

ELEKTROANALIZA Z WYKORZYSTANIEM GRANIC FAZOWYCH TYPU CIECZ-CIECZ

LIQUID-LIQUID INTERFACE USED FOR ELECTROANALYTICAL APPLICATIONS

Łukasz Półtorak

*Electrochemistry@Soft Interface Team, Katedra Chemii Nieorganicznej
i Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Tamka 12, 91-403, Łódź*

**e-mail: lukasz.poltorak@chemia.uni.lodz.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Międzyfazowe przejście jonowe jako sygnał analityczny
2. Miniaturyzacja układów fazowych typu ciecz-ciecz do zastosowań elektroanalitycznych
3. Nośniki polaryzowalnych ciekłych granic fazowych
4. Elektroanalityczne wykorzystanie ciekłych granic fazowych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Łukasz Półtorak, prof. UŁ – studia licencjackie (2007-2010) oraz magisterskie (2010 – 2012) ukończył na Uniwersytecie w Białymstoku. Tytuł doktora otrzymał w roku 2015 na Lorraine University we Francji. W 2015 – 2018 realizował staż podoktorski na Delft University of Technology w Holandii. W roku 2019 rozpoczął prace na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (UŁ) gdzie w roku 2021 uzyskał stopień doktora habilitowanego. Obecnie, jako profesor UŁ jest liderem zespołu Electrochemistry@Soft Interfaces. Badania naukowe dr. hab. Łukasza Półtoraka skupiają się na szeroko pojętej elektrochemii miękkich granic fazowych: spolaryzowane układy fazowe typu ciecz-ciecz, elektrochemia układów trójfazowych (elektroda stała – ciecz – ciecz), układy biomimetyczne bazujące na dwuwarstwach lipidowych, elektrochemicznie wspomagane osadzanie materiałów zachodzące w wyniku reakcji pośrednich oraz zastosowanie druku 3D dla elektrochemii. Głównym zastosowaniem opracowanej wiedzy są czujniki elektrochemiczne.



<https://orcid.org/0000-0002-8799-8461>

ABSTRACT

This work is focused on the electroanalytical application of the system composed from two immiscible electrolyte solutions also known as the electrified liquid-liquid interface. The particular attention is given to the electroanalytical signals originating from the simple ion transfer reactions (transfer of ion either from the aqueous to the organic or from the organic to the aqueous phase) providing ionic currents that can be probed in a function of the applied potential. Advantages and limitations of the soft junctions are underlines and discussed based on the examples published in the literature. Finally, future directions are given further indicating the utility of the concerned platform for the electroanalytical applications.

Keywords: liquid-liquid interface, voltammetry, amines, ions, electroanalysis

Słowa kluczowe: granica fazowa typu ciecz-ciecz, woltamperometria, aminy, jony, elektroanaliza

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

1,2-DCE	– 1,2-dichloroetan
1,6-DCH	– 1,6-dichloroheksan
3DP	– druk 3D (z ang.) 3D printing
CV	– woltamperogram cykliczny (z ang. cyclic voltamperogram)
CVs	– woltamperogramy cykliczne (z ang. cyclic voltamperograms)
eLLI	– spolaryzowana granica fazowa typu ciecz-ciecz (z ang.) electrified liquid-liquid interface
FDM	– osadzanie topionego materiału (z ang.) fused deposition modeling
ITIES	– granica fazowa typu ciecz-ciecz powstała pomiędzy dwoma niemieszającymi się ze sobą roztworami elektrolitów (z ang. the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions)
NB	– nitrobenzen
TEA ⁺	– kation tetraetyloamoniowy
TBA ⁺	– kation tetrabutylamoniowy
TPrA ⁺	– kation tetrapropyloamoniowy
TMA ⁺	– kation metyloamoniowy

WPROWADZENIE

W środowisku naukowym, systemy używane do prowadzenia badań elektroanalitycznych najczęściej kojarzą się z elektrodami stałymi (np. elektrody wykonane z materiałów węglowych lub metali szlachetnych) oraz elektrodami jonowymiennymi. Elementem przekaźnikowym, który w odpowiednich warunkach może służyć do badania międzyfazowego przejścia ładunku jest granica fazowa typu ciecz-ciecz powstała w wyniku połączenia dwóch niemieszających się ze sobą roztworów elektrolitów. Jest to układ, który ze względu na swoją odnawialność oraz ciekły charakter połączonych ze sobą faz może budzić skojarzenia z elektrodami rtęciowymi. Zastosowanie ciekłych granic fazowych typu ciecz-ciecz do badań elektrochemicznych wymaga spełnienia kilku ważnych warunków: (i) użyte rozpuszczalniki, idealnie muszą być ze sobą nieskończenie niemieszalne; (ii) każdy z rozpuszczalników musi charakteryzować się wysoką stałą dielektryczną pozwalając tym samym na dysocjację elektrolitów na jony; (iii) elektrolity podstawowe dwóch faz przynajmniej częściowo powinny dysocjować na jony o idealnie zerowym powinowactwie do fazy sąsiedniej. Przy spełnieniu wszystkich trzech warunków, jesteśmy w stanie stworzyć atomowo cienką, polaryzowalną granicę fazową. Układ taki w literaturze anglojęzycznej znany jest jako (z ang.) the Interface between Two Immiscible Electrolyte solution (ITIES) czyli granica fazowa typu ciecz-ciecz powstała pomiędzy dwoma niemieszającymi się ze sobą roztworami elektrolitów; lub electrified soft junction lub polarized/electrified liquid-liquid interface (eLLI) czyli polaryzowalne granice fazowe typu ciecz-ciecz. Ze względu na warunki (i – iii), ilość kombinacji pozwalająca na wytworzenie eLLI jest ograniczona. Ponieważ z reguły jedną z faz jest roztwór wodny, czynnikiem limitującym jest rozpuszczalnik organiczny, najczęściej 1,2-dichloroetan (1,2-DCE), [1–3] nitrobenzen (NB), [4,5] 1,6-dichloroheksan (1,6-DCH) [6,7] oraz α, α -trifluorotoluen (TFT). [8] Alternatywą dla roztworów elektrolitów podstawowych rozpuszczonych w wodzie lub właściwym rozpuszczalniku organicznym są odpowiednio hydrofilowe oraz hydrofobowe cieczce jonowe. Przykładem układu, który opierał się na wykorzystaniu hydrofobowej cieczy jonowej jest granica fazowa wytworzona pomiędzy wodnym roztworem hydrofilowych soli nieorganicznych oraz (z ang.) trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. [9] Idąc tym tokiem rozumowania, ilość kombinacji pozwalająca na wytworzenie eLLI bazuje na układach opartych o (a) fazę wodną – fazę organiczną; (b) fazę wodną – hydrofobową ciecz jonową; (c) hydrofilową ciecz jonową – fazę organiczną oraz (d) hydrofilową ciecz jonową – hydrofobową ciecz jonową. Posiadanie wielu zmiennych eksperymentalnych jest wygodne w szczególności gdy parametry fizykochemiczne układu należy dobrać pod konkretne zastosowania.

Szczegóły dotyczące podstawowych właściwości polaryzowalnych układów fazowych typu ciecz-ciecz zostały opisane w wielu merytorycznych artykułach przeglądowych opublikowanych przez ostatnie 20 lat.[10–14] Dodatkowo, w nawiązaniu do najlepszej wiedzy autora niniejszego artykułu, istnieje jedna polskojęzyczna monografia naukowa napisana przez prof. Koczorowskiego, prof. Figaszewskiego oraz prof. Petelską, która w sposób wyczerpujący porusza tematykę układów bazujących na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz.[15]

Przejście jonu przez eLLI może być rejestrowane jako prądy jonowe do badań których wykorzystuje się cały wachlarz technik elektrochemicznych. Przejście międzyfazowe cząsteczki występującej w jednej z faz w postaci jonowej jest reakcją, którą w sposób ścisły możemy kontrolować poprzez zapewnienie (zoptymalizowanie składu chemicznego fazy wodnej i fazy organicznej) lub dostarczenie (np. z zewnętrznego źródła polaryzacji – potencjostatu) odpowiedniej wartości międzyfazowego potencjału Galvaniego. Wartość przykładanego potencjału niezbędna do przeniesienia jonu przez granicę fazową jest ściśle powiązana z hydrofilowością/hydrofobowością badanych związków. Właściwość tą można w prosty sposób wytłumaczyć analizując zachowanie czwartorzędowych amin podstawionych łańcuchami alkilowymi o rosnącej ilości atomów węgla na eLLI. Dla jonów tetrabutylaminy, tetrapropylaminy, tetraetylaminy oraz tetrametylaminy początkowo rozpuszczonych w fazie wodnej formalny potencjał Galvaniego międzyfazowego przejścia jonowego wzrasta wraz ze spadkiem hydrofobowości badanych związków. Zależność ta wynika z faktu konieczności przeniesienia jonu z fazy wodnej do fazy organicznej. Przeniesienie jonów o względnie wysokiej hydrofobowości do fazy wodnej będzie energetycznie dużo mniej wymagające (reakcje zachodzące przy niższych wartościach potencjału Galvaniego) niż jonów, które definiuje się jako hydrofilowe ($\log P \ll 0$).

Niniejsza publikacja skupia się na podstawowych informacjach teoretycznych, które są niezbędne do prowadzenia badań elektroanalitycznych z wykorzystaniem systemów bazujących na eLLI. W rozdziale 1 opisano aspekty związane z prostym, międzyfazowym przeniesieniem jonu kontrolowanym elektrochemicznie. Rozdział 2 i 3 skupiają się na aspektach miniaturyzacji. Rozdział 4 opisuje zastosowanie eLLI do oznaczania przykładowych związków posiadających w swojej strukturze ugrupowania aminowe.

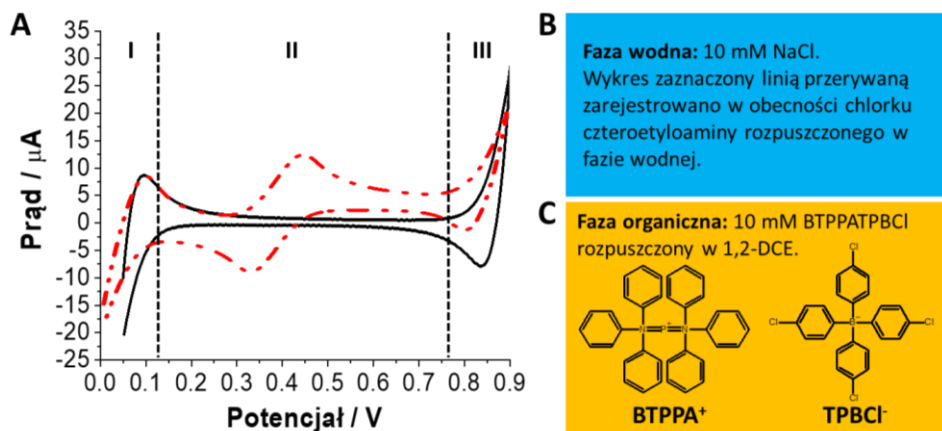
1. MIĘDZYFAZOWE PRZEJŚCIE JONOWE JAKO SYGNAŁ ANALITYCZNY

Przejście jonów z fazy wodnej do fazy organicznej nastąpi po przyłożeniu do granicy cieczowej odpowiedniej wartości potencjału Galvaniego. Zależność tą opisuje równanie (1):

$$\Delta_{org}^{aq} \phi = \Delta_{org}^{aq} \phi_i^0 - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{org}}{a_i^{aq}} \quad (1)$$

gdzie $\Delta_{org}^{aq} \phi$ to różnica potencjałów Galvaniego występująca na granicy fazowej typu ciecz-ciecz; $\Delta_{org}^{aq} \phi_i^0$ to standardowa wartość różnicy potencjałów Galvaniego przejścia jonu i przez granicę fazową typu ciecz-ciecz; R to stała gazowa; T to temperatura wyrażona w Kelwinach; z_i to wartość ładunku jonu i ; F to stała Faradaya; a to aktywność jonu i w fazie wodnej (aq) i organicznej (org).

Innymi słowy, gdy $\Delta_{org}^{aq} \phi \geq \Delta_{org}^{aq} \phi_i^0$, jony i pierwotnie rozpuszczone w fazie wodnej ulegną przeniesieniu do fazy organicznej tym samym zmieniając wartości a_i^{aq} oraz a_i^{org} (w układzie będziemy rejestrować przepływ prądu jonowego wywołany różnicą potencjałów przyłożoną z np. zewnętrznego źródła energii). Wizualnie zależność tą zobrazowano na woltamperogramie cyklicznym (CV) przedstawionym na rysunku 1.



Rysunek 1. A – Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane na granicy fazowej typu ciecz-ciecz, której skład przedstawiono w części B (faza wodna) oraz części C (faza organiczna). Wykres zaznaczony linią ciągłą odpowiada ślepej próbie, wykres zaznaczony linią przerywaną zarejestrowano w obecności chlorku tetraetyloaminy w fazie wodnej. Oznaczenia I; II oraz III opisano w rozdziale 1

Figure 1. A – Cyclic voltammograms recorded at the liquid-liquid interface, the composition of which is shown in part B (the aqueous phase) and part C (the organic phase). The solid line is a blank, the dashed line shows the CV recorded after tetraethylamine chloride addition to the aqueous phase. For details about I; II and III see the description in chapter 1

Dla krzywej z rysunku 1A zaznaczonej linią ciągłą prądy jonowe zmieniające się wraz z wartością przykładanego potencjału rejestrowane w obszarze zaznaczonym jako I oraz III są prądami limitującymi okno polaryzacyjne. Prądy te pochodzą od przejścia jonów obecnych w fazie wodnej lub organicznej powstałych w wyniku dysocjacji elektrolitów podstawowych dwóch faz, a nie jak w przypadku elektrod stałych od procesów redoks (rozkład rozpuszczalnika, materiału elektrodowego lub elektrolitu podstawowego). Dla układu przedstawionego na rysunku 1, prądy limitujące okno polaryzacyjne rejestrowane dla potencjałów mniej dodatnich pochodzą od przejścia jonów Cl^- z fazy wodnej do organicznej (prądy ujemne) oraz z fazy organicznej do fazy wodnej (prądy dodatnie). Prądy jonowe rejestrowane dla potencjałów bardziej dodatnich pochodzą od przejścia jonów Na^+ z fazy wodnej do fazy organicznej (prądy dodatnie) oraz z fazy organicznej do fazy wodnej (prądy ujemne). Obszar II zdefiniowany jest jako okno polaryzacyjne, dla którego rejestrowany prąd pochodzi od ładowania podwójnych warstw elektrycznych obecnych na eLLI zarówno od strony fazy wodnej jak i fazy organicznej.[16–18]

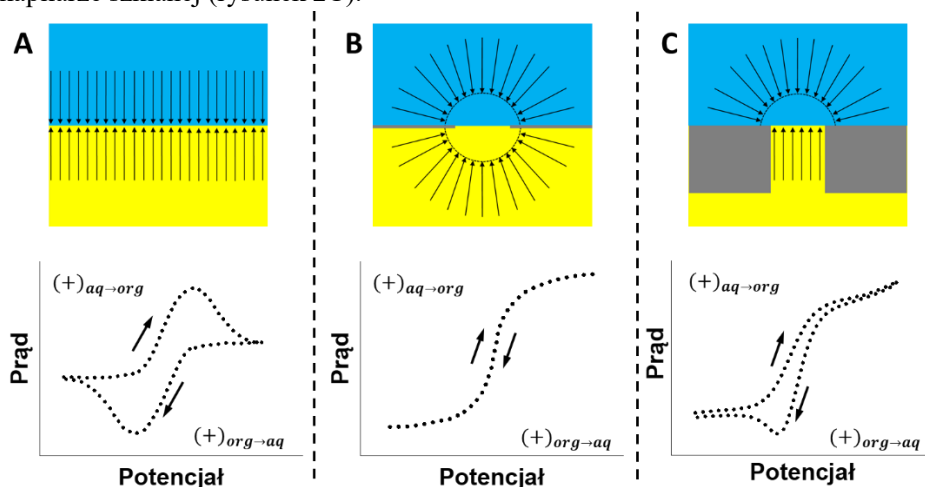
Kształt CV w obszarze II ulega zmianie po dodaniu do fazy wodnej depolaryzatora, jonu tetraetyloamonowego (TEA^+) – krzywa zaznaczona linią przerywaną, rysunek 1A. Sygnał elektroanalityczny pochodzący od przejścia jonów TEA^+ zostanie zarejestrowany po przyłożeniu odpowiedniej wartości różnicy potencjałów Galvaniego. W tym przypadku, prądy dodatnie związane są z przejściem jonu TEA^+ z fazy wodnej do fazy organicznej. Prądy ujemne rejestrujemy w trakcie powrotu jonów TEA^+ z fazy organicznej do fazy wodnej. Badanie przejść jonowych przez eLLI może być wykonane z użyciem wszystkich dostępnych metod elektrochemicznych. Powiązanie wartości różnicy potencjału Galvaniego z rodzajem badanego analitu oraz natężenia rejestrowanych sygnałów z jego stężeniem definiuje podstawy badań elektroanalitycznych, które opisano w poniższych rozdziałach.

2. MINIATURYZACJA UKŁADÓW FAZOWYCH TYPU CIECZ-CIECZ DO ZASTOSOWAŃ ELEKTROANALITYCZNYCH

Miniaturyzacja spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz związana jest z szeregiem zalet, które przekładają się na zastosowania elektroanalityczne. (i) Układy o nano- oraz mikrometrycznych wymiarach pozwalają na diametralne zmniejszenie używanych odczynników; (ii) odpowiednio przygotowane nośniki granic fazowych w postaci kapilar oraz porowatych membran podnoszą stabilność eLLI; (iii) spadek powierzchni granicy fazowej wiąże się ze spadkiem wartości prądów pojemnościowych a co za tym idzie obniżeniem dolnych wartości oznaczalności; (iv) wraz ze zmniejszeniem powierzchni eLLI rosną natężenia prądów wynikające ze zmiany profilu dyfuzyjnych transferu masy do granicy cieczowej co przekłada się na zwiększenie czułości metod elektroanalitycznych oraz (v) miniaturyzacja przekłada się na możliwość prowadzenia pomiarów w układach

o zwiększonej rezystywności.[19–21]

Granica fazowa typu ciecz-ciecz wybrana jako przykład do opisu prostego przejścia jonowego z rozdziału 1 to układ makroskopowy (rysunek 2A), dla którego transport masy po dwóch stronach eLLI odbywa się na drodze dyfuzji liniowej. Dla tego układu, wybierając voltamperometrię cykliczną jako metodę do badania odwracalnych przejść jonowych należy spodziewać się rejestracji typowego kształtu sygnału zarówno dodatniego jak i ujemnego z charakterystycznym „ogonkiem” dyfuzyjnym (wykresy przedstawione w na rysunku 2A). Zmniejszenie pola powierzchni eLLI do wartości co najmniej kilkuset μm^2 znacząco wpływa na kształt rejestrowanych krzywych CV. W rozdziale tym rozpatrzmy dwa scenariusze. Pierwszy, to eLLI umieszczona w okrągłym porze o średnicy kilkudziesięciu mikrometrów sporządzonym w bardzo cienkiej membranie wykonanej z materiału odpornego na działanie używanych rozpuszczalników organicznych (rysunek 2B). Drugi przypadek to por o średnicy kilkudziesięciu mikrometrów przynajmniej kilkukrotnie mniejszej od jego wysokości, np. por wykonany w grubościennej kapilarze szklanej (rysunek 2C).



Rysunek 2. Wybrane geometrie granicy fazowej typu ciecz-ciecz oraz odpowiadające im voltamperogramy cykliczne. A – Układ makroskopowy dla którego transport masy od strony fazy wodnej jak i organicznej warunkowany jest dyfuzją liniową. B – Układ zminiaturyzowany z wykorzystaniem cienkiej porowatej membrany dla której transport masy od strony fazy wodnej i fazy organicznej warunkowany jest dyfuzją hemisferyczną. C – Układ zminiaturyzowany z wykorzystaniem poru o wysokości dużo większej niż średnica poru. Dla układu C transport masy wewnątrz poru jest warunkowany dyfuzją liniową natomiast na wejściu do poru dyfuzją hemisferyczną

Figure 2. Selected geometries of the eLLI and the corresponding cyclic voltammograms. A – Macroscopic system for which the mass transport from the water and organic phase volume to the eLLI occurs via linear diffusion. B – Miniaturized system based on a thin porous membrane for which the mass transport from the water and organic phases to the eLLI is controlled by hemispherical diffusion. C – Miniaturized system based on a pore with a height being much greater than the pore diameter. For the C, mass transport inside the pore is governed by linear diffusion, while at the entrance to the pore by hemispherical diffusion

W przypadku gdy transport masy zachodzi tylko i wyłącznie na drodze dyfuzji hemisferycznej tak jak zobrazowano to na rysunku 2B, rejestrowane krzywe prądowo napięciowe powinny mieć kształt fali. Dla pojedynczego poru przyjmującego kształt kulisty umieszczonego w cienkiej membranie, zarówno sygnały dodatnie jak i ujemne można opisać używając równania Saito (2):[22–24]

$$I_{ss} = 4FDCz_i r_a \quad (2)$$

gdzie, I_{ss} odpowiada wysokości fali prądowej, D to współczynnik dyfuzji jonu i przechodzącego przez granice fazową, C to stężenie jonu i , z_i to ładunek jonu; r_a to średnica granicy cieczowej.

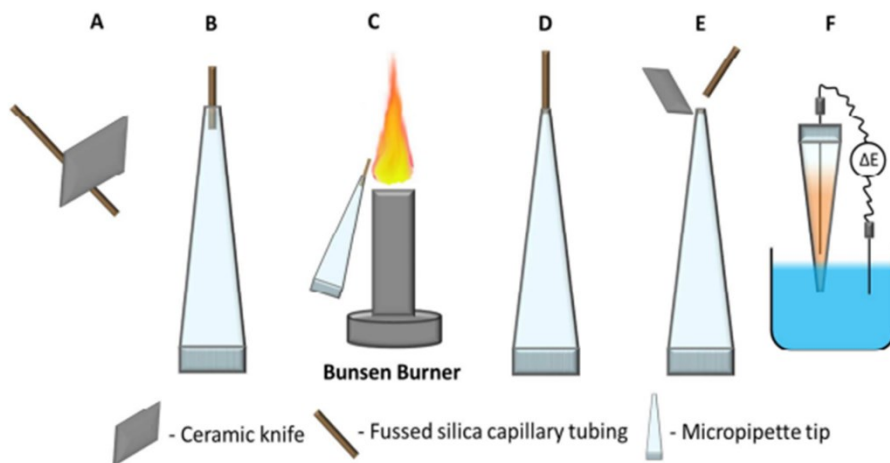
Niezwykle interesującym układem jest eLLI umieszczona w porze przyjmującym kształt kulisty, którego wysokość jest przynajmniej kilkukrotnie wyższa od jego średnicy. Układ ten schematycznie zaprezentowano na rysunku 2C. W przypadku gdy faza organiczna umieszczona jest wewnątrz poru, który następnie zanurza się w fazie wodnej, transport masy do eLLI od objętości fazy wodnej będzie zachodzić na drodze dyfuzji hemisferycznej natomiast wewnątrz poru będzie odbywać się na drodze dyfuzji liniowej. Otrzymana asymetryczność w sposób bezpośredni przekłada się na rejestrowane krzywe CV (rysunek 2C). Sygnały prądowe związane z transportem masy w fazie wodnej będą przyjmować kształt fali natomiast sygnały prądowe związane w transportem masy wewnątrz poru (faza organiczna) zostaną zarejestrowane jako piki limitowane dyfuzją.

3. NOŚNIKI POLARYZOWALNYCH CIEKŁYCH GRANIC FAZOWYCH

Z eksperymentalnego punktu widzenia badanie polaryzowalnych granic fazowych wymaga zapewnienia odpowiednich konfiguracji elektrochemicznych. Międzyfazowe spadki potencjałów oraz prądy jonowe płynące poprzez makroskopowe eLLI wykonuje się w układach czteroelektrodowych. Miniaturyzacja granicy fazowej typu ciecz-ciecz prowadzi do znacznego spadku rejestrowanych prądów (nA – pA) a co za tym idzie, możliwe jest używanie układów dwuelektrodowych (małe wartości prądów przepływające przez elektrody odniesienia nie wpływają na zmianę ich potencjału). Wiele problemów eksperymentalnych, które można napotkać badając eLLI związanych jest z ciekłą naturą badanych faz. Z tego powodu, naukowcy zajmujący się tą tematyką nieustannie dążą do konstrukcji tanich, prostych w przygotowaniu oraz wysoce odtwarzalnych nośników eLLI. Przy konstrukcji takich układów należy pamiętać o kilku istotnych aspektach: (i) nośniki powinny zapewniać stałą i niezmienną w czasie pozycję granicy fazowej – właściwość tą otrzymuje się przy zastosowaniu porów o asymetrycznych (hydrofilowych/hydrofobowych) właściwościach; (ii) wymagana jest znajomość geometrii porów (kształt, wielkość, wzajemne ułożenie-

nie); oraz (iii) materiały używane do konstrukcji nośników granic cieczowych powinny wykazywać wysoką odporność na działanie chlorowanych rozpuszczalników organicznych.

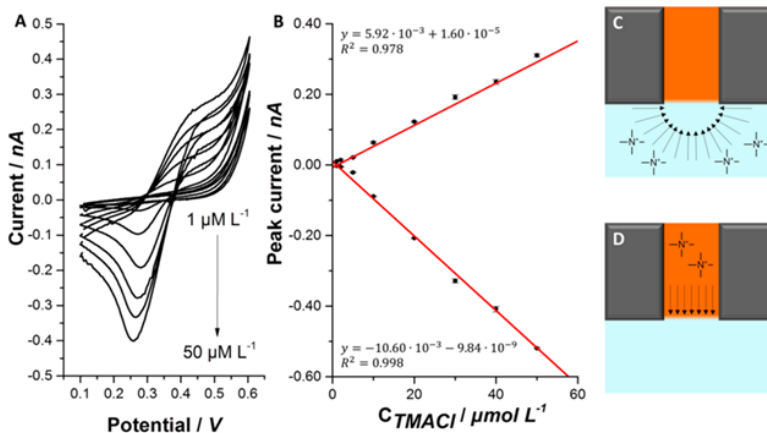
Przykładem platformy, która została wykorzystana jako zminiaturyzowany nośnik eLLI są kapilary krzemionkowe zatopiane w termozgrzewalnym materiale polimerowym. Schemat przygotowania takiego układu przedstawiono na rysunku 3.[25] Przytoczony protokół zakłada zatopienie krótkiego odcinka (ok 200 – 300 μm) kapilarki w termokurczliwej rurce wykonanej z materiału polimerowego. Wykorzystane kapilarki posiadały średnicę wewnętrzną poru równą 5; 10 lub 25 μm . Bardzo ważnym aspektem prowadzonych pomiarów jest asymetryczność nośnika zdefiniowana przez hydrofilowość powierzchni pozostającej w kontakcie z fazą wodną oraz hydrofobowość powierzchni, którą w trakcie pomiarów zwilża faza organiczna. Bardzo często, właściwości powierzchni nośnika granic fazowych muszą zostać odpowiednio dobrane i zoptymalizowane poprzez osadzanie odpowiednich silanów z fazy gazowej.[26]



Rysunek 3. Schemat przygotowania mikro-kapilary wykonanej ze złoża krzemionkowego jako nośnika zminiaturyzowanej granicy fazowej typu ciecz-ciecz. A – Fragment złoża krzemionkowego ucięty nożem ceramicznym; B – Odcinek złoża umieszczony w końcówce od mikropipety; C – zatopienie złoża w materiale polimerowym; D – Pozycjonowanie kapilary; E – Ucięcie nadmiaru; F – Nastawienie naczynka elektrochemicznego. Rysunek pochodzi z [25], został pobrany w ramach licencji CC-BY-NC-ND

Figure 3. Scheme depicting the microscopic electrified liquid-liquid interface preparation using fused silica capillary. A – piece of fused silica capillary cut with ceramic knife; B – small section of capillary is inserted into heat shrinking tube; C – melting the capillary into plastic casing; D – capillary is positioned so that only short section remains in contact with polymeric casing; E – excess of capillary is removed; F – formed eLLI support is used. Figure is taken from [25], according to open access license CC-BY-NC-ND

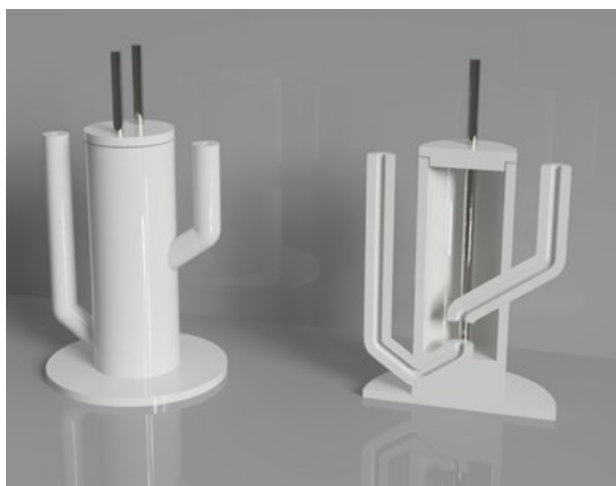
Seria CVs przedstawiona na rysunku 4A została zarejestrowana przy użyciu eLLI umieszczonej w nośniku wykonanym z kapilarek krzemionkowych o średnicy poru równym $25\ \mu\text{m}$ w obecności TMA^+ o rosnącym stężeniu.[25] Kształt rejestrowanych krzywych odpowiada asymetrycznemu rozkładowi profili dyfuzyjnych. Sygnał dodatni rejestrowany w postaci fali związany jest z przejściem kationów TMA^+ z fazy wodnej do wnętrza poru wypełnionego fazą organiczną na drodze dyfuzji hemisferycznej (rysunek 4C). Powrót badanego kationu z fazy organicznej do fazy wodnej zarejestrowano jako proces limitowany dyfuzyjnie (rysunek 4D). Analiza otrzymanych wyników pozwoliła na zaobserwowanie ciekawej zależności. Wartość nachylenia krzywej kalibracyjnej sporządzonej dla prądów dodatnich ($5.92 \cdot 10^{-3}\ \text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$) była dwukrotnie niższa od wartości nachylenia krzywej kalibracyjnej sporządzonej dla prądów ujemnych ($10.60 \cdot 10^{-3}\ \text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ – podano wartość absolutną). Najprawdopodobniej, otrzymane różnice wynikają ze zjawiska zatężania badanego kationu wewnątrz poru o ściśle zdefiniowanej powierzchni, a co za tym idzie możliwe powinno być obniżenie dolnych granic oznaczalności wykorzystując w tym celu techniki elektroanalizy bazujące na wstępnym zatężaniu.



Rysunek 4. A – Seria voltamperogramów cyklicznych zarejestrowanych na eLLI umieszczonej w mikrokapilarze krzemionkowej dla wzrastającego stężenia jonu TMA^+ rozpuszczonego w fazie wodnej (zakres stężeń od 1 do $50\ \mu\text{M}$). B – Krzywe kalibracyjne wykreślone dla prądów dodatnich oraz ujemnych pokazanych w części A. C – Schemat hemisferycznego profilu dyfuzyjnego powstającego po stronie fazy wodnej na wejściu do mikrokapilary. D – Schemat liniowej dyfuzji wewnątrz poru mikrokapilary wypełnionego fazą organiczną. Rysunek pochodzi z [25], został pobrany w ramach licencji CC-BY-NC-ND

Figure 4. A – Series of cyclic voltammograms recorded for the increasing concentration of the TMA^+ cation dissolved in the aqueous phase (from 1 to $50\ \mu\text{M}$) using the eLLI supported with the fused silica microcapillary. B – Calibration curves plotted using the values of the positive and the negative current from part A of the figure. C – Scheme showing the hemispherical diffusion layer profile established on the aqueous phase side of the eLLI supported with the microcapillary. D – Scheme showing the linear diffusion layer profiled inside the microcapillary pore filled with the organic phase. Figure is taken from [25], according to open access license CC-BY-NC-ND

W literaturze istnieje wiele innych opisów wykorzystania alternatywnych platform jako nośników eLLI. Przykładami są ciągnięte kapilary szklane,[27,28] kapilary szklane powstałe w wyniku rozpuszczenia wcześniej zatopionego w szkle druczika metalowego o średnicy (najczęściej) 10 lub 25 μm ,[29] mikro-nakłute cienkie filmy polimerowe,[30] membrany szklane o wysokiej porowatości,[31] czy też porowate płytki wykonane z SiN.[32,33] Technika, która zyskuje coraz większą popularność w przypadku zastosowania dla nauk elektroanalitycznych jest druk 3D (z ang. 3D printing – 3DP) bazujący na osadzeniu topionego materiału (z ang. fused deposition modeling – FDM). Przykładem wykorzystania 3DP-FDM do konstrukcji nośnika eLLI jest naczynko elektrochemiczne przedstawiane na rysunku 5. Materiałem wykorzystanym do stworzenia naczynka był poliamid odporny na działanie 1,2-DCE, najczęściej używanego jako rozpuszczalnik hydrofobowego elektrolitu podstawowego fazy organicznej. Atutem druku 3D jest możliwość dopasowania kształtu swoich wydruków do konkretnych zastosowań. W przypadku naczynka przedstawionego na rysunku 5, objętość fazy organicznej (najdroższy element prowadzonych eksperymentów) została zredukowana poprzez podniesienie dna jednocześnie pozostawiając wgłębienie dopasowane do elektrody pomocniczej fazy organicznej. Układ taki został wykorzystany do oznaczania efedryny w zaszczerpionych próbkach moczu.[34]



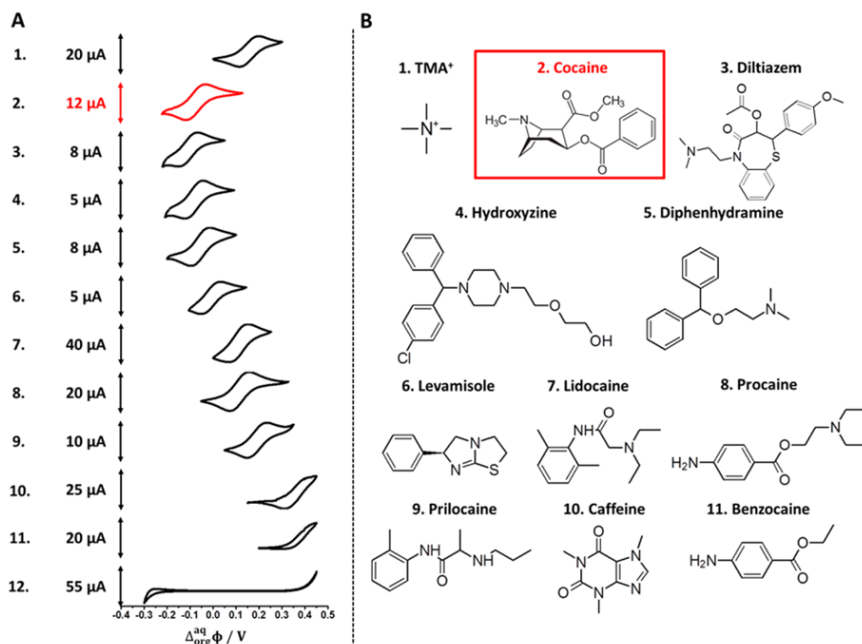
Rysunek 5. Naczynko elektrochemiczne użyte jako nośnik makroskopowej granicy fazowej typu ciecz-ciecz wykonany z wykorzystaniem druku 3D bazującego na osadzeniu topionego materiału

Figure 5. Electrochemical cell used as the macroscopic electrified liquid-liquid support created using 3D printing based on the fused deposition modeling

4. ELEKTROANALITYCZNE WYKORZYSTANIE CIEKŁYCH GRANIC FAZOWYCH

Przejście jonu lub elektronu przez spolaryzowaną granicę cieczową możemy rejestrować wszystkimi dostępnymi technikami elektrochemicznymi. W praktyce, elektroanalityczne wykorzystanie układów bazujących na eLLI skupia się na analizie jonów nieorganicznych (np. H^+ , NO_3^- , Na^+) oraz związków organicznych posiadających w swojej strukturze grupy funkcyjne obdarzone ładunkiem permanentnym (np. aminy czwartorzędowe) lub grupy, który przyjmują ładunek dodatni (np. aminy pierwszo, drugo i trzeciorzędowe) bądź ujemny (np. grupy karboksylowe) dla pewnego zakresu konwencjonalnej skali pH. W praktyce, jako obiekty badań najczęściej wybiera się związki organiczne posiadające w swojej strukturze grupy aminowe. Związki te stanowią bardzo szeroką grupę, do której możemy zaliczyć substancje psychoaktywne, antybiotyki, dodatki do żywności, antybiotyki, oraz wiele innych.

Na rysunku 6 przedstawiono serie CVs zarejestrowanych w makroskopowym układzie eLLI dla cząsteczki kokainy oraz związków występujących jako domieszki ulicznych próbek tego narkotyku (np. diltiazem, prokaina, kofeina).[29] Związki wykazujące aktywność elektrochemiczną ulegały przejściu międzyfazowemu przy różnicy potencjałów Galvaniego wystarczająco różnej od różnicy potencjałów Galvaniego przejścia kationu kokainy z fazy wodnej do fazy organicznej. Dla niezmodyfikowanego układu bazującego na eLLI jest to aspekt który warunkuje selektywność metody. Dla wielu związków definiowanych jako domieszki (z ang. cutting agents) ulicznych próbek kokainy, takich jak cukry (np. glukoza, fruktoza), sole nieorganiczne (np. $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , H_3BO_4) lub związki organiczne nie posiadające grup funkcyjnych, które ulegały naładowaniu w badanym zakresie pH (np. paracetamol) nie rejestruje się sygnałów elektrochemicznych ze względu na brak aktywności międzyfazowej lub przejścia jonowe występujące poza dostępnym oknem potencjałów (przedział potencjałów, dla których eLLI jest spolaryzowana w nieobecności depolaryzatora). Bazując na otrzymanych wynikach przeprowadzono badania, które pozwoliły na bezpośrednie oznaczanie wspomnianego narkotyku w ulicznych proszkach narkotycznych. W wersji zminiaturyzowanej z wykorzystaniem mikrokapilary szklanej o średnicy poru $25\ \mu m$ dolna granica wykrywalności wyniosła $10.9\ \mu M$, co w odniesieniu do zaproponowanego zastosowania jest wynikiem wystarczającym.



Rysunek 6. Seria woltamperogramów cyklicznych zarejestrowanych dla substancji domieszkujących uliczne próbki narkotyczne kokainy. Numeracja po lewej stronie wykresu odpowiada numeracji związków przedstawionych po prawej stronie rysunku. Rysunek wzięty z [29] w ramach licencji CC-BY-NC-ND

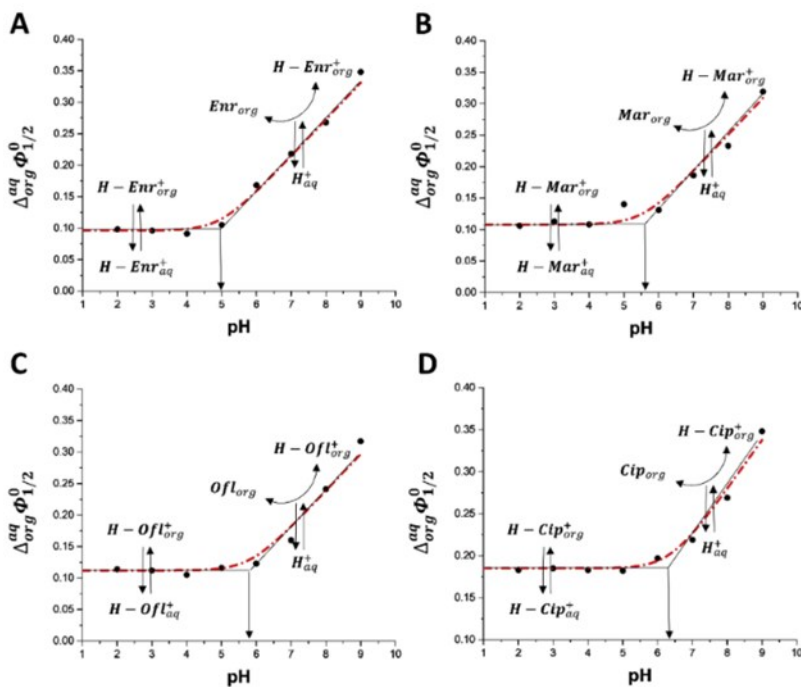
Figure 6. Series of cyclic voltammograms recorded in the presence of the cocaine cutting agents. Numbering on the left of the figure corresponds to the numbering of the chemical structures placed on the right side of the figure. Figure is taken from [29] according to open access license CC-BY-NC-ND

Kolejnym interesującym zastosowaniem analitycznym układów bazujących na eLLI jest bezpośrednie wyznaczanie współczynników podziału, co wynika z zależności zaprezentowanej jako równanie (3):

$$\log P = -\frac{\Delta_{org}^{aq} \phi_l' z_l}{2.303RT} \quad (3)$$

Wiedząc iż współczynnik podziału – $\log P$, jest proporcjonalnie zależny od różnicy potencjałów Galvaniego przejścia jonowego możliwe jest badanie wpływu pH fazy wodnej na elektrochemiczne zachowanie badanych związków. Wyniki zaprezentowane na rysunku 7 przedstawiają wykresy podziału jonowego (z ang. ionic partition diagrams) będące zależnością formalnej różnicy potencjału Galvaniego przejścia badanego jonu od pH fazy wodnej.[35] Z wykresów tych, odczytuje się szereg informacji fizykochemicznych takich jak mechanizm przejścia ładunku przez granice fazową warunkujący rejestrowane prądy, stałą podziału zdefiniowaną jako

wartość pH, dla której stosunek formy neutralnej badanego związku w fazie wodnej i w fazie organicznej jest równy jedności, czy też wartość różnicy potencjałów Galvaniego służące do wyznaczenia współczynnika podziału (równanie 3). Rysunek 7 został przygotowany na podstawie badań przeprowadzonych dla rodziny antybiotyków fluorochinolonowych (A – enrofloksacyny, B – marbofloksacyny, C – ofloksacyny i D – ciprofloksacyny).[35] Wszystkie te związki wykazały elektrochemiczną aktywność międzyfazową w całym zakresie pH, jednak w zależności od stężenia jonów wodorowych w fazie wodnej rejestrowane prądy były warunkowane różnymi mechanizmami. Aspekt ten zostanie omówiony bazując na przykładzie enrofloksacyny (rysunek 7A).



Rysunek 7. Wykresy podziału jonowego sporządzone dla wybranych antybiotyków fluorochinolonowych: A – enrofloksacyna; B – marbofloksacyna; C – ofloksacyna oraz D – ciprofloksacyna. Rysunek został pobrany z [35] po uzyskaniu odpowiednich pozwoleń

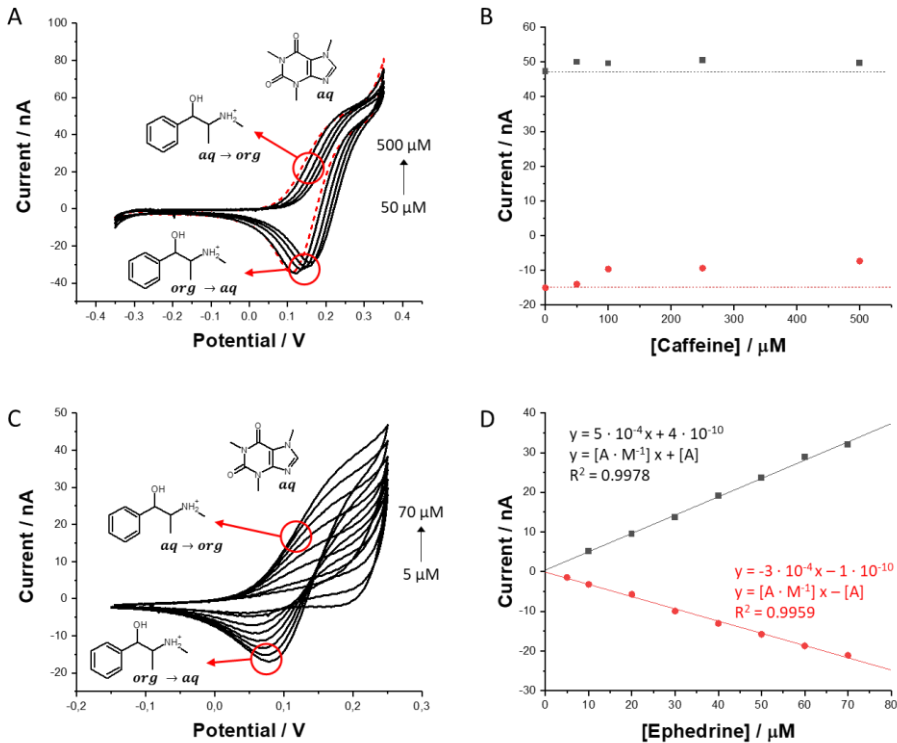
Figure 7. Ion partition diagrams plotted for the chosen fluoroquinolone antibiotics: A – enrofloxacin; B – marbofloxacin; C – ofloxacin; D – ciprofloxacin. Figure is taken from [35] with the permission from Elsevier

Dla niskich wartości pH (<5), stężenie całkowicie sprotonowanych form enrofloksacyny wynosi 100%. W tych warunkach rejestrowane prądy jonowe pochodzą od prostego przejścia kationu badanego antybiotyku przez eLLI. Wzrost wartości pH prowadzi do spadku stężenia form całkowicie sprotonowanych, oraz pojawienia się cząsteczek neutralnych, które ulegają spontanicznemu przejściu do fazy organicznej (brak kontroli elektrochemicznej). Dla $\text{pH} \gg 5$, rejestrowane prądy

są wynikiem zachodzenia tzw. wspomaganej reakcji przenoszenia jonu, w tym wypadku protonu z fazy wodnej do fazy organicznej wspomaganej przez neutralne cząsteczki enrofloksacyny obecne w fazie organicznej. Przedstawione zależności znajdują zastosowania w badaniach farmakochemicznych ze względu na dużą użyteczność oznaczania hydrofobowości/hydrofilowości szerokiej gamy związków chemicznych.

Miniaturyzacja układów pomiarowych cechuje się wysoką użytecznością w badaniach analitycznych. Przykładem prostej w wykonaniu, bazującej na dostępnych materiałach oraz taniej platformy do miniaturyzacji eLLI są cienkie filmy poliimidowe nakłute układem mikroigieł.[30] Zachowanie odpowiedniej geometrii porów w nośniku ciekłej granicy fazowej (mikrometryczne wymiary nakłutych porów, zachowanie odpowiedniej odległości pomiędzy każdym z porów zapewniający indywidualny charakter profili dyfuzyjnych wykonanych otworów) pozwala na podniesienie czułości metody względem układów makroskopowych oraz eLLI umieszczanej w pojedynczym porze mikrokapilar. eLLI umieszczona w nośniku wykonanym z samoprzylepnej taśmy poliimidowej nakłutej układem 12 mikroigieł została wykorzystana do elektroanalitycznego badania efedryny. Jest to związek, który możemy znaleźć w suplementach diety często w obecności kofeiny. Dodatkowo, wykorzystuje się go jako prekursor do produkcji amfetaminy oraz metamfetaminy, pozostając w narkotycznych próbkach ulicznych jako zanieczyszczenie obok dodatków takich jak kofeina i paracetamol.[36]

Rysunek 8A przedstawia CVs, które zostały zarejestrowane na eLLI w obecności stałego stężenia efedryny (100 μM) oraz wzrastającego stężenia kofeiny (od 50 do 500 μM) umieszczonej w nośniku wykonanym z mikro-nakłutej taśmy poliimidowej. Analiza otrzymanych wyników pozwoliła na sporządzenie zależności przedstawionej na rysunku 8B – wartości prądów dodatnich i ujemnych pochodzące odpowiednio od przejścia kationu efedryny z fazy wodnej do organicznej oraz z fazy organicznej do wodnej wykreślona dla wzrastającego stężenia kofeiny rozpuszczonej w fazie wodnej. Na podstawie analizy otrzymanych zależności stwierdzono, że wpływ kofeiny na elektrochemiczne zachowanie efedryny jest minimalny (zmiana wartości prądów jonowych pochodzących od przejścia kationu efedryny z fazy wodnej do organicznej nie przekroczyła 5%). Rysunek 8C przedstawia CVs zarejestrowane dla wzrastającego stężenia efedryny (od 5 do 70 μM) oraz stałego stężenia kofeiny równego 500 μM . Analiza otrzymanych wyników pozwoliła na przygotowanie krzywych kalibracyjnych na podstawie których wyznaczono czułość zaproponowanej metody - $5 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{M}^{-1}$ - oraz dolny limit wykrywalności równy 3 μM .



Rysunek 8. A – Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w obecności stałego stężenia kationu efedryny (100 μM) oraz wzrastającego stężenia kofeiny rozpuszczonej w fazie wodnej. B – Wartości prądów dodatnich oraz prądów ujemnych pochodzących od międzyfazowego przejścia efedryny zestawione w funkcji stężenia kofeiny. C – Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla wzrastającego stężenia efedryny w fazie wodnej w obecności stałego stężenia kofeiny wynoszącego 500 μM . D – Krzywe kalibracyjne wykreślone bazując na wynikach otrzymanych w części C. Rysunek pochodzi z [30], został pobrany w ramach licencji CC BY-NC-ND

Figure 8. A – Cyclic voltammograms recorded for the fixed ephedrine concentration equal to 100 μM and increasing concentration of caffeine (from 50 to 500 μM). B – positive and negative currents corresponding to the ephedrine interfacial ion transfer plotted in function of the caffeine concentration. C – Cyclic voltammograms for the increasing concentration of ephedrine recorded in the presence of fixed caffeine concentration equal to 500 μM . D – calibration curves prepared based on the data from section C. Figure is taken from [30], and is reused according to open access license CC BY-NC-ND

Dotychczasowe wykorzystanie eLLI do zastosowań elektroanalitycznych opiera się na dwóch mechanizmach, prostym oraz wspomaganym przejściu jonowym. Dodatkowa uwaga grup badawczych na całym świecie powinna zostać zwrócona w kierunku międzyfazowego przejścia elektronu. W kontekście badań elektroanalitycznych z wykorzystaniem układów bazujących na miękkich granicach fazowych, aspekt ten był marginalizowany. Dodatkowo, dalszy rozwój opisanej

dyscypliny naukowej zapewni zaoferowanie prostych, tanich w produkcji nośników ciekłych granic fazowych jednocześnie zapewniających wysoką powtarzalność i odtwarzalność otrzymywanych wyników.

UWAGI KOŃCOWE

Polaryzowalne granice fazowe powstają w wyniku połączenia dwóch niemieszających się ze sobą cieczy, z których każda ma zdolność do przewodzenia prądu jonowego. W wyniku połączenia dwóch faz powstaje atomowo cienka granica fazowa, która może ulegać polaryzacji. Przejście jonów przez granicę fazową typu ciecz-ciecz można rejestrować z wykorzystaniem wszystkich dostępnych metod elektroanalitycznych. Selektyność metody warunkuje różnica hydrofilowości/hydrofobowości pomiędzy wybranym analitem a potencjalną substancją interferującą. Systemy te można traktować jako komplementarne do tradycyjnych układów elektroanalitycznych ponieważ oznaczanie związków nieaktywnych na elektrodach stałych (brak sygnałów pochodzących od reakcji redoks) może być możliwe z wykorzystaniem miękkich granic fazowych typu ciecz-ciecz. Czynnikiem limitującym użyteczność opisanych układów dla bezpośredniego zastosowania jako np. sensory elektrochemiczne, jest brak tanich i prostych sposobów pozwalających na produkcję odtwarzalnych nośników granic fazowych. Jest to aspekt, który w najbliższych latach powinien cieszyć się większym zainteresowaniem naukowców.

PODZIĘKOWANIE

Łukasz Półtorak dziękuje Narodowemu Centrum Nauki za przyznane finansowanie (UMO- 2018/31/D/ST4/03259).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Sakka, K. Tanaka, Y. Shibata, Y.H. Ogata, *J. Electroanal. Chem.* 2006, **591**, 168.
- [2] N. Younan, M. Hojeij, L. Ribeaucourt, H.H. Girault, *Electrochem. Commun.* 2010, **12**, 912.
- [3] J. Strutwolf, M.D. Scanlon, D.W.M. Arrigan, *Analyst.* 2009, **134**, 148.
- [4] K. Kontturi, L. Murtomäki, *J. Pharm. Sci.* 1992, **81**, 970.
- [5] L. Basa, P. Vany, 1999, **19**, 183.
- [6] G. Herzog, V. Beni, *Anal. Chim. Acta.* 2013, **769**, 10.
- [7] A. Berduque, M.D. Scanlon, C.J. Collins, D.W.M.M. Arrigan, *Langmuir.* 2007, **23**, 7356
- [8] R.A. Lehane, A. Gamero-Quijano, S. Malijauskaitė, A. Holzinger, M. Conroy, F. Laffir, A. Kumar, U. Bangert, K. McGourty, M.D. Scanlon, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, **144**, 4853.
- [9] T.J. Stockmann, J. Lemineur, H. Liu, C. Cometto, C. Combellas, F. Kanoufi, *Electrochim. Acta.* 2019, **299**, 222
- [10] Z. Samec, *Pure Appl. Chem.* 2004, **76**, 2147.
- [11] A.N.J. Rodgers, S.G. Booth, R.A.W. Dryfe, *Electrochem. Commun.* 2014, **47**, 17.
- [12] S. Amemiya, Y. Kim, R. Ishimatsu, B. Kabagambe, *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, **399**, 571.

- [13] S. Amemiya, J. Kim, A. Izadyar, B. Kabagambe, M. Shen, R. Ishimatsu, *Electrochim. Acta.* 2013, **110**, 836
- [14] L. Poltorak, A. Gamero-Quijano, G. Herzog, A. Walcarius, *Appl. Mater. Today.* 2017, **9**, 533.
- [15] Z. Koczorowski, Z.A. Figaszewski, A.D. Petelska, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, 2011.
- [16] D.A. Higgins, R.M. Corn, *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 489.
- [17] T. Osakai, H. Yamada, H. Nagatani, T. Sagara, *J. Phys. Chem. C.* 2007, **111**, 9480.
- [18] M.F. Suárez-Herrera, M.D. Scanlon, *Electrochim. Acta.* 2019, **328**, 1–9.
- [19] C. Cai, M. V. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 171.
- [20] X. Huang, L. Xie, X. Lin, B. Su, *Anal. Chem.* 2016, **88**, 6563.
- [21] S. Liu, Q. Li, Y. Shao, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 2236.
- [22] K.J. Aoki, *J. Electroanal. Chem.* 2016, **779**, 7.
- [23] Y. Liu, J. Strutwolf, D.W.M.M. Arrigan, *Anal. Chem.* 2015, **87**, 4487.
- [24] Y. Saito, *Rev. Polarogr.* 1968, **15**, 177.
- [25] K. Rudnicki, L. Poltorak, S. Skrzypek, E.J.R. Sudhölter, *Anal. Chem.* 2018, **90**, 7112.
- [26] E. Alvarez De Eulate, J. Strutwolf, Y. Liu, K. O'Donnell, D.W.M. Arrigan, *Anal. Chem.* 2016, **88**, 2596.
- [27] T.J. Stockmann, Z. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 13949.
- [28] Y. Shao, M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem. B.* 1998, **102**, 9915.
- [29] L. Poltorak, I. Eggink, M. Hoitink, M. De Puit, *Anal. Chem.* 2018, **90**, 7428.
- [30] P. Borgul, P. Pawlak, K. Rudnicki, K. Sipa, P. Krzyczmonik, A. Trynda, S. Skrzypek, G. Herzog, L. Poltorak, *Sensors Actuators B Chem.* (2021), **4005**, 130286.
- [31] P. Borgul, K. Rudnicki, L. Chu, A. Leniart, S. Skrzypek, E.J.R. Sudhölter, L. Poltorak, *Electrochim. Acta.* 2020, **363**, 137215.
- [32] M. Sairi, N. Chen-Tan, G. Neusser, C. Kranz, D.W.M. Arrigan, *ChemElectroChem.* 2015, **2**, 98.
- [33] Y.H. Lanyon, G. De Marzi, Y.E. Watson, A.J. Quinn, J.P. Gleeson, G. Redmond, D.W.M. Arrigan, *Anal. Chem.* 2007, **79**, 3048.
- [34] L. Poltorak, K. Rudnicki, V. Kolivoška, T. Sebechlebská, P. Krzyczmonik, S. Skrzypek, *J. Hazard. Mater.* 2021, **402**,
- [35] K. Rudnicki, L. Poltorak, S. Skrzypek, E.J.R. Sudhölter, *Anal. Chim. Acta.* 2019, **1085**, 75.
- [36] A. Żubrycka, A. Kwaśnica, M. Haczkiwicz, K. Sipa, K. Rudnicki, S. Skrzypek, L. Poltorak, *Talanta.* 2022, **237**, 122904.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 sierpnia 2022 r.