszporek, JEAC, 662(2), (2011) 407.

[96] J. Nieszporek, S. Afr. J. Chem, 67(1), (2014) 1.

[97] M. Koundal, A. K. Singh, C. Sharma, J. Mol. Liq, 350 (2022) 118561.

[98] H. M. Refay, N. Badawy, A. Hamada, E. S. Hassen, Int. J. Chem, 1 (2022) 7484479.

- [99] W. Kaliszczak, A. Nosal-Wiercińska, J. Electroanal. Chem, 828 (2018) 108.
- [100] W. Kaliszczak, A. Nosal-Wiercińska, Electrocatalysis, 10 (2019) 621.
- [101] W. Kaliszczak, A. Nosal-Wiercińska, J. Electroanal. Chem, 862 (2020) 114033.