

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta**  
**Katedra analytické chemie**

Doktorský studijní program:

Autoreferát disertační práce



Časově rozlišená potenciometrie na kapalném mezifázi

**Mgr. Věra Mansfeldová**

Školitel: RNDr. Karel Nesměrák, Ph. D.

Školitel-konzultant: Ing. Pavel Janda, CSc.

Praha, 2016

Tato disertační práce vznikla na základě výsledků získaných v letech 2008 až 2016 během mého doktorského studia na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030, 128 43, Praha 2 a za mého působení na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, v. v. i..

Tato disertační práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (projekt MSMT 0021620857) a projektu SVV 260317 Univerzity Karlovy v Praze.

Školitel: RNDr. Karel Nesměrák, Ph. D.  
Katedra analytická chemie  
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze

Školitel-konzultant: Ing. Pavel Janda, CSc.  
Oddělení elektrochemických materiálů  
Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v. v. i.

## Obsah

<b>CURRICULUM VITAE .....</b>	<b>4</b>
<b>SEZNAM PUBLIKACÍ .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRAKT .....</b>	<b>6</b>
<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>8</b>
<b>2. CÍLE PRÁCE.....</b>	<b>10</b>
<b>3. MATERIÁL A METODIKA .....</b>	<b>10</b>
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>11</b>
4.1. CHARAKTERIZACE FTALOCYANINŮ.....	11
4.2. CELA PRO POTENCIOMETRII NA DUÁLNÍM ÍTIES .....	12
4.2.1 PARAMETRY NEVODNÉ FÁZE.....	13
4.2.2 PARAMETRY VODNÉ FÁZE .....	14
4.3. APLIKACE ČASOVĚ ROZLIŠENÉ POTENCIOMETRIE.....	16
4.3.1 STUDIUM DĚJŮ NA MEZIFÁZÍ .....	16
4.3.2 KVALITATIVNÍ ANALÝZA .....	18
<b>5. ZÁVĚR .....</b>	<b>19</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>20</b>

## CURRICULUM VITAE

### Osobní údaje

---

Jméno a příjmení Věra Mansfeldová (roz. Hudská)  
Místo narození Most  
Kontakt [vera.mansfeldova@jh-inst.cas.cz](mailto:vera.mansfeldova@jh-inst.cas.cz)

### Vzdělání

---

2008-dosud Doktorské studium analytické chemie,  
Katedra analytické chemie PŘF UK, Univerzita Karlova v Praze,  
školitel: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.  
školitel-konzultant: Ing. Pavel Janda, CSc.

2006-2008 Magisterské studium klinické a toxikologické analýzy,  
Katedra analytické chemie PŘF UK, Univerzita Karlova v Praze,  
školitel: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

2003-2006 Bakalářské studium klinické a toxikologické analýzy,  
Katedra analytické chemie PŘF UK, Univerzita Karlova v Praze,  
školitel: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

### Pracovní zkušenosti

---

2008-dosud Oddělení elektrochemických materiálů,  
Ústav fyzikálního chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v. v. i.

2012-2013 Evropský projekt ORION (Ordered Inorganic-Organic Hybrids using Ionic Liquids for Emerging Applications) - FP7/2007 - 2013

### Ostatní

---

Jazyky Angličtina (FCE)  
2006-2008 Specializační studium Úřadu průmyslového vlastnictví

## SEZNAM PUBLIKACÍ

### *Seznam publikací, které souvisí s tématem disertace*

1. Mansfeldová V., Janda P., Tarábková H.: Time-resolved potentiometry on dual interface of two immiscible electrolyte solutions (ITIES): Step towards qualitative potentiometric analysis, *Electrochim. Acta*, **182**, 1053–1059 (2015). DOI: 10.1016/j.electacta.2015.10.013
2. Mansfeldová V., Janda P., Tarábková H., Kaleta J.: Interface of two immiscible electrolytes as a potentiometric sensor for flow analysis, *Anal. Lett.*, **49**, 169–177 (2016). DOI: 10.1080/00032719.2015.1010651
3. Mansfeldová V., Klusáčková M., Tarábková H., Janda P., Nesměrác K.: Versatile cell for in-situ spectroelectrochemical and ex-situ nanomorphological characterization of both water soluble and insoluble phthalocyanine compounds, *Monatsh. Chem.*, (2016). Přijato. DOI: 10.1007/s00706-016-1743-5

### *Seznam publikací, které nesouvisí s tématem disertace:*

1. Nesměrác K., Doležal R., Hudská V., Bártl J., Štícha M., Waissner K.: Quantitative structure-electrochemistry relationship of 1-phenyl-5-benzyl-sulfanyltetrazoles and their electrooxidation as a metabolic model, *Electroanalysis*, **22**, 2117–2122 (2010). DOI: 10.1002/elan.201000092
2. Danhel A., Mansfeldova V., Janda P., Vyskocil V., Barek J.: Crystalline silver amalgam – A novel electrode material, *Analyst*, **136**, 3656–3662 (2011). DOI: 10.1039/c1an15342k
3. Zemanova E., Klouda K., Buřičová H., Chvojka J., Košťáková E., Mansfeldová V., Mikeš P., Weisheitelová M.: Composite nanofibers: Polymer-wood dust (green composites), *J. Materials and Engineering A*, **3**(10), 659–666 (2013).
4. Mansfeldova V., Laskova B., Krysova H., Zukalova M., Kavan L.: Synthesis of nanostructured TiO<sub>2</sub>(anatase) and TiO<sub>2</sub>(B) in ionic liquids, *Catalysis Today*, **230**, 85–90 (2014). DOI:10.1016/j.cattod.2014.01.007
5. Setvín M., Daniel B., Mansfeldova V., Scheiber P., Fidler M., Schmid M., Diebold U.: Surface preparation of TiO<sub>2</sub> anatase (101): Pitfalls and how to avoid them, *Surface Science*, **626**, 61–67 (2014). DOI: 10.1016/j.susc.2014.04.001
6. Deylova D., Vyskocil V., Economou A., Mansfeldova V., Barek J.: A new type of large surface bismuth film electrode on a silver solid amalgam substrate and its application for the voltammetric determination of 5-nitrobenzimidazole, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 4653–4664. (2014).

## ABSTRAKT

Cílem této práce bylo prozkoumat využití časového průběhu signálu v potenciometrii jako možné nové elektrochemické analytické metody. Ve spojení s mezifázím dvou nemísitelných roztoků elektrolytů (ITIES) kapalin může mít tato technika, která podle dostupných informací nebyla dosud publikována, využití v analytické chemii. Potenciálová odezva analytu na mezifázi kapalina/kapalina zahrnuje distribuční procesy, jejich časový vývoj a redoxní procesy, jejichž specifčnost může být modifikována změnou složení jednotlivých fází. Na rozdíl od „klasických“ potenciometrických technik, které se omezují pouze na stanovení změny potenciálu, metoda, kterou jsem pracovně nazvala *časově rozlišená potenciometrie na kapalném mezifázi*, využívá časového průběhu potenciálové odezvy, která má specifický průběh pro daný analyt. Časově rozlišená potenciometrie prezentovaná v této práci zahrnuje průběh časové odezvy potenciálu a její obalovou křivku do analytických parametrů specifických pro daný analyt. Poskytuje tak sérii dat charakterizujících analyt v daném prostředí podobným způsobem jako je tomu u spekter a poskytuje tak možnost vytvoření vysoce specifického souboru - tzv. „fingerprintu“. Kombinace s kapalným mezifázím umožňuje, na rozdíl od potenciometrie na pevné elektrodě, snadnou modifikaci kapalně fáze pouhým rozpuštěním mediátoru, kterým může být sloučenina s redox vlastnostmi, katalyticky aktivní látka nebo iontový přenašeč (*ion transfer compound*). Mimo to kapalná fáze umožňuje, ve srovnání s pevnými elektrodami, snadnější regeneraci pouhou výměnou ze zásobního roztoku. Toto uspořádání představuje rovněž biomimetický model ilustrující potenciálovou reakci kapalně membrány, jež je v literatuře zmiňována velmi řídko.

Pro stacionární nevodnou fázi bylo použito roztoků modelových redox mediátorů na bázi ftalocyaninu, nerozpustných v pracovní – vodné fázi, čímž se zamezilo ztrátám mediátoru („bleeding“). Dále obsahuje fázový přenašeč  $TBA^+X^-$  zprostředkující transfer mezi vodnou a nevodnou fází. Ostatními experimentálně proměnnými složkami bylo složení elektrolytu a analytu. Jako analyt bylo modelově použito sulfidových sloučenin, jež poskytují široké spektrum reakčních cest.

První část disertace je zaměřena na charakterizaci nově syntetizovaných ftalocyaninů metodami UV/Vis spektroskopii a cyklickou voltametrii na kapalinou modifikované elektrodě. Druhá část této disertace ukazuje na reakci modelového analytu, které parametry ovlivňují odezvu časově rozlišené potenciometrie. Na závěr jsou demonstrovány možnosti využití metody a navržena cela pro praktické aplikace.

## SEZNAM ZKRATEK

$a_{i,C^+,A^-}$	aktivita iontu, kationtu, aniontu
$A^+$	aniont
$c$	molární koncentrace [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$C^+$	kationt
CoTNPc	tetraneopentoxy ftalocyanin kobaltnatý
<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -dichlorbenzen; 1,2-dichlorbenzen
1,2-DCE	1,2-dichlorethan
$E_{ref,cela}$ $v_{MOB}$ , $v_{STAT}$	potenciál referenční elektrody, potenciál měřený v mobilní vodné fázi, potenciál měřený ve stacionární vodné fázi
$F$	Faradayova konstanta, $96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
HOPG	z anglického názvu „Highly Orientated Pyrolytic Graphite“ - vysoce orientovaný pyrolytický grafit
ISE	iontově selektivní elektroda
ITIES	Interface between two immiscible electrolyte solutions
MePc	ftalocyanin s volitelným centrálním atomem kovu
NB	nitrobenzen
NiTNPc	tetraneopentoxy ftalocyanin nikelnatý
O, o	organická fáze, nevodná fáze
$P$	rozdělovací koeficient
Pc	Ftalocyanin, z anglického názvu „phthalocyanine“
PVDF	polyvinyliden difluorid
$R$	molární plynová konstanta, $8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
RE	referenční elektroda
SCE	saturovaná kalomelová elektroda
$t$	čas
$T$	termodynamická teplota
TBA <sup>+</sup>	tetrabutylamonný kationt
TBAClO <sub>4</sub>	chloristan tetrabutylamonný
TBAPF <sub>6</sub>	hexafluorofosfát tetrabutylamonný
V, v	voda nebo vodné prostředí
$V_{STAT, MOB}$	vodná fáze stacionární, mobilní
$\phi$	elektrický potenciál

## 1. ÚVOD

Mezifází mezi dvěma nemísitelnými roztoky elektrolytů (ITIES) je tvořeno vodnou a nevodnou fází obsahující elektrolyt. Základní koncept ITIES byl vyvíjen během minulých desetiletí [1, 2, 3]. Mezifází ITIES je využíváno jako biomimetický systém, který napodobuje chování biologické membrány [4]. Vztah mezi potenciálovými oscilacemi a farmakologickou aktivitou byl zkoumán jak k objasnění vztahu mezi strukturou sloučeniny a její aktivitou (QSAR) při zkoumání látek s farmaceutickou aktivitou [5], tak pro biochemické procesy na membráně [6] a kontrolu kvality potravin [7]. Kromě toho ITIES využíváno v široké škále aplikací zahrnujících přípravu kovových částic [8, 9, 10], ve fotokatalýze [11, 12] nebo při odlišení chirálních sloučenin [13].

Pro nevodnou fází jsou používána organická rozpouštědla s nízkou mísitelností s vodou, např. nitrobenzen, 1,2-dichloretan, hexadekan a další. Vybrané rozpouštědlo ovlivňuje nejen šířku mezifází [14], ale také povrchový potenciál [15] a rozdělení látek na mezifází [16]. V této práci byl studován potenciál na mezifází dvou nemísitelných elektrolytů. Potenciál na duálním mezifází  $V_{\text{MOB}/o\text{-DCB}}/V_{\text{STAT}}$ , kde  $V_{\text{MOB}}$  a  $V_{\text{STAT}}$  značí mobilní a stacionární vodnou fází, byl měřen pomocí dvou referenčních SCE elektrod ponořených v obou fázích.

V případě identického složení vodných fází a s použitím stejných referenčních elektrod, se výsledný Galvanický potenciálový rozdíl mezi oběma fázemi rovná

$$\Delta_o^v\phi - \Delta_v^o\phi = 0, \quad (1.1)$$

kde  $\Delta_o^v\phi$ ,  $\Delta_v^o\phi$  jsou distribuční potenciály pro konkrétní ion a mezifází.

Pak platí pro kationty  $C^+$

$$\Delta_o^v\phi = \Delta_o^v\phi_{C^+}^o + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{C^+}^o}{a_{C^+}^v} \right) \quad (1.2)$$

a podobně pro anionty  $A^-$

$$\Delta_o^v\phi = \Delta_o^v\phi_{A^-}^o - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{A^-}^o}{a_{A^-}^v} \right) \quad (1.3)$$



Potenciál cely je pak vyjádřen vztahem

$$\Delta E_{cela} = E_{vMOB} - E_{vSTAT} \quad (1.4)$$

Pro zvolené potenciometrické experimenty sloužila vodná mobilní fáze jako transportní médium analytu od dávkovacího kohoutu k ITIES, zatímco složení stacionární vodné fáze je udržováno konstantní během celého experimentu jako referenční fáze. V průtokovém uspořádání je čas pro ustálení rovnováhy analytu na mezifázi určen časem nutným pro přechod analytu přes mezifázi. Koncentrace či aktivita detekované látky v obou fázích je tak určena rozdělovacím koeficientem (P), který způsobí galvanický potenciálový rozdíl na mezifázi. Rozdělení ionizovaného analytu do obou fází závisí také na rozdělovacím poměru kompenzujícího iontu. V této práci je rozdělení analytu mezi jednotlivé fáze zprostředkováno TBAPF<sub>6</sub> nebo TBAClO<sub>4</sub>, které disociují podle následujících reakcí



Mezifázový potenciálový rozdíl je ovlivněn fyzikálními a chemickými vlivy:

(i) Mezi fyzikální vlivy lze zařadit:

1. Solvatace samotné molekuly a velikost jejího solvatačního obalu
2. Vliv struktury u komplikovanějších molekul
3. Elektrostatické interakce [17]
4. Rozdělování/distribuce analytu mezi jednotlivé kapalné fáze

(ii) Mezi chemické vlivy lze zařadit

1. Chemickou reakci analytu s jednotlivými složkami soustavy, např. reakce s mediátorem
2. Koncentrace analytu a jednotlivých složek systému [18]
3. Disociační rovnováha analytu (vliv pH) [19]

## 2. CÍLE PRÁCE

Cílem práce bylo prozkoumat časový průběh odezvy potenciometrického senzoru na bázi kapalného mezifází a možnosti jeho využití v analytické chemii. Cílem první části práce bylo navržení měřicí cely umožňující stacionární nebo průtokové uspořádání, opakovaná měření a snadnou úpravu experimentálních parametrů - složení či objem nevodné a vodné fáze. V druhé části práce jsou probírány parametry, které ovlivňují potenciálovou odezvu ITIES senzoru. Závěrečná část této práce ukazuje možnosti praktických aplikací časově rozlišené potenciometrie a konstrukci cely pro rutinní měření.

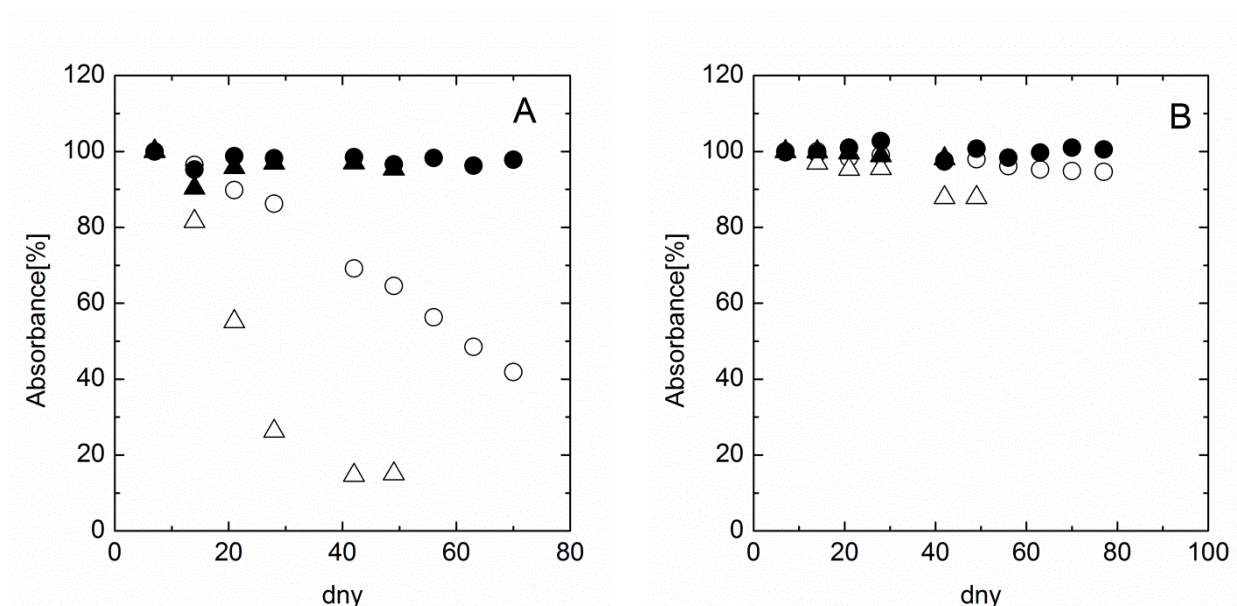
## 3. MATERIÁL A METODIKA

Duální ITIES bylo tvořeno mezifázemi voda/*o*-DCB/voda nebo voda/nitrobenzen/voda s jednou vodnou fází používanou jako mobilní a druhou vodnou fází používanou jako stacionární. Nevodná fáze (*o*-DCB nebo NB) obsahovala rozpuštěný ftalocyaninový redox mediátor (CoTNPC nebo NiTNPC) s tetrabutylamonnými kationty (TBAClO<sub>4</sub> nebo TBAPF<sub>6</sub>) sloužícími jako fázové přenašeče. Obě vodné fáze, mobilní i stacionární, přesaturovány TBA<sup>+</sup>X<sup>-</sup> elektrolytem. Saturace umožnila udržení rovnovážné a konstantní koncentrace TBA<sup>+</sup> iontů v obou vodných fázích a zabránila tak jejich odplavování z nevodné fáze do mobilní vodné fáze. Nevodná fáze v některých experimentech obsahovala 5×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> CoTNPC nebo NiTNPC sloužící jako redoxní mediátor. Pro měření mezifázového potenciálového rozdílu byl použity dvě identické referenční elektrody (SCE) umístěné ve stacionární a mobilní vodné fázi. Ftalocyaniny byly vybrány kvůli variabilitě fyzikálních a chemických vlastností jejich derivátů. K objasnění potenciometrické odezvy a procesů na kapalném mezifázi byly použity silné elektrolyty (KCl, NaCl, HCl, KOH) s jednoduchým disociačním a adsorbčním chování. Sulfidy (Na<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S) a cystein s komplikovanější acido-bazickou rovnováhou byly použity jako modelové sloučeniny pro studium redoxních a fázových procesů, v kterých ftalocyaniny a kyslík fungují jako redoxní mediátory.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1. Charakterizace ftalocyaninů

Pomocí UV/Vis spektroskopie byla studována dlouhodobá fotochemická stabilita zvolených redox mediátorů (CoTNPc a NiTNPc) v přítomnosti nevodného elektrolytu TBAClO<sub>4</sub>. Zatímco NiTNPc je fotochemicky stabilní (obr. 4.1B), nevodná fáze s CoTNPc jako redoxním mediátorem by měla být chráněna před světlem (obr. 4.1A).



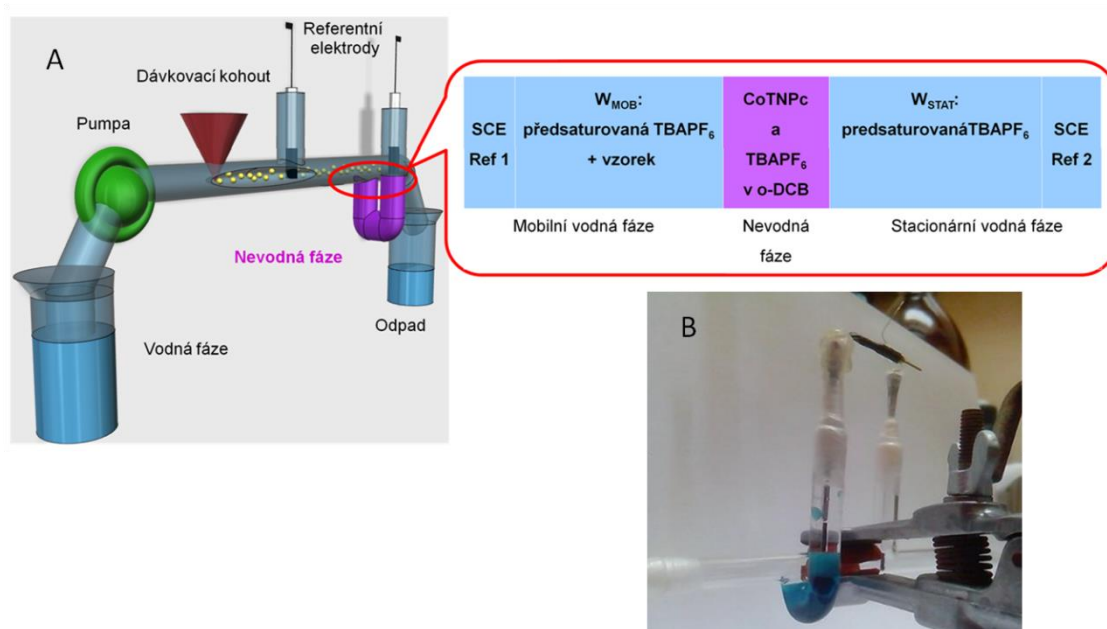
**Obr. 4.1:** Srovnání stability roztoků ftalocyaninů CoTNPc (A) a NiTNPc (B) v *o*-DCB.

Použité roztoky:

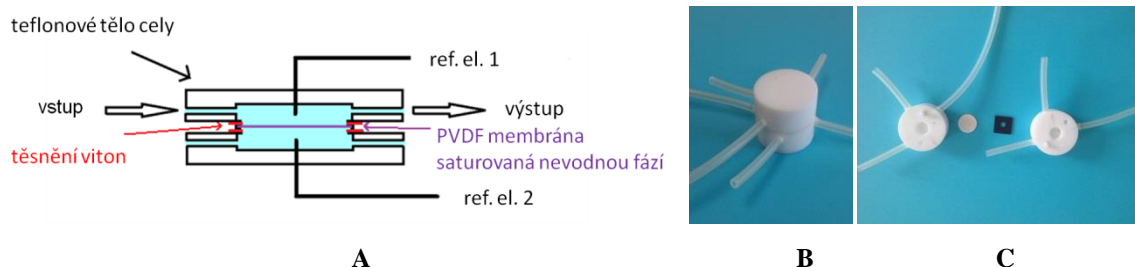
- –  $5 \times 10^{-6}$  M Pc v *o*-DCB ponecháno na světle
- –  $5 \times 10^{-6}$  M Pc v *o*-DCB uchovávan bez přístupu světla
- △ –  $5 \times 10^{-6}$  M s 0.05 M TBAClO<sub>4</sub> v *o*-DCB ponecháno na světle
- ▲ –  $5 \times 10^{-6}$  M s 0.05 M TBAClO<sub>4</sub> v *o*-DCB uchovávan bez přístupu světla

## 4.2. Cely pro potenciometrii na duálním ITIES

Duální systém ITIES byl studován v objemovém uspořádání (obr. 4.2) [20] a ITIES ukotveném v nanoporézní membráně (obr. 4.3). Ačkoliv uspořádání s membránou umožnilo snížit použitý objem nevodné fáze, potenciálová odezva byla nižší ve srovnání s velkoobjemovým uspořádáním v U celi. Lze předpokládat, že duální mezifází je propojeno vodivým vodným filmem na stěnách cely nebo v pórech membrány a tím dochází ke snížení potenciálové odezvy. Tento jev se výrazněji projevuje na tenkovrstevném uspořádání u cely s membránou než u velkoobjemové U cely, kde jsou větší mezifázové vzdálenosti. Další studie se budou věnovat dosažení vyšší potenciálové odezvy a uplatnění v multisenzorové analýze



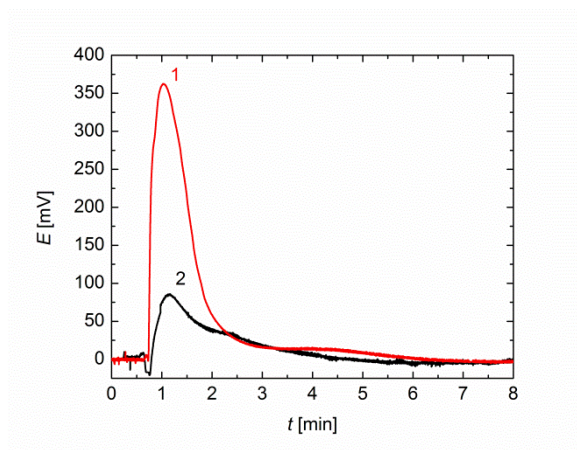
**Obr. 4.2:** Schéma U nádoby modifikované pro průtokovou časově rozlišenou potenciometrii využívající duální ITIES modifikovanou redox mediátorem (A) a jeho realizovaná verze (B).



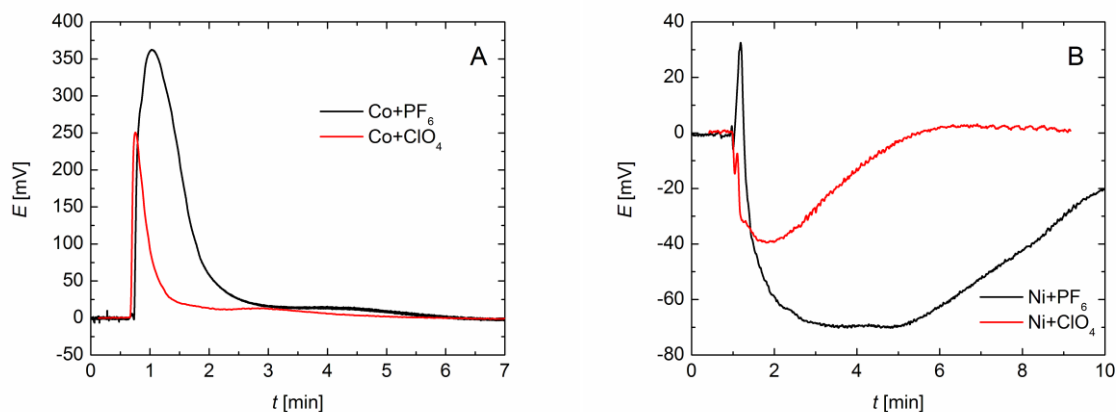
**Obr. 4.3:** Schéma funkčního modelu senzoru pro průtokovou časově rozlišenou potenciometrii využívající duální ITIES s PVDF membránou se zakotvenou nevodnou fází modifikovanou redox mediátorem (A) a jeho realizovaná verze (B) a jeho jednotlivé části (C).

### 4.2.1 Parametry nevodné fáze

Byly porovnány dva typy organických rozpoštědel pro nevodnou fázi, NB a *o*-DCB. Z těchto dvou rozpouštědel se *o*-DCB ukazoval jako vhodnější pro detekci sulfidu sodného a NB pro detekci hydrochloridu cysteinu. Nevodná fáze obsahovala ftalocyaniny jako mediátory ke zvýšení potenciometrické odezvy senzoru na sulfid sodný (reakce 4.1. obr. 4.4) a usnadnění jeho regenerace pomocí kyslíku (reakce 4.2). Detekční mechanismus používá okolní kyslík pro regeneraci redoxního mediátoru, proto sensor pracuje v přítomnosti vzdušného kyslíku, kde kyslík zároveň má částečně vliv na rovnovážný potenciál mezifázi.



**Obr. 4.4:** Srovnání potenciálové odezvy analytu na cele typu XY. Systém byl složen z 0.5 mM CoTNPC a 0.5 M TBAPF<sub>6</sub> v *o*-DCB (1) nebo jen z 0.5 M TBAPF<sub>6</sub> v *o*-DCB (2). Mobilní fáze byla destilovaná voda saturovaná TBAPF<sub>6</sub>. Průtok mobilní vodné fáze byl 3 mL min<sup>-1</sup>. Byly použity referenční elektrody SCE umístěné v mobilní a statické části cely. Pro srovnání jsou ukázány odezvy na nástřik 0.1 M Na<sub>2</sub>S.



**Obr. 4.5:** Srovnání potenciálové odezvy analytu na duální ITIES v závislosti na volbě nevodného elektrolytu. Systém byl složen z 0.5 mM CoTNPC nebo 0.5 mM NiTNPC s 0.5 M TBAPF<sub>6</sub> nebo 0.5 M TBAClO<sub>4</sub> v *o*-DCB. Mobilní fáze byla destilovaná voda saturovaná TBAClO<sub>4</sub> nebo TBAPF<sub>6</sub>. Průtok byl 3 mL min<sup>-1</sup>. Byly použity referenční elektrody SCE umístěné ve vodné mobilní a statické fázi cely. Pro srovnání jsou ukázány odezvy na nástřik 0.1 M Na<sub>2</sub>S (A) a 0.1 M cystein HCl (B).

Nejvyšší potenciálovou odezvu pro detekci sulfidu sodného vykazovala kombinace CoTNPC a TBAPF<sub>6</sub> (obr. 4.5A). Nejvyšší potenciálovou odezvu pro detekci hydrochlorid cysteinu byla zjištěna pro kombinaci NiTNPC a TBAPF<sub>6</sub> (obr. 4.5B). Optimální koncentrace redoxního mediátoru byla  $5 \times 10^{-4}$  M.

#### 4.2.2 Parametry vodné fáze

Různé iontové složení analytu způsobuje změny v obalové potenciálové odezvě. Iontové složení vzorku určuje jeho acidobazickou rovnováhu při určitém pH. V souladu s tímto tvrzením byla pozorována odlišná potenciálová odezva Na<sub>2</sub>S a H<sub>2</sub>S (obr. 4.6A).

Nejvýznamnějším rozdílem na potenciálové odezvě je pokles potenciálu do negativních hodnot při detekci H<sub>2</sub>S (obr. 4.6A, křivka 2). Tento průběh je charakteristický pro kyselé sloučeniny (obr. 4.6.A, B, křivka 2).

Na<sub>2</sub>S a H<sub>2</sub>S podléhají hydrolyze za vzniku rozdílných produktů:

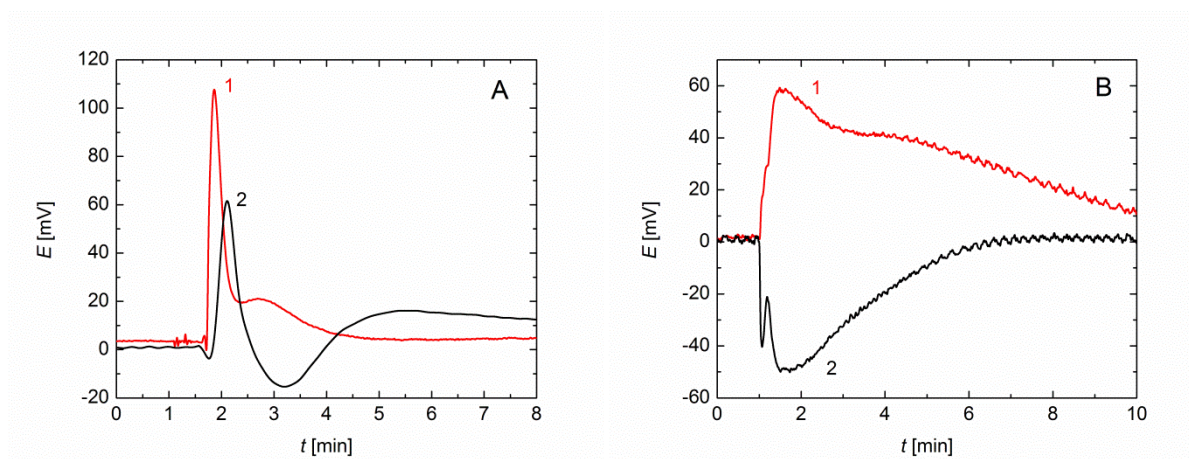


Reakce  $\text{Na}_2\text{S}$  s vodou vede k silně alkalickému roztoku, reakce  $\text{H}_2\text{S}$  s vodou vede ke kyselému roztoku podle následujících reakcí:



Pro potvrzení pouze samotného vlivu pH jsme použili analyty KOH a HCl (viz obr. 4.6B), kdy k potlačení vlivu iontů  $\text{K}^+$  a  $\text{Cl}^-$  na potenciometrickou odezvu byl do stacionární i mobilní vodné fáze přidán KCl. Složení obou mezifází se tedy liší pouze přítomností  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) respektive  $\text{OH}^-$  iontů. Potenciálová odezva na analyty KOH a HCl je podobná potenciálové odezvě  $\text{Na}_2\text{S}$  a  $\text{H}_2\text{S}$ .

Ukázalo se, že negativní změna potenciálu je charakteristická pro kyselé sloučeniny HCl a  $\text{H}_2\text{S}$ . Negativní změnu potenciálu nevykazují alkalické (KOH,  $\text{Na}_2\text{S}$ ) a neutrální sloučeniny.



**Obr. 4.6:** (A) Srovnání potenciometrické odezvy  $10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$  (křivka 1) a  $\text{H}_2\text{S}$  (saturovaný roztok při  $20^\circ\text{C}$ ,  $\sim 0.1$  mol/L) (křivka 2). Nevodná fáze byla složena z 0.5 mM CoTNPC s 0.5 M TBAPF<sub>6</sub> v *o*-DCB. Vodná fáze byla saturovaná TBAPF<sub>6</sub>. (B) Srovnání potenciometrické odezvy na 1 M KOH (křivka 1) a 1 M HCl (křivka 2). Nevodná fáze obsahovala 0.5 mM CoTNPC s 0.5 M TBAPF<sub>6</sub> v *o*-DCB. Vodná fáze byla destilovaná voda předsaturovaná TBAPF<sub>6</sub> s přidavkem 0.01 M KCl pro potlačení vlivu  $\text{K}^+$  a  $\text{Cl}^-$  iontů. Průtok byl  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . Byly použity referenční elektrody SCE umístěné v mobilní a statické části vodné fáze.

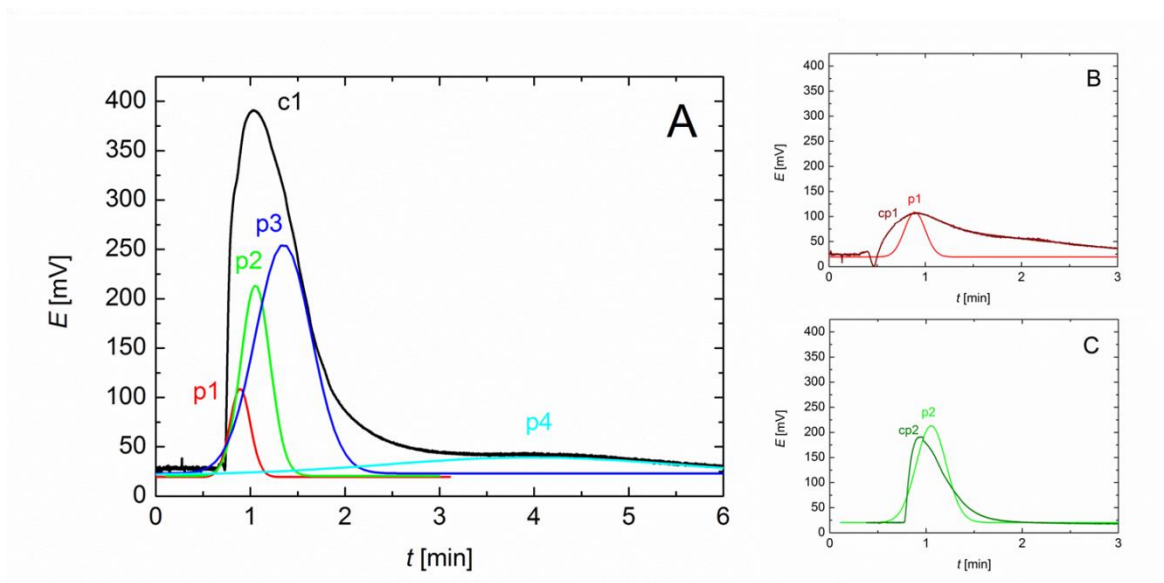
### 4.3. Aplikace časově rozlišené potenciometrie

#### 4.3.1 Studium dějů na mezifázi

Ovlivnění potenciálové odezvy různým iontovým složením analytů ( $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{H}_2\text{S}$ ) a jejich acidobazickým chováním či chemickou reakcí byla již rozebrána v kapitole 4.2.2.. Výše zmíněné chování analytu vyvolává otázku, jak různé složky analytu a jejich poměr ovlivní obalovou potenciometrickou křivku.

Obrázek 4.7 ilustruje, matematickou dekonvoluci obalové potenciometrické křivky na jednotlivé složky, které jsou důsledkem interakcí analytu na rozhraní voda/o-DCB. Z obrázku 4.7 je patrné, že obalová křivka odezvy na nástřik  $\text{Na}_2\text{S}$  je složena ze 4 samostatných píků. Pík označený p1 (obr. 4.7A) odpovídá experimentálně ověřenému píku cp1 (obr. 4.7B) korespondujícímu s rozdělovací rovnováhou na mezifázi V/o-DCB. Pík p2 odpovídá experimentálně získanému píku cp2 (obr. 4.7C) při eliminaci vlivu pH a  $\text{Na}^+$  pomocí fosfátového pufru. Takže můžeme předpokládat, že třetí získaný pík p3 odpovídá acidobazické rovnováze analytu na mezifázi (viz. reakce 4.3). Pík p4 nebo spíše vlna se objevuje až při vysokých koncentracích sulfidů (obr. 4.7A, černá křivka) a odpovídá pravděpodobně tvorbě produktů oxidace sulfidu např. polysulfidům.

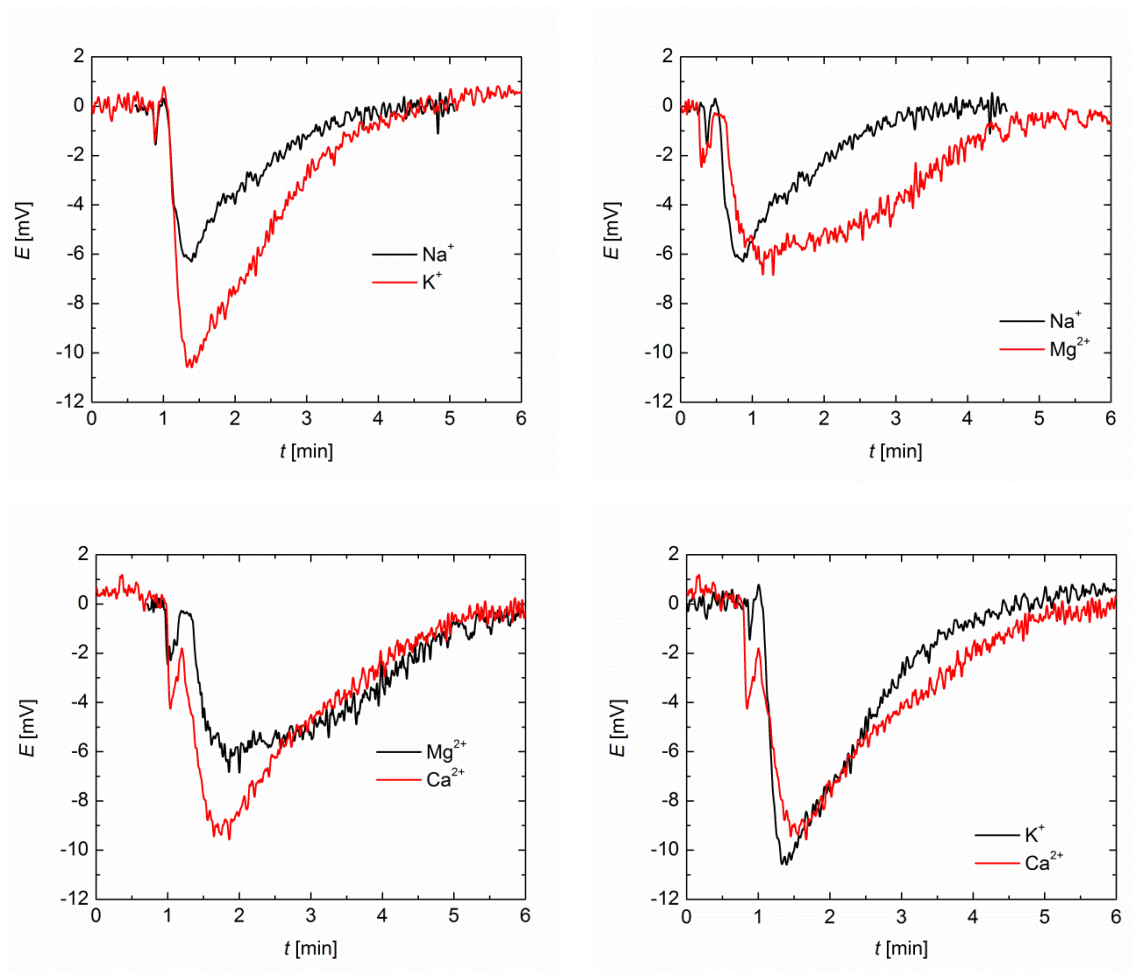




**Obr. 4.7:** Dekonvoluce potenciálové odezvy vodného roztoku analytu  $10^{-1}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$  nastříknutého do mobilní vodné fáze duálního ITIES. (A, křivka  $c1$ ) Celková potenciálová odezva pro  $10^{-1}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$  za podmínek, kdy nevodná fáze  $o$ -DCB obsahovala 0.5 mM CoTNPc s 0.5 M  $\text{TBAPF}_6$ . Obě vodné fáze byly předsaturovány  $\text{TBAPF}_6$ . (B, křivka  $cp1$ ) Celková potenciálová odezva  $10^{-1}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$  za podmínek, kdy nevodná fáze obsahovala jen 0.5 M  $\text{TBAPF}_6$  v  $o$ -DCB. Obě vodné fáze byly předsaturované  $\text{TBAPF}_6$ . (C, křivka  $cp2$ ) Celková potenciálová odezva pro  $10^{-1}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$  za podmínek, kdy nevodná fáze ( $o$ -DCB) obsahovala 0.5 mM CoTNPc s 0.5 M  $\text{TBAPF}_6$ . Obě vodné fáze byly předsaturované  $\text{TBAPF}_6$  s fosfátovým pufrem 1/15 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  and 1/15 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  upraveným na pH 7. Píky  $p1$ ,  $p2$ ,  $p3$  a  $p4$  byly získané dekonvolucí programem Origin. Průtok byl  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . Referenční elektrody SCE byly umístěné v mobilní a statické vodné fázi.

### 4.3.2 Kvalitativní analýza

Časově rozlišená potenciometrie na duálním mezifázi dvou nemísitelných roztoků elektrolytů (duální ITIES) kombinuje redoxní a fázovou potenciálovou odezvu analytu do jedné, která se je specifická podobně jako otisk prstu. Potenciálová obalová křivka odráží specifické vlastnosti stanovované látky z hlediska jejího chování a interakcí na mezifázi vodná/nevodná fáze. Potenciálová odezva koreluje specificky s individuálním složením vzorku a dovoluje odlišit redoxní chování, pH a různé ionty bez potřeby specifických iontově selektivních elektrod. Toho bylo využito pro odlišení různých kationtů v analytech lišících se jen jedním iontem (obr. 4.8).



**Obr. 4.8:** Srovnání odlišností potenciálové odezvy na dávkování 100  $\mu\text{L}$  analytu 0.01 M  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  do mobilní vodné fáze duálního ITIES. Nevodná fáze *o*-DCB obsahovala 0.5 mM CoTNPC s 0.5 M  $\text{TBAClO}_4$  v. Obě vodné fáze byly předsaturované  $\text{TBAClO}_4$ . Průtok mobilní fáze byl 3  $\text{mL min}^{-1}$ . Byly použity Referenční elektrody SCE byly umístěné ve vodné mobilní a stacionární fázi.

## 5. ZÁVĚR

Metoda časově rozlišené potenciometrie využívající duální ITIES byla zkoumána jako potenciální nástroj pro potenciometrickou analýzu. Duální ITIS byl formován pomocí mezifází voda/*o*-DCB/voda v objemovém a na membráně ukotveném uspořádání. Jedna vodná fáze sloužila jako mobilní a nosič analytu a druhá vodná fáze sloužila jako stacionární a referenční.

Byly rozebrány parametry nevodné (rozpouštědlo, elektrolyt a mediátor) a vodné fáze (průtok, pH a elektrolyt) senzoru, které ovlivňují odezvu časově rozlišené potenciometrie.

Potenciálový rozdíl mezi vodnou stacionární (referenční) a vodnou mobilní (indikační) fází, které jsou odděleny nevodnou fází *o*-DCB, je řízen rovnováhou na obou mezifázích *o*-DCB/voda založené na fázovém přenosu, distribuci a rozdělení iontů a mediátorové chemické reakci. Kompenzační efekt zrcadlového uspořádání stacionární a mobilní vodné fáze umožňuje výběr konkrétního iontu a vyhodnocení specifických charakteristik potenciálové křivky zvyšuje specifčnost a selektivitu této metody ve srovnání s klasickými potenciometrickými údaji. Z časového průběhu a charakteristických znaků potenciometrické odezvy lze zjistit jednotlivé děje probíhající na mezifázi. Tento potenciometrický systém vykazuje biomimetické znaky a může být používán jako model pro biologické membrány, jehož selektivitu lze snadno upravovat různým složením kapalné fáze.

Časově rozlišená potenciometrie na mezifázi dvou nemísitelných roztoků elektrolytů (duální ITIES) kombinuje redoxní a fázovou potenciálovou odezvu analytu do jedné odezvy, která se tak stává specifická podobně jako otisk prstu. Potenciálová obalová křivka se ukazuje jako vysoce specifická k molekulám či iontům reagujících na mezifázi a lze jí tak využít pro kvalitativní analýze vícesložkového analytu.

Výsledky získané v této práci nám do budoucna umožní rozšířit použití metody pro studium složitějších farmaceuticky a environmentálně významných molekul.

## 6 LITERATURA

- [1] Samec Z., Mareček V., Homolka D.: Double layers at liquid/liquid interfaces, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **77** (1984) 197–208.
- [2] Koryta J.: Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions –II. Progress since 1978\*, *Electrochim. Acta*, **29**, 445–452 (1984).
- [3] Girault H. H. J., Schiffrin D. J.: Electron transfer reactions at the interface between two immiscible electrolyte solutions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **244**, 15–26 (1988).
- [4] Lu X., Hu L., Wang X.: Thin-layer cyclic voltammetric and scanning electrochemical microscopic study of antioxidant activity of ascorbic acid at liquid-liquid interface, *Electroanalysis*, **17**, 953–958 (2005).
- [5] Arai K., Fukuyama S., Kusu F., Takamura K.: Effects of biologically important substances on spontaneous electrical potential oscillation across a liquid membrane of a water | octanol | water system. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **33** 159–163 (1994).
- [6] Spataru T., Spataru N., Bonciocat N., Luca C.: Potentiometric investigation of the effect of the pH on the ionic transfer of some amino acids at the interface between two immiscible electrolyte solutions, *Bioelectrochemistry* **62**, 67–71(2004).
- [7] Arai K., Kusu F., Takamura K.: Electrical oscillation across a water/octanol/water liquid membrane in the presence of two taste substances, *Anal. Chim. Acta*, **365**, 279–284 (1998).
- [8] Cheng Y., Schiffrin D. J.: Electrodeposition of metallic gold clusters at the water/1,2-dichloroethane interface, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 3865–3871 (1996).
- [9] Li F., Edwards M., Guo J. D., Unwin P. R.: Silver particle nucleation and growth at liquid/liquid interfaces: A scanning electrochemical microscopy approach, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3553–3565 (2009)
- [10] Aslan E., Hatay Patir I., Ersoz M.: Cu nanoparticles electrodeposited at liquid–liquid interfaces: A highly efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Chem. Eur. J.*, **21**, 4585–4589 (2015).
- [11] Fermín D. J., Duong H. D., Ding Z., Brevet P. F., Girault H. H.: Photoinduced electron transfer at liquid/liquid interfaces. Part III. Photoelectrochemical responses involving porphyrin ion pairs, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10203–10210 (1998).
- [12] Li F., Unwin P. R.: Scanning electrochemical microscopy (SECM) of photoinduced electron transfer kinetics at liquid/liquid interfaces, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 4031–4043 (2015).
- [13] Lopes P., Kataký R.: Chiral interactions of the drug propranolol and  $\alpha$ -acid-glycoprotein at a micro liquid-liquid interface, *Anal. Chem.*, **84**, 2299–2304 (2012).
- [14] Vanýsek P., Ramírez L. B.: Interface between two immiscible liquid electrolytes: A review, *J. Chil. Chem. Soc.*, **2**, 1455–1463(2008).
- [15] Koczorowski Z., Zagórska I., Kalinska A.: Differences between surface potentials of water and some organic solvents, *Electrochim. Acta*, **34**, 1857–1862 (1989).
- [16] Samec Z., Mareček V., Colombini M. P.: Standard Gibbs energies of transfer of alkali metal cations from water to 1,2-dichloroethane, *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 147–154 (1988).
- [17] Bockris J. O. M., Reddy A. K. N.: Modern electrochemistry 1. Ionics. Plenum press, New York (1998)
- [18] Janz G. J., Oliver B. G., Lakshminarayanan G. R., Mayer G. E.: Electrical conductance, diffusion, viscosity and density of sodium nitrate, sodium perchlorate and sodium thiocyanate in concentrated aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1285–1289 (1970).
- [19] Schunk A., Maurer G.: On the influence of some inorganic salts on the partitioning of citric acid between water and organic solutions of Tri-*n*-octylamine. Part II: Toluene as organic solvent, *Ind. Eng. Chem Res.*, **44**, 8837–8851 (2005).
- [20] Mansfeldová V., Janda P., Tarábková H., Kaleta J.: Interface of two immiscible electrolytes as a potentiometric sensor for flow analysis, *Anal. Lett.*, **49**, 169–177 (2016).

**Charles University in Prague, Faculty of Science**  
**Department of analytical chemistry**

Ph.D. study program:

Summary of the Ph.D. Thesis



Time-resolved potentiometry on liquid-liquid interface

**Mgr. Věra Mansfeldová**

Supervisor: RNDr. Karel Nesměrák, Ph. D.  
Supervisor-consultant: Ing. Pavel Janda, CSc.

Prague, 2016

---

The thesis summarizes the results obtained in the years 2008-2016 during my Ph.D. studies at the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague Hlavova 2030, 128 43, Prague 2 and in the J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry AS CR, v. v. i..

The work was financially supported by the Czech Ministry of Education Youth and Sports (long-term project MSM0021620857) and by the project SVV 260317 of Charles University in Prague.

Supervisor: RNDr. Karel Nesměrák, Ph. D.  
Department of Analytical Chemistry  
Faculty of Science, Charles University in Prague

Supervisor-consultant: Ing. Pavel Janda, CSc.  
Department of electrochemical materials  
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry AS CR, v. v. i.

---

## Table of Contents

<b>CURRICULUM VITAE .....</b>	<b>4</b>
<b>LIST OF PUBLICATIONS .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>6</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>8</b>
<b>2. AIMS OF THE WORK .....</b>	<b>10</b>
<b>3. METHODS .....</b>	<b>10</b>
<b>4. RESULTS AND DISCUSSION .....</b>	<b>11</b>
4.1. CHARACTERIZATION OF PHTHALOCYANINES.....	11
4.2. CELL FOR DUALITIES POTENTIOMETRY.....	12
4.2.1. PARAMETERS OF NONAQUEOUS PHASE.....	13
4.2.2. PARAMETERS OF AQUEOUS PHASE.....	14
4.3. APPLICATION OF TIME-RESOLVED POTENTIOMETRY.....	16
4.3.1. STUDY OF PROCESSES AT THE LIQUID/LIQUID INTERFACE.....	16
4.3.2. QUALITATIVE ANALYSIS .....	17
<b>5. CONCLUSION .....</b>	<b>19</b>
<b>6. REFERENCES.....</b>	<b>20</b>

---

## CURRICULUM VITAE

### Personal information

---

Name and surname Věra Mansfeldová (Hudská)  
Place of birth Most  
Contact [vera.mansfeldova@jh-inst.cas.cz](mailto:vera.mansfeldova@jh-inst.cas.cz)

### Education

---

2008-present Doctoral studium of analytical chemistry,  
Department of Analytical Chemistry at Faculty of Science,  
Charles University in Prague  
supervisor: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.  
supervisor-consultant: Ing.Pavel Janda, CSc.

2006-2008 Master studium of Clinical and Toxicological Analysis,  
Department of Analytical Chemistry at Faculty of Science,  
Charles University in Prague  
supervisor: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

2003-2006 Bachelor studium of Clinical and Toxicological Analysis,  
Department of Analytical Chemistry at Faculty of Science,  
Charles University in Prague  
supervisor: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

### Work experiences

---

2008-present Department of electrochemical materials,  
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry AS CR, v. v. i.

2012-2013 European project ORION (Ordered Inorganic-Organic Hybrids using Ionic  
Liquids for Emerging Applications) - FP7/2007 - 2013

---

### Others

---

Language English (FCE)  
2006-2008 Specialization study at the Industrial Property Training Institute



---

## LIST OF PUBLICATIONS

### *Selected publications*

1. Mansfeldová V., Janda P., Tarábková H.: Time-resolved potentiometry on dual interface of two immiscible electrolyte solutions (ITIES): Step towards qualitative potentiometric analysis, *Electrochim. Acta*, **182**, 1053–1059 (2015). DOI: 10.1016/j.electacta.2015.10.013
2. Mansfeldová V., Janda P., Tarábková H., Kaleta J.: Interface of two immiscible electrolytes as a potentiometric sensor for flow analysis, *Anal. Lett.*, **49**, 169–177 (2016). DOI: 10.1080/00032719.2015.1010651
3. Mansfeldová V., Klusáčková M., Tarábková H., Janda P., Nesměrác K.: Versatile cell for in-situ spectroelectrochemical and ex-situ nanomorphological characterization of both water soluble and insoluble phthalocyanine compounds, *Monatsh. Chem.*, (2016). Přijato. DOI: 10.1007/s00706-016-1743-5

### *Other publications:*

1. Nesměrác K., Doležal R., Hudská V., Bártl J., Štícha M., Waisser K.: Quantitative structure-electrochemistry relationship of 1-phenyl-5-benzyl-sulfanyltetrazoles and their electrooxidation as a metabolic model, *Electroanalysis*, **22**, 2117–2122 (2010). DOI: 10.1002/elan.201000092
2. Danhel A., Mansfeldova V., Janda P., Vyskocil V., Berek J.: Crystalline silver amalgam – A novel electrode material, *Analyst*, **136**, 3656–3662 (2011). DOI: 10.1039/c1an15342k
3. Zemanova E., Klouda K., Buřičová H., Chvojka J., Košťáková E., Mansfeldová V., Mikeš P., Weisheitelová M.: Composite nanofibers: Polymer-wood dust (green composites), *J. Materials and Engineering A*, **3**(10), 659–666 (2013).
4. Mansfeldova V., Laskova B., Krysova H., Zukalova M., Kavan L.: Synthesis of nanostructured TiO<sub>2</sub>(anatase) and TiO<sub>2</sub>(B) in ionic liquids, *Catalysis Today*, **230**, 85–90 (2014). DOI:10.1016/j.cattod.2014.01.007
5. Setvín M., Daniel B., Mansfeldova V., Scheiber P., Fidler M., Schmid M., Diebold U.: Surface preparation of TiO<sub>2</sub> anatase (101): Pitfalls and how to avoid them, *Surface Science*, **626**, 61–67 (2014). DOI: 10.1016/j.susc.2014.04.001
6. Deylova D., Vyskocil V., Economou A., Mansfeldova V., Berek J.: A new type of large surface bismuth film electrode on a silver solid amalgam substrate and its application for the voltammetric determination of 5-nitrobenzimidazole, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 4653–4664. (2014).

---

## ABSTRACT

The aim of this work is to explore the method of temporal resolution in potentiometry as a new prospective electrochemical analytical technique. In connection with interface of two immiscible electrolyte solutions (ITIES) it may find utilization in analytical chemistry. This technique up to my knowledge has not been published yet. Potential response of analyte on liquid/liquid interface includes both distribution processes, their temporal resolution and redox processes, which specificity can be modified by changing the composition of individual phases. Unlike „classic“ potentiometric techniques, limited just to potential determination, this method, which I have given the working name „time resolved potentiometry at liquid-liquid interface“ utilizes time development of potential response, which was found to be an analyte-specific function. The time resolved potentiometry presented in this work includes time course of potential response to analytical parameters specific for particular analyte. It brings series of data characterizing the analyte in given environment in a similar manner as spectra and may allow creating analyte-specific data package – fingerprint. Combination with ITIES allows, unlike potentiometry on solid electrode, easy modification of liquid phase by simple dissolving mediator, which can be either redox compound, catalytically active species or ion transfer compound. Besides, the liquid phase allows, compared to solid electrodes, easy regeneration by the solution replacement. This arrangement represents biomimetic model addressing the issue of potential response on liquid membrane, which is scarce in the literature.

For stationary nonaqueous phase redox mediators based on phthalocyanines, insoluble in water phase, were utilized, to avoid their bleeding to mobile aqueous phase. Further it contains the phase transfer agent  $TBA^+X^-$ , which mediate the transfer between aqueous and nonaqueous phase. Other experimentally variable components are composition of electrolyte and analyte. Sulphide compounds served as model analytes with numerous reaction pathways.

The first part of thesis is focused on characterization of newly synthesized phthalocyanines by UV/Vis spectroscopy, cyclic voltammetry at liquid phase modified solid electrode. The second part illustrates on model analyte which parameters affect the response of time resolved potentiometry. Conclusively, applicability of the technique is demonstrated and the construction functional model of sensor is presented.

---

## LIST OF ABBREVIATIONS

$a_{i,C^+,A^-}$	activity of ion, cation, anion
$A^+$	anion
$C^+$	cation
CoTNPc	cobalt tetraneopentoxy phthalocyanine
<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -dichlorbenzene; 1,2-dichlorbenzene
1,2-DCE	1,2-dichlorethane
$E_{ref,cela \ vMOB, \ vSTAT}$	potential of reference electrode, measured in mobile aqueous and stationary aqueous phase
$F$	Faraday constant, 96 485 C·mol <sup>-1</sup>
HOPG	Highly Orientated Pyrolytic Graphite
ISE	ion selective electrode
ITIES	Interface between two immiscible electrolyte solutions
MePc	metal phthalocyanine
NB	nitrobenzene
NiTNPc	nickel tetraneopentoxy phthalocyanine
O, o	organic phase, nonaqueous phase
$P$	partition koeficient
Pc	phthalocyanine
PVDF	polyvinylidene difluorid
$R$	molar gas constant, 8,314 J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
RE	reference elektrode
SCE	satrated calomel electrode
$t$	time
$T$	thermodynamic temperature
TBA <sup>+</sup>	tetrabutylamonnium cation
TBAClO <sub>4</sub>	tetrabutylamonnium perchlorate
TBAPF <sub>6</sub>	tetrabutylamonnium hexafluorophosphate
W, w	water, aqueous phase
$W_{STAT, MOB}$	mobile aqueous and stationary aqueous phase
$\phi$	potential

---

## 1. INTRODUCTION

The interface of two immiscible electrolyte solutions (ITIES) is formed between aqueous and nonaqueous phase, each containing an electrolyte. The fundamental concepts of the ITIES have been developed during the past decades [1, 2, 3]. The interface of ITIES is used as biomimetic system simulating behavior of biological membrane [4]. A relationship between potential oscillation and pharmacological activity was explored in an attempt to provide clarification of quantitative structure-activity relationship (QSAR) in screening compounds for pharmaceutical activity [5], biochemical processes on the membrane [6] and even food quality control [7]. Furthermore, ITIES finds a broad range of applications including preparation of metal clusters [8, 9, 10], photocatalysis [11, 12] or separation of chiral compounds [13].

For nonaqueous phase are used organic solvents with low miscibility with water, e. g. nitrobenzene, 1,2-dichloroethane, hexadecane and other. The selected solvent affects not only the width of the interface [14] but also junction potential [15] and distribution of compounds at the interface [16]. In this work the potential at dual junction of two immiscible electrolyte solutions was studied. The potential of dual interface  $W_{\text{MOB}}/O\text{-DCB}/W_{\text{STAT}}$ , where  $W_{\text{MOB}}$  and  $W_{\text{STAT}}$  stand for mobile and stationary water phase, respectively, is monitored by the pair of the reference electrodes (SCE) immersed in both aqueous phases.

In case of identical composition of aqueous phases and with identical reference electrodes, the resulting Galvani potential difference between both interfaces is

$$\Delta_o^w \phi - \Delta_w^o \phi = 0, \quad (1.1)$$

Where  $\Delta_o^w \phi$ ,  $\Delta_w^o \phi$  are distribution potentials for particular ion and interface, respectively

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{C^+}^o + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{C^+}^o}{a_{C^+}^w} \right) \text{ for cation } C^+ \quad (1.2)$$

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{A^-}^o - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{A^-}^o}{a_{A^-}^w} \right) \text{ for anion } A^- \quad (1.3)$$

---

In general case the cell potential becomes

$$\Delta E_{cell} = E_{wMOB} - E_{wSTAT} \quad (1.4)$$

For potentiometric experiments the aqueous mobile phase serves as transport medium carrying analyte sample from dosing valve to ITIES, while the composition of stationary aqueous phase is kept constant during experiment serving as a reference phase. In flow, the time for establishing the analyte equilibrium on the interface is determined by the time needed for analyte sample to pass by interface. The concentration (activity) of common ion present in both phases, i. e. its partitioning (P) determines the Galvani interfacial potential difference across the interface. The partitioning of ionized analyte depends also on partitioning of the counter ion. In this work the analyte partition is assisted by phase transfer agent TBAPF<sub>6</sub> or TBAClO<sub>4</sub>, which dissociate



Interfacial potential difference is affected both physically and chemically.

(i) Physical influences:

1. Solvation of molecule and size of solvation shell
2. Influence of structure of complicated molecules
3. Electrostatic interactions [17]
4. Partition/distribution between two immiscible solutions

(i) Chemical influences:

1. Chemical reaction of analyte with individual components of system, e. g. reaction with mediator
2. Concentration of analyte and individual components of system [18]
3. Dissociation equilibrium of analyte (influence of pH) [19]

---

## 2. AIMS OF THE WORK

The aim of this thesis is exploration of time development of potential response of sensor based on the liquid-liquid interface and its possible application in analytical chemistry. The first part of this thesis is to design a cell enabling stationary or flow arrangement, repetitive measurement and easy modification of experiment parameters such as composition and volume nonaqueous and aqueous phase. The second part discusses parameters which influence the transient potential response of ITIES based sensor. The final part of this thesis presents practical applications of time-resolved potentiometry and the construction of a sensor cell for routine measurement.

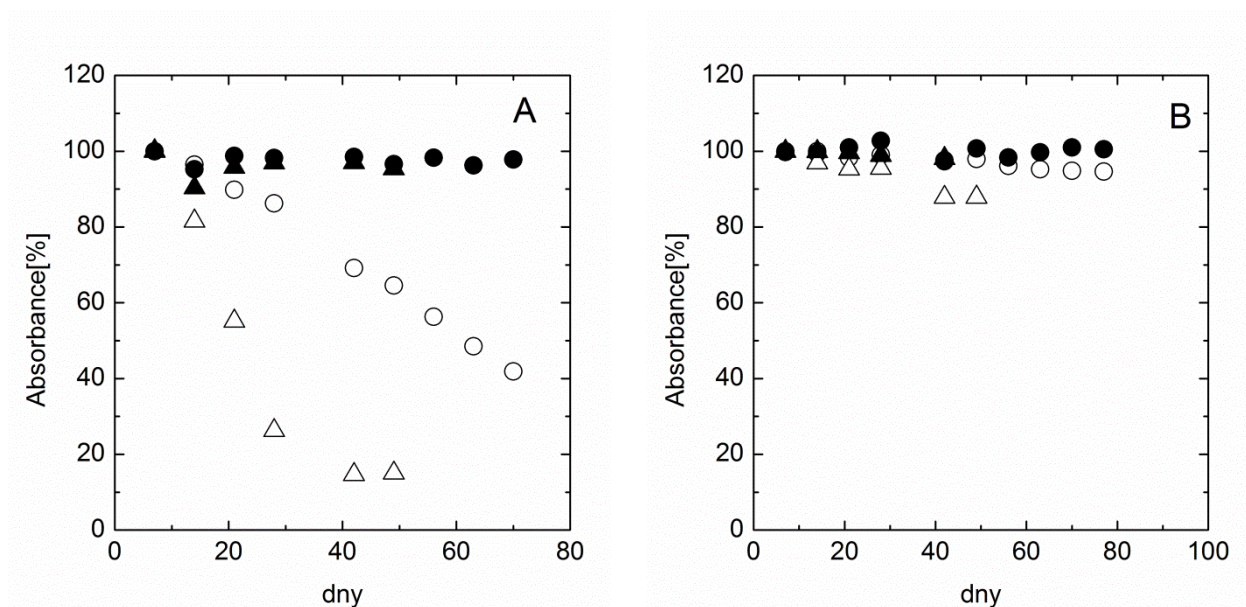
## 3. METHODS

The dual ITIES was formed by water/1,2-dichlorobenzene or nitrobenzene/water interfaces with one aqueous phase utilized as a mobile and second aqueous phase as a stationary. The nonaqueous (*o*-DCB or NB) phase contained dissolved phthalocyanine redox mediator (CoTNPc or NiTNPc) with tetrabutylammonium cation (TBAClO<sub>4</sub> or TBAPF<sub>6</sub>) acting as phase transfer agent. Prior to interfacing with *o*-DCB phase, both stationary and mobile aqueous phases were pre-saturated by TBA<sup>+</sup>X<sup>-</sup> electrolyte. The saturation allows keeping TBA<sup>+</sup> concentration in both aqueous phases equal and constant preventing its bleeding out from *o*-DCB to aqueous (mobile) phase. Solution in nonaqueous phase was alternatively completed with 5×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> CoTNPc or NiTNPc as a redox mediator. Two identical reference electrodes (SCE) were immersed in stationary and mobile aqueous phase, respectively, for measuring interphase potential difference. The phthalocyanine was chosen due to variability of its derivatives with different physico-chemical and redox properties. Inorganic compounds with relatively straightforward dissociation and adsorption behavior (KCl, NaCl, HCl, KOH) are employed to elucidate the potentiometric transient response of liquid-liquid interface to phase transfer processes. Sulphides (Na<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S) and cystein with more complicated acid-base equilibria are utilized as models for combined charge- (redox) and phase-transfer processes where phthalocyanine and oxygen act as redox mediators.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1. Characterization of phthalocyanines

The photochemical long-term stability of redox mediator (CoTNPc and NiTNPc) in presence of nonaqueous electrolyte TBAClO<sub>4</sub> was tested by UV/Vis spectroscopy. While NiTNPc is photochemically stable (Fig. 4.1B), the detection phase with redox mediator CoTNPc should be protected against exposure to light (Fig. 4.1A).



**Fig. 4.1:** Comparison of stabilities CoTNPc (A) and NiTNPc (B) solutions in *o*-DCB.

Solutions:

○ – 5 × 10<sup>-6</sup> M Pc in *o*-DCB on light

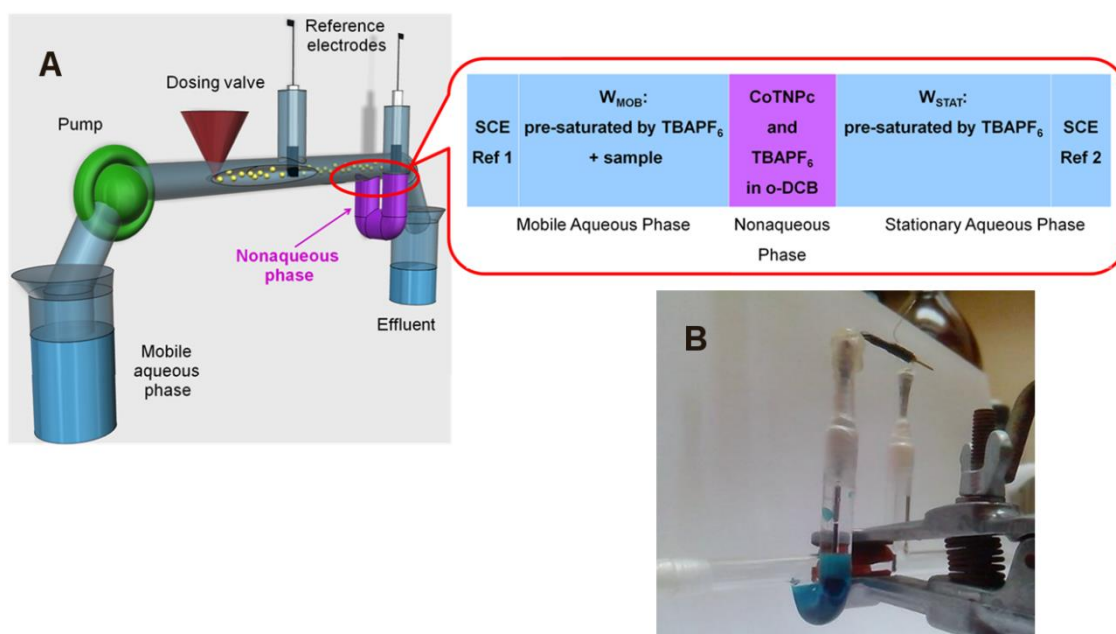
● – 5 × 10<sup>-6</sup> M Pc in *o*-DCB in dark

△ – 5 × 10<sup>-6</sup> M with 0.05 M TBAClO<sub>4</sub> in *o*-DCB on light

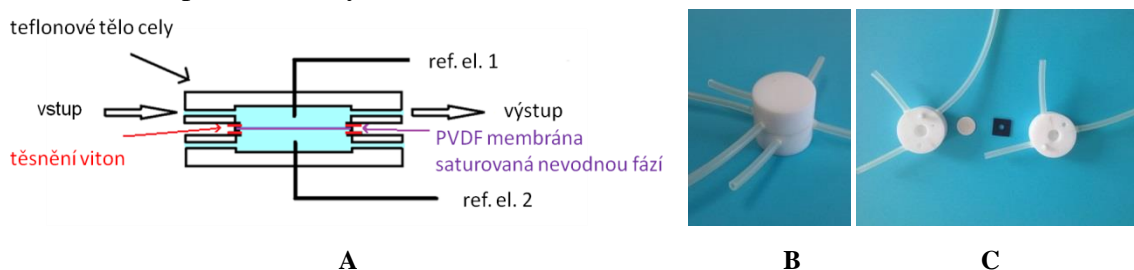
▲ – 5 × 10<sup>-6</sup> M with 0.05 M TBAClO<sub>4</sub> in *o*-DCB in dark

## 4.2. Cell for dual ITIES potentiometry

The dual ITIES was tested in free-standing (Fig. 4.2) [20] nanoporous membrane (Fig. 4.3). Although, the membrane-supported ITIES arrangement needs lower volume of nonaqueous phase, lower potential response of membrane compared to bulk arrangement was observed. The dual interface may be bypassed by aqueous conductive paths on sidewalls of the cell or through the membrane pores, further decreasing its response by interface discharging. The interface bypass appears to be more significant in case of thin-layer membrane-supported ITIES than in case of bulk arrangement, with substantially larger interfacial distances. Further studies will be dedicated to increase higher potential response and to address the multisensor array concept.



**Fig. 4.2:** Scheme of the laboratory version of the bulk cell for flow analysis utilizing dual ITIES potentiometry (A) and its real version (B).



**Fig. 4.3:** Scheme of the cell for flow potentiometric analysis on dual ITIES potentiometry supported by polyvinylidene fluoride membrane with mediator (A). Sensor real version (B) and its individual parts (C).

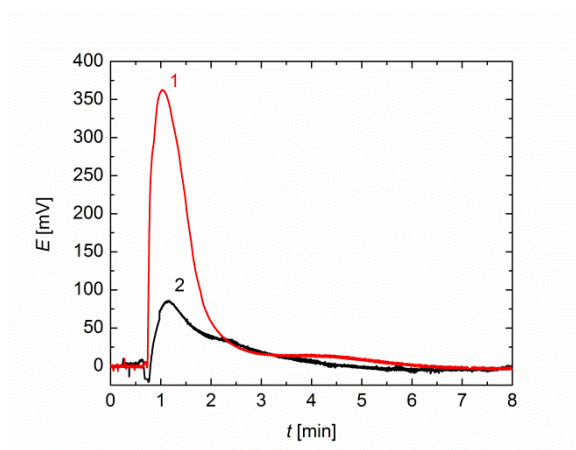


### 4.2.1. Parameters of nonaqueous phase

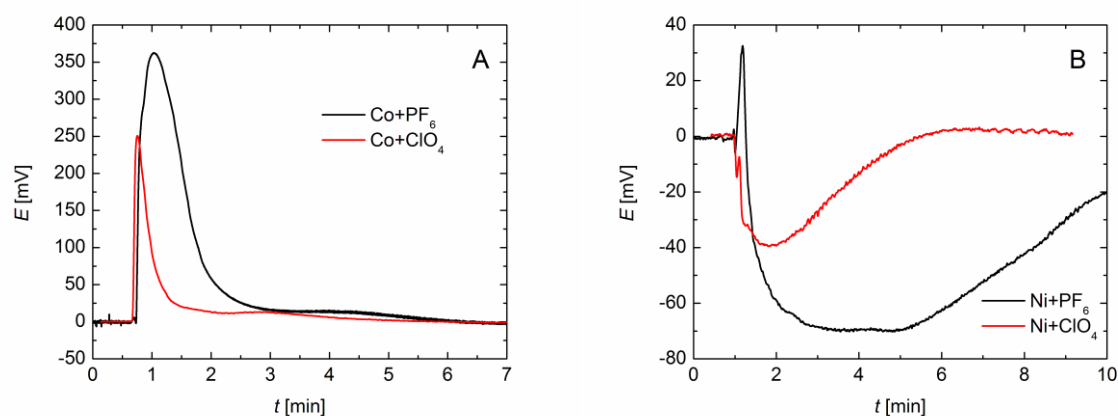
We compare two types of organic solvent for nonaqueous phase, NB and *o*-DCB. *o*-DCB seems to be more suitable for detection of sodium sulphide and NB for cysteine hydrochloride. The nonaqueous phase contains phthalocyanines as mediator increasing potential response of sensor for injection of Na<sub>2</sub>S (eq. 4.1, Fig. 4.4) and facilitating regeneration of sensor by oxygen (eq. 4.2.). The sensing mechanism utilized ambient oxygen for regeneration of the redox mediator; the sensor thus operates under air conditions where oxygen serves to partially establish the equilibrium interface potential.



The highest potentiometric response for injection of sodium sulphide was found for combination CoTNPC and TBAPF<sub>6</sub> in nonaqueous phase (Fig. 4.5A). The highest potentiometric response for injection of cysteine hydrochloride was found for combination NiTNPC and TBAPF<sub>6</sub> in nonaqueous phase (Fig. 4.5B). The optimal concentration of redox mediator was  $5 \times 10^{-4}$  M.



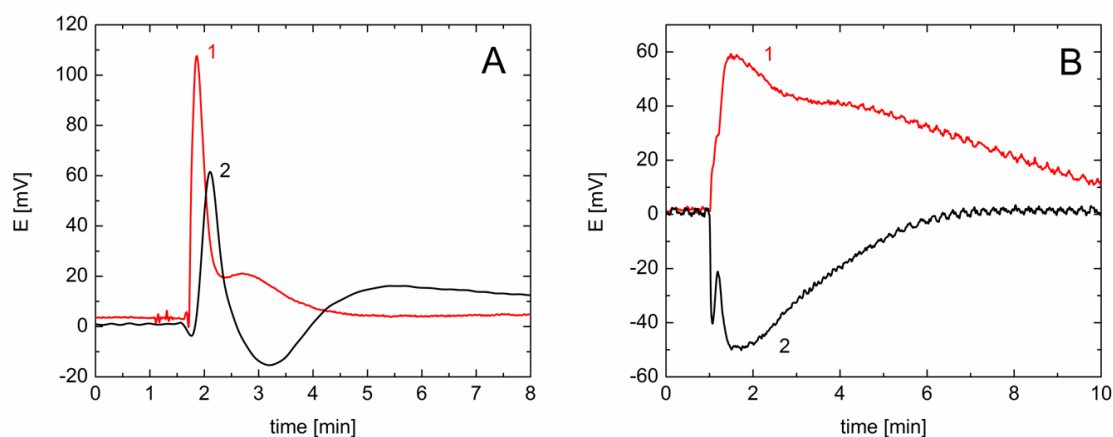
**Fig. 4.4:** Potential transient response to injection of aqueous solution of Na<sub>2</sub>S into mobile phase of dual ITIES in presence (curve 1) and in absence (curve 2) of  $5 \times 10^{-4}$  M CoTNPC in *o*-DCB phase. Both aqueous phases were saturated by TBAPF<sub>6</sub>. *o*-DCB phase contained 0.5 M TBAPF<sub>6</sub>. Mobile phase flow rate  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , potential was measured on SCE reference electrodes placed in both aqueous phases.



**Fig. 4.5:** Comparison of potential response at dual ITIES to injection of 0.1 M Na<sub>2</sub>S (A) and 0.1 M cysteine hydrochloride (B). Composition of sensor was  $5 \times 10^{-4}$  M CoTNPc or NiTNPc with 0.5 M TBAPF<sub>6</sub> or TBAClO<sub>4</sub> in *o*-DCB. Both aqueous phases were saturated by TBAPF<sub>6</sub> or TBAClO<sub>4</sub>. Mobile phase flow rate 3 mL min<sup>-1</sup>, potential was measured on SCE reference electrodes placed in both aqueous phases.

#### 4.2.2. Parameters of aqueous phase

Different ionic composition of analyte cause changes in potential transient envelope. Ion composition of the sample is determined by its acid-base equilibrium at particular pH. Accordingly, comparison of potential transient responses to injection of aqueous Na<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub>S solution respectively, brings distinct differences (Fig. 4.6A).



**Figure 4.6:** Comparison of potential transients on dual ITIES as a response to injection of aqueous  $10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$  (curve 1) and  $\text{H}_2\text{S}$  (saturated at  $20^\circ\text{C}$ ,  $\sim 0.1$  mol/L) (curve 2) (A); injection aqueous 1M KOH (curve 1) and 1M HCl (curve 2) (B). Nonaqueous *o*-DCB phase composition:  $5 \times 10^{-4}$  M CoTNPC + 0.5 M TBAPF<sub>6</sub>. Aqueous phase composition: In case of (A) both aqueous stationary and mobile phases are saturated by TBAPF<sub>6</sub>. In case of (B) both the stationary and mobile phase is saturated by TBAPF<sub>6</sub> and contains additional 0.01 M KCl to suppress  $\text{Cl}^-$  and  $\text{K}^+$  influence, respectively. Mobile phase flow rate is  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . Potential difference was measured between SCE reference electrodes placed in both aqueous phases.

The most remarkable pattern on potential curve is the drop on peak shoulder (Fig. 4.6A, curve 2) upon injection of aqueous  $\text{H}_2\text{S}$  solution; it appears to be characteristic for protonated compounds/acid (Fig. 4.6 A, B curve 2).

Both  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  solutions have different hydrolysis pathways: While hydrolysis



leads to strongly alkaline solution, equilibria of aqueous  $\text{H}_2\text{S}$  solution are acidic



The above scenario is confirmed by potential transient response to injection of aqueous HCl and KOH solution respectively, while both stationary and mobile phase contained

---

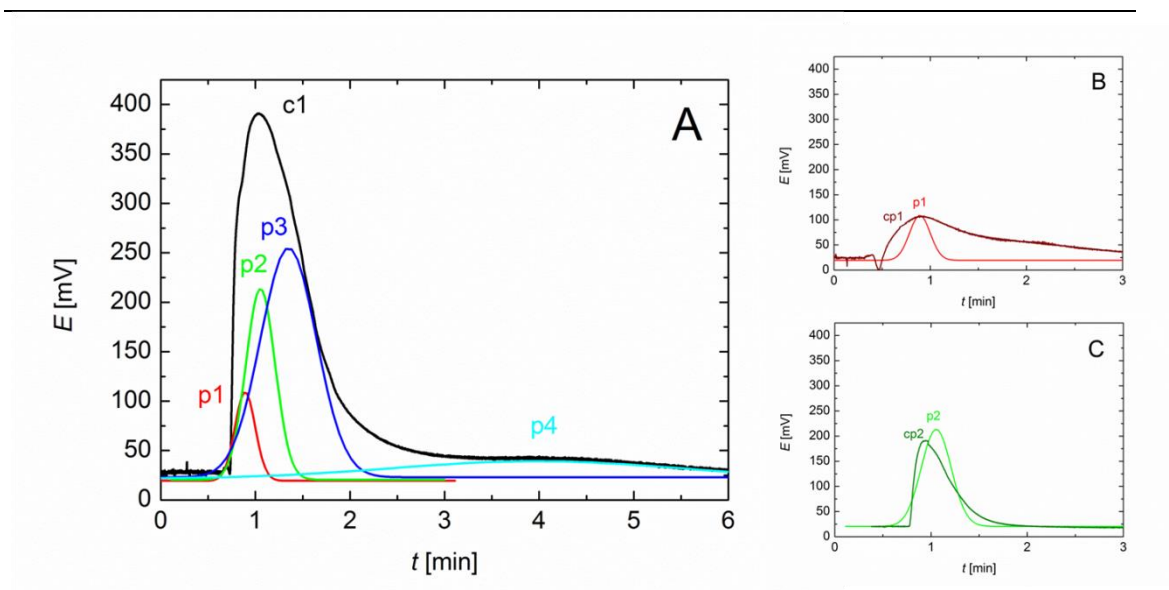
equal concentration of KCl to suppress response of  $K^+$  and  $Cl^-$  ions (Fig. 4.6B). Thus, composition of both interfaces differed in single ion  $H^+(H_3O^+)$  and  $OH^-$  respectively, which determined the overall cell potential difference. Accordingly, injections of aqueous KOH and HCl yielded potential response similar to injection of  $Na_2S$  and  $H_2S$  solution, respectively. Negative potential shift is characteristic for acid compounds as HCl and  $H_2S$ . This shift was not visible for alkalic (KOH,  $Na_2S$ ) and neutral compound.

### 4.3. Application of time-resolved potentiometry

#### 4.3.1. Study of processes at the liquid/liquid interface

Potential transient response to different ionic composition of analytes ( $Na_2S$  and  $H_2S$ ) was already discussed in the paragraph 4.2.2 in relation to acid-base behavior and chemical reaction.

The above behavior raises question on distinguishing between different analyte components and their proportions influencing the envelope of transient potential. Figure 4.7 illustrates deconvolution of individual components of potential response for  $Na_2S$ , where peak 1 can be assigned in agreement with curve 2 in Figure 4.4 to partition/distribution equilibria at the interface W/ *o*-DCB (Fig.4.7B). Deconvoluted peak 2 fits well to potential response obtained if aqueous phases are buffered with sodium phosphate (Fig. 4.7C), which eliminates influence of pH and  $Na^+$ . Therefore we can assume that peak 3 reflects acid-base equilibria (see reaction (4.3)), while peak 4 appearing at the high sulphide concentration (black curve in fig. 4.7 A) can be considered as response to sulphide oxidation products.

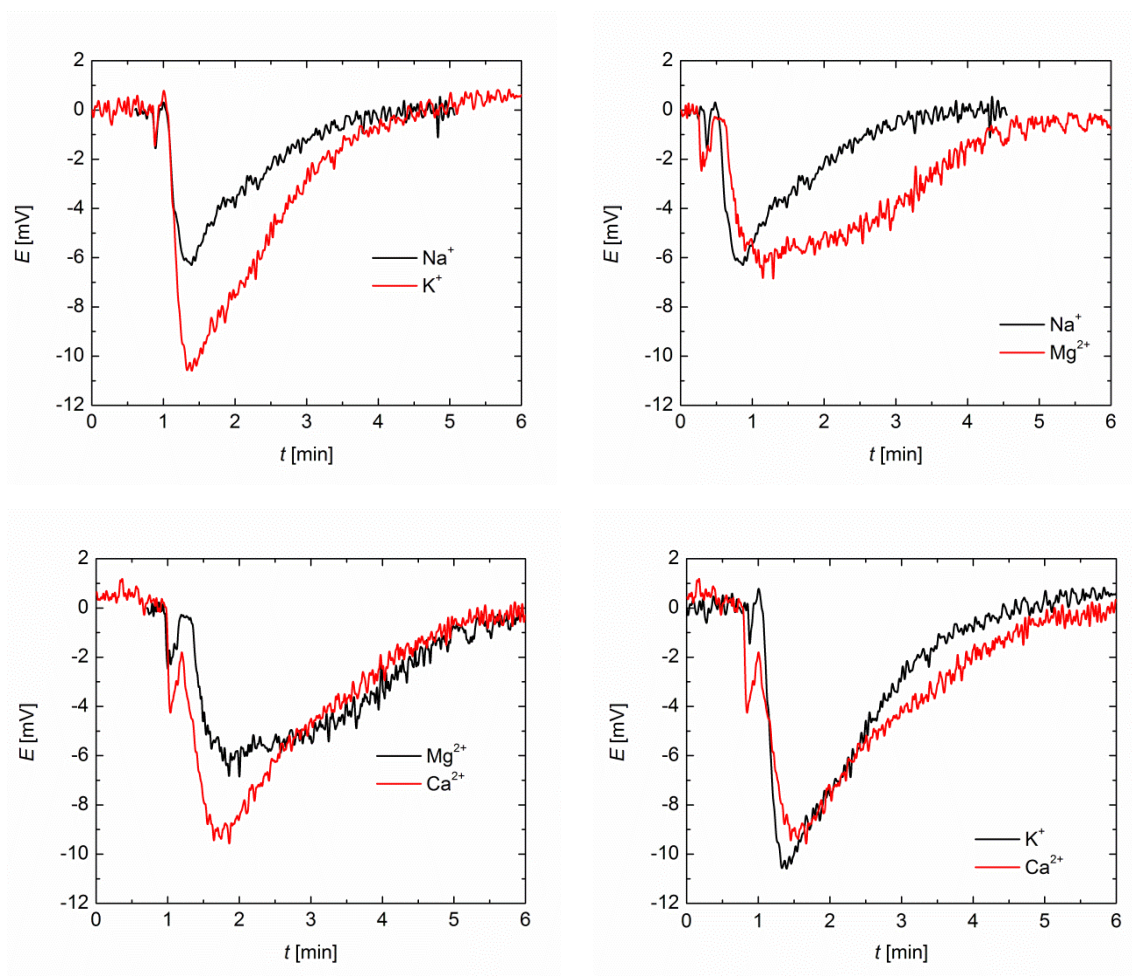


**Figure 4.7:** Deconvolution of envelope of potential transient response to aqueous  $10^{-1}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$  injection. Complete transient potential response (A, curve c1), in absence of CoTNPC in *o*-DCB phase (B, curve cp1), in phosphate buffer (pH 7) (C, curve cp2) and deconvoluted peaks (p1, p2, p3, p4). Nonaqueous phase composition:  $5 \times 10^{-4}$  M CoTNPC and 0.5 M  $\text{TBAPF}_6$  in *o*-DCB. Aqueous stationary and mobile phase are saturated by  $\text{TBAPF}_6$  (A). Nonaqueous phase composition: 0.5 M  $\text{TBAPF}_6$  in *o*-DCB. Aqueous stationary and mobile phase are saturated by  $\text{TBAPF}_6$  (B). Nonaqueous phase composition:  $5 \times 10^{-4}$  M CoTNPC and 0.5 M  $\text{TBAPF}_6$  in *o*-DCB. Aqueous stationary and mobile phase contain Sorensen's phosphate buffer prepared from 0.06 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  and 0.06 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and saturated by  $\text{TBAPF}_6$  (C). Mobile phase flow rate was  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . Potential was measured on SCE-SCE reference electrodes placed in both aqueous phases.

### 4.3.2. Qualitative analysis

The time-resolved potentiometry on dual interface of two immiscible electrolyte solutions (dual ITIES) combines redox- and phase transfer-driven potential response into a single protocol, which gains a compound-specific 'finger-print' character: The potential transient envelope was found to show pattern specific to molecules/ions appearing at the interface. The transient potential response was found to correlate specifically with particular composition of sample brought by mobile phase flow and allowing recognition of redox

compounds, pH and different ions without a need of specific ion selective electrode. Comparison of potential response to a nalytes differing in single ion was used to distinguish individual cations (Fig. 4.8).



**Fig. 4.8:** Comparison of potential transients on dual ITIES as a response to injection of 100  $\mu\text{L}$  aqueous 0.01 M  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ . Nonaqueous *o*-DCB phase composition:  $5 \times 10^{-4}$  M CoTNPc + 0.5 M TBAClO<sub>4</sub>. Aqueous phase composition: In case of both the stationary and mobile phase are saturated by TBAClO<sub>4</sub> to suppress ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> influence. Mobile phase flow rate is 3 mL min<sup>-1</sup>. Potential difference was measured between SCE reference electrodes placed in both aqueous phases.

---

## 5. CONCLUSION

The method of time resolved potentiometry utilizing dual ITIES arrangement was examined as a prospective tool for potentiometric analysis. The dual ITIES was formed by a water/ortho-dichlorobenzene/water interface supported by free-standing nanoporous membrane. One aqueous phase served as the mobile and second aqueous phase as the stationary phase.

The parameters of nonaqueous (solution, electrolyte and mediator) and aqueous phase (flow rate, pH and electrolyte) affecting the response of time resolved potentiometry were discussed.

The cell potential difference acquired between aqueous stationary (reference) and mobile (indicator) phase separated by nonaqueous o-DCB phase is driven by equilibria developed on both o-DCB/aqueous phase interfaces, based on phase transfer, ion distribution/partition and mediator chemical reaction. Compensation effect of mirror arrangement of both stationary and mobile aqueous phase allows selection of particular ion and evaluating specific pattern of its potential transient, which increases specificity and selectivity compared to “classic” retrieval of potentiometric data. Duration and distribution of transient pattern can be assigned to interfacial processes differing by kinetics and control mechanism. This potentiometric system shows biomimetic features and can be used as a model of biological membrane which selectivity can be simply modified just by varying composition of liquid phase.

The time-resolved potentiometry on interface of two immiscible electrolyte solutions (ITIES) combines redox- and interphase transfer-driven potential response into a single protocol, which gains compound-specific character. The potential transient envelope was found to show pattern with high specificity to molecules/ions appearing at the interface and thus can be used for qualitative analysis of multicomponent analyte.

The results obtained in this work allow us to extend our future study towards more complicated molecules with pharmaceutical and environmental significance.

---

## 6. REFERENCES

- [1] Samec Z., Mareček V., Homolka D.: Double layers at liquid/liquid interfaces, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **77** (1984) 197–208.
- [2] Koryta J.: Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions –II. Progress since 1978\*, *Electrochim. Acta*, **29**, 445–452 (1984).
- [3] Girault H. H. J., Schiffrin D. J.: Electron transfer reactions at the interface between two immiscible electrolyte solutions. *J. Electroanal. Chem. Intefacial. Electrochem.*, **244**, 15–26 (1988).
- [4] Lu X., Hu L., Wang X.: Thin-layer cyclic voltammetric and scanning electrochemical microscopic study of antioxidant activity of ascorbic acid at liquid-liquid interface, *Electroanalysis*, **17**, 953–958 (2005).
- [5] Arai K., Fukuyama S., Kusu F., Takamura K.: Effects of biologically important substances on spontaneous electrical potential oscillation across a liquid membrane of a water | octanol | water systém. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **33** 159–163 (1994).
- [6] Spataru T., Spataru N., Bonciocat N., Luca C.: Potentiometric investigation of the effect of the pH on the ionic transfer of some amino acids at the interface between two immiscible electrolyte solutions, *Bioelectrochemistry* **62**, 67–71(2004).
- [7] Arai K., Kusu F., Takamura K.: Electrical oscillation across a water/octanol/water liquid membrane in the presence of two taste substances, *Anal. Chim. Acta*, **365**, 279–284 (1998).
- [8] Cheng Y., Schiffrin D. J.: Electrodeposition of metallic gold clusters at the water/1,2-dichloroethane interface, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 3865–3871 (1996).
- [9] Li F., Edwards M., Guo J. D., Unwin P. R.: Silver particle nucleation and growth at liquid/liquid interfaces: A scanning electrochemical microscopy approach, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3553–3565 (2009)
- [10] Aslan E., Hatay Patir I., Ersoz M.: Cu nanoparticles electrodeposited at liquid–liquid interfaces: A highly efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Chem. Eur. J.*, **21**, 4585–4589 (2015).
- [11] Fermín D. J., Duong H. D., Ding Z., Brevet P. F., Girault H. H.: Photoinduced electron transfer at liquid/liquid interfaces. Part III. Photoelectrochemical responses involving porphyrin ion pairs, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10203–10210 (1998).
- [12] Li F., Unwin P. R.: Scanning electrochemical microscopy (SECM) of photoinduced electron transfer kinetics at liquid/liquid interfaces, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 4031–4043 (2015).
- [13] Lopes P., Kataký R.: Chiral interactions of the drug propranolol and  $\alpha$ -acid-glycoprotein at a micro liquid-liquid interface, *Anal. Chem.*, **84**, 2299–2304 (2012).
- [14] Vanýsek P., Ramírez L. B.: Interface between two immiscible liquid electrolytes: A review, *J. Chil. Chem. Soc.*, **2**, 1455–1463(2008).
- [15] Koczorowski Z., Zagórska I., Kalinska A.: Differences between surface potentials of water and some organic solvents, *Electrochim. Acta*, **34**, 1857–1862 (1989).
- [16] Samec Z., Mareček V., Colombini M. P.: Standard Gibbs energies of transfer of alkali metal cations from water to 1,2-dichloroethane, *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 147–154 (1988).
- [17] Bockris J. O. M., Reddy A. K. N.: Modern electrochemistry 1. Ionics. Plenum press, New York (1998)
- [18] Janz G. J., Oliver B. G., Lakshminarayanan G. R., Mayer G. E.: Electrical conductance, diffusion, viscosity and density of sodium nitrate, sodium perchlorate and sodium thiocyanate in concentrated aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1285–1289 (1970).
- [19] Schunk A., Maurer G.: On the influence of some inorganic salts on the partitioning of citric acid between water and organic solutions of Tri-*n*-octylamine. Part II: Toluene as organic solvent, *Ind. Eng. Chem Res.*, **44**, 8837–8851 (2005).
- [20] Mansfeldová V., Janda P., Tarábková H., Kaleta J.: Interface of two immiscible electrolytes as a potentiometric sensor for flow analysis, *Anal. Lett.*, **49**, 169–177 (2016).



