Dr AGNIESZKA NOSAL – WIERCIŃSKA Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej Wydział Chemii Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3, 20 – 031 Lublin

Kinetyka i mechanizm elektroredukcji Bi(III) katalizowanej przez wybrane aminokwasy w roztworach o różnej aktywności wody

Załącznik 2A Autoreferat w języku polskim

Osiągnięciem naukowym zgłoszonym do postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl 15 artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

Lublin, 2014

Spis treści:

1. Dane personalne
2. Stopnie naukowe
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o
stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.
U. nr. 65, poz. 595 ze zmianami)
4a. Tytuł osiągnięcia naukowego
4b. Spis publikacji będących podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia
naukowego doktora habilitowanego4
5. Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich
ewentualnego wykorzystania
5.1. Wstęp i omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac
5.2. Omówienie osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego
wykorzystania
5.2.1.Pomiary adsorpcyjne
5.2.2. Kinetyka i mechanizm procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności
aminokwasów, w roztworach chloranów (VII) o różnej aktywności wody 14
5.3. Podsumowanie najważniejszych osiągnięć związanych z zaprezentowanym
cyklem publikacji
6. Inne osiągnięcia naukowo – badawcze
7. Spis pozostałych publikacji
7a. Przed doktoratem
7b. Po doktoracie
8. Literatura

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: AGNIESZKA NOSAL – WIERCIŃSKA

Miejsce zatrudnienia:

Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej Wydział Chemii Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3, 20 – 031 Lublin

Stanowisko: adiunkt

2. Stopnie naukowe

Czerwiec 1999r. magister chemii

Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej Wydział Chemii Zakład Chemii Ogólnej

Tytuł pracy magisterskiej: "*Kompleksy itru(III), lantanu(III), gadolinu(III) i lutetu(III) z kwasem trimetylooctowym*" Promotor: prof. dr hab. Wanda Brzyska

Maj 2006r. doktor nauk chemicznych

Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej Wydział Chemii Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Tytuł rozprawy doktorskiej: "Wpływ tiomocznika i jego pochodnych na mechanizm i kinetykę elektroredukcji jonów indu(III) w chloranach (VII)" Promotor: dr hab. Grażyna Dalmata

Rozprawa doktorska z wyróżnieniem

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

<u>01.10.1999 – 30.09.2006</u> Asystent, Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej Wydział Chemii Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

<u>01.10.2006 – do chwili obecnej</u> Adiunkt, Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej Wydział Chemii Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

4

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr. 65, poz. 595 ze zmianami)

4a. Tytuł osiągnięcia naukowego

"Kinetyka i mechanizm elektroredukcji Bi(III) katalizowanej przez wybrane aminokwasy w roztworach o różnej aktywności wody"

4b. Spis publikacji będących podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Prace uszeregowałam biorąc pod uwagę realizowany w nich cel naukowy i kierunek prowadzonych badań.

[H1] Nosal – Wiercińska A., Dalmata G.

,, Adsorption of N,N'-dimethylthiourea at a mercury/aqueous solution of NaClO₄ interface; dependence on the supporting electrolyte concentration" Electrochim. Acta 51, 6179 – 6185 (2006) IF = 2.955

[H2] Nosal – Wiercińska A., Dalmata G.

"The Adsorption of N-allylthiourea on the mercury electrode: dependence on the supporting electrolyte concentration" IF = 0.831

Croat. Chem. Acta 81, 4 - (2008)

[H3] Nosal-Wiercińska A., Grochowski M.

"Adsorption of thiourea and its methyl derivatives from chlorate (VII) with varied water activity"

Collect. Czech. Chem. Commun. 76, 265 - 275 (2011)	IF =1,283
--	-----------

[H4] Nosal – Wiercińska A., Dalmata

"Adsorption	of	methionine	at	mercury/	aqueous	solution	of	chlorate	(VII)	
interface; dependence on the supporting electrolyte concentration"										
Electroanaly	sis 22	2,2081-2080	6 (20)10)]	F = 2,721		

[H5] Nosal – Wiercińska A.

"Adsorption of cystine at mercury/ aqueous solution of chlorate (VII) interface in solutions of different water activity"

Cent. Eur. J. Chem. 10, 1290 – 1300 (2012) IF = 1,167

[H6] Nosal – Wiercińska A.

"The influence of water activity on double layer parameters on the interface mercury/chlorates (VII) in the presence of cysteine" Croat. Chem. Acta 86, 159 – 164 (2013) IF = 0,556

[H7] Nosal – Wiercińska A.

"The kinetics and mechanism of the electroreduction of Bi(III) ions from chlorates (VII) with varied water activity" Electrochim. Acta 55, 5917 – 5921 (2010)

IF = 3.642

[H8] Nosal – Wiercińska A.

"The catalytic influence of methionine on the electroreduction of Bi(III) ions in chlorates (VII) solutions with varied water activity"

J. Electroanal. Chem. 654, 66 – 71 (2011)

[H9] Nosal-Wiercińska A.

"The catalytic activity of cysteine and cystine on the electroreduction of Bi(III) ions" J. Electroanal. Chem. 662, 298 – 305 (2011) IF = 2.905

[H10] Nosal – Wiercińska A.

"Electrochemical and thermodynamic study of the electroreduction of Bi(III) ions in the presence of cystine in solutions of different water activity" J. Electroanal. Chem. 681, 103 – 108 (2012) IF = 2,672

[H11] Nosal – Wiercińska A.

"The role of active complexes in the multistep process of Bi(III) ion electroreduction in chlorate (VII) solutions with varied water activity in the presence of cystine" Electrochim. Acta 92, 397 – 403 (2013) IF = 4.086

[H12] Nosal – Wiercińska A.

"Influence of temperature on the reduction kinetics of Bi(III) ion in the presence of cystine in chlorate (VII) solutions of decreased water activity" Centr. Eur. J. Chem. 12, 213 – 219 (2014) IF = 1.329

[H13] Nosal – Wiercińska A.

"Intermolecular interactions in systems containing $Bi(III) - ClO_4 - H_2O$ – selected amino acids in the aspect of catalysis of Bi(III) electroreduction" Electroanalysis 26, 1013 – 1023 (2014) IF = 2,502

[H14] Nosal – Wiercińska A., Grochowski M., Skrzypek S., Guziejewski D. "Aplication of the catalytic properties of methionine to the determination of Bi(III) as well in the presence of Cu(II) ions at low by square wale voltammetry"

Desalination and Water treatment, 51, 1700 – 1704 (2013) IF = 0.987

[H15] Nosal - Wiercinska A., Grochowski M., Tyszczuk - Rotko K., Skrzypek S., Guziejewski D.

"Selective, simple and economical method for the voltammetric determination of Bi(III) in the presence cystine in non - complexing solution" E3S Web of Conferences Vol.1, 09008 (2013)

Sumaryczny impact factor jednotematycznego cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports wynosi:

30,541

IF = 2,905

Łączna liczba punktów jednotematycznego cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej (według M N i Sz W, 19.05.2014):

385

5. Omówienie celu naukowego w/w wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

5.1. Wstęp i omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac.

Elektroredukcja jonów metali w wodnych roztworach jest w znacznym stopniu uzależniona nie tylko od rodzaju i stężenia elektrolitu podstawowego, ale także od obecności śladowych ilości substancji organicznych. Substancje organiczne mogą hamować, przyspieszać proces elektrodowy lub też nie wpływać na jego przebieg.

Inhibicja procesów elektroredukcji przez substancje organiczne została opisana w wielu pracach [1 – 3]. Wykazano, że adsorpcja substancji organicznych na elektrodzie blokuje powierzchnię elektrody, zmieniając ładunek powierzchniowy oraz potencjał zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza. Ma to wpływ na mechanizm i kinetykę reakcji elektrodowej, szczególnie w obszarze wysokich pokryć powierzchni elektrody adsorbatem [4, 5].

Pierwsze prace dotyczące katalitycznego działania substancji organicznych dotyczyły:

- obniżenia granicy wykrywalności jonów Cd(III), Cu(II), Ni (III) przez urotropinę [6],

 wzrostu prądu pików Pb(II), Sn(II), Tl(I), Bi(III) i In(III) w obecności błękitu metylowego i błękitu tymolowego [7],

- katalitycznego wpływu jonów toluenowo – p – sulfonowych na elektroredukcję jonów
Cr(III) oraz 1,10 – fenantroliny i kwasu chinaldynowego na elektroredukcję jonów Eu(III)
[8, 9].

Systematyczne badania katalitycznego działania substancji organicznych na wybrane procesy elektrodowe prowadzone przez Sykuta i współpracowników [10] doprowadziły do

sformułowania w 1978 roku reguły "cap – pair", określającej warunki jakie musi spełniać układ depolaryzator – elektrolit podstawowy – substancja organiczna, aby procesy elektrodowe mogły być przyspieszane przez substancje organiczne. Stwierdzono, że istotną rolę w przyspieszaniu procesu elektrodowego odgrywa zdolność substancji organicznej – ulegającej adsorpcji na elektrodzie – do tworzenia w warstwie przyelektrodowej kompleksów z depolaryzatorem oraz usytuowanie potencjału redukcji depolaryzatora w obszarze labilnej równowagi adsorpcyjnej substancji organicznej [10]. Badania dotyczące tego zagadnienia pozwoliły na wyjaśnienie mechanizmu katalitycznego działania substancji organicznych na elektroredukcję jonów Zn(II) [11 – 15]. Mechanizm ten jest złożony [15] i zawiera etapy przejścia elektronów oraz etapy chemiczne. Według Dalmaty [15] przyspieszanie przejścia pierwszego elektronu jest związane z tworzeniem kompleksu aktywnego z udziałem substancji katalizującej. Przyspieszające działanie różnych substancji organicznych, także surfaktantów, w odniesieniu do jonów Zn(II) wykazano w pracach [16 – 18]. Określono tam również mechanizm opisujący depolaryzację jonu Zn(II).

Badania elektroredukcji jonów Eu(III) [19], In(III) [A3, B1, B4] i Bi(III) [20] dowiodły, że substancje przyspieszające ułatwiają wymianę elektronów poprzez tworzenie na powierzchni elektrody kompleksu aktywnego z depolaryzatorem. Tworzenie tego kompleksu może odbywać się w warstwie adsorpcyjnej dla In(III) [A3, B1, B4] i Bi(III) [20] lub na zewnątrz warstwy adsorpcyjnej dla Eu(III) [19].

W moich badaniach zajęłam się problematyką katalitycznego działania związków organicznych na procesy elektroredukcji jonów metali. Procesy te dotyczyły wpływu tiomocznika i jego alkilowych pochodnych na kinetykę i mechanizm procesu elektroredukcji jonów In(III) [A3]. Stwierdziłam, że w przejściu kolejnych elektronów w procesie trójstopniowej elektroredukcji jonów In(III) pośredniczą kompleksy aktywne.

które tworzą się na powierzchni elektrody. Wniosek ten jest zgodny z założeniami mechanizmu efektu "cap – pair" [10].

Liniowe zależności stałych szybkości elektroredukcji jonów In(III) w funkcji nadmiarów powierzchniowych tiomocznika, N – metylotiomocznika, N, N' – dimetylotiomocznika oraz N – allilotiomocznika, potwierdziły – w zakresie potencjałów redukcji jonów In(III) – powstawanie na powierzchni elektrody aktywnych kompleksów pośredniczących w przejściu elektronów. Z porównania wpływu tiomocznika i jego pochodnych alkilowych na proces elektroredukcji jonów In(III) w chloranach (VII) katalityczne działanie organicznych rosło szeregu: N, N' – związków W dimetylotiomocznik< N – allilotiomocznik< tiomocznik< N – metylotiomocznik, podczas gdy adsorpcja w takim samym szeregu malała. Wraz ze wzrostem stężenia tiomocznika i jego badanych pochodnych zaobserwowałam wzrost nadmiarów powierzchniowych oraz wzrost działania katalitycznego tych substancji.

Otrzymane wyniki były podstawą mojej pracy doktorskiej (2006r.). W trakcie prowadzonych wówczas badań wykazałam istotną rolę adsorpcji w mechanizmie efektu "cap – pair". Był to powód dla którego po uzyskaniu stopnia naukowego doktora - i rozpoczęciu pracy na stanowisku adiunkta - skoncentrowałam się na zagadnieniach dotyczących właściwości warstwy adsorpcyjnej na granicy faz elektroda/ chlorany (VII) w obecności tiomocznika i jego pochodnych alkilowych. Wykazałam iż zmiany struktury obszaru międzyfazowego są spowodowane adsorpcją tych związków organicznych na powierzchni rtęci.

Zbadałam także rolę wody obecnej na powierzchni elektrody i jej udział w adsorpcji wybranych związków organicznych. Wykazałam, że adsorpcja N, N' – dimetylotiomocznika [H1], N – allilotiomocznika [H2], tiomocznika i N – metylotiomocznika [H3] na elektrodzie rtęciowej rośnie wraz ze wzrostem stężenia

8

elektrolitu podstawowego NaClO₄, od 0.1 mol·dm⁻³ do 5 mol·dm⁻³. Zmiany parametrów adsorpcji w funkcji stężenia elektrolitu podstawowego wskazały na konkurencyjną adsorpcję cząsteczek tiomocznika i jego pochodnych oraz jonów ClO_4^- . Badania te udowodniły również istnienie oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji zaadsorbowanych i cząsteczkami wody.

Podobne rezultaty uzyskała Saba i współpracownicy [21 – 22]. Cytowane prace dotyczą wpływu wody i mieszanych warstw adsorpcyjnych na strukturę granicy faz Hg/ elektrolit podstawowy.

Literaturowe badania procesów redukcji Cd(II), Zn(II) i Cr(III) w chloranach (VII) o różnej aktywności wody wskazały na silne oddziaływanie między jonami depolaryzatora i cząsteczkami wody [23 – 26]. Sluyters i współpracownicy [26 – 27] opisując mechanizm redukcji jonów Zn(II) i Cd(II) w NaClO₄ oraz w obecności tiomocznika wykazali znaczącą rolę etapów dehydratacji.

W świetle powyższych uwag uznałam za istotne i ważne z praktycznego punktu widzenia zagadnienie dotyczące roli aktywności wody w procesie katalitycznej elektroredukcji depolaryzatora.

Do badań wybrałam układ: Bi(III) – chlorany (VII) – jako elektrolit podstawowy. Wybór ten uzasadniają:

- słabe właściwości kompleksotwórcze jonów ClO₄,

- tendencja do niszczenia struktury wody,

- niewielka adsorpcja jonów na rtęci.

Hydroliza jonów Bi(III) ogranicza zakres pH w którym można badać ich elektroredukcję. Należy podkreślić, iż tylko w silnie kwaśnych, niekompleksujących roztworach istnieją akwajony $[Bi(H2O)_9]^{+3}$.W roztworach o pH>0 tworzą się okso – i hydroksokompleksy, np. BiOH⁺², Bi(OH)⁺² i BiO⁺_{aq} lub układy skondensowane [28]. Lovrič i współpracownicy

9

[29 – 31] badając elektroredukcję Bi(III) z chloranów (VII) wykazali, iż na proces elektroredukcji jonów Bi(III) znaczny wpływ mają cząsteczki wody. Założyli oni trzyetapowy mechanizm elektroredukcji Bi(III) ze stopniowym przejściem pojedynczych elektronów [31].

Reguła "cap – pair" [10] nie uwzględnia roli stężenia elektrolitu podstawowego w mechanizmie efektu. Co więcej, ogranicza rodzaj przyspieszających substancji organicznych do nieaktywnych polarograficznie. Zajęłam się zatem badaniami dotyczącymi efektu "cap – pair" które pozwoliły wyjaśnić mechanizm efektu, a także rozszerzyć możliwości jego praktycznego zastosowania. Stało się to inspiracją do samodzielnych badań naukowych.

Poszukując substancji organicznych przyspieszających elektroredukcję jonów Bi(III) zwróciłam szczególna uwage na aminokwasy: metionine, cysteine i cystyne, które w swej budowie zawierają atomy S, a więc zgodnie z regułą "cap – pair" powinny wykazywać działanie katalityczne. Metionina jest nieaktywna polarograficznie, natomiast cysteina jak i cystyna reagują elektrochemicznie z rtęcią, co wynika z obecności w budowie tych związków grupy tiolowej (cysteina RSH) i grupy disulfonowej (cystyna RSSR). Elektrochemiczne właściwości cysteiny są bardzo często badane wraz z cystyną. Jak wynika ze źródeł literaturowych, zaproponowane przez Heyrovskyego i współpracowników [32, 33] reakcje cysteiny i cystyny z rtęcią przebiegają w dwóch etapach elektroutleniania rtęci:

do tiolanu cysteiny rtęci (I) $2Hg_2^{+2} + 2RSH \iff Hg_2(SR)_2 + H^+$

i tiolanu cysteiny rtęci (II) $Hg_2(SR)_2 + 2RSH \Leftrightarrow 2Hg(SR)_2 + 2e + 2H^+$

Oba te produkty adsorbują się silnie na elektrodzie rtęciowej [34].

<u>Celem wykonanych badań</u>, których wyniki przedstawiam jako podstawę do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego [H1 – H15] było określenie

kinetyki i mechanizmu katalitycznego działania metioniny, cysteiny i cystyny na elektroredukcję jonów Bi(III) w roztworach chloranów (VII) o różnej aktywności wody.

Reguła "cap – pair" wskazała na kierunki prowadzenia badań.

Badałam:

- adsorpcję substancji przyspieszającej na granicy faz rtęć/ chlorany (VII)

- mechanizm i kinetykę procesu elektroredukcji jonów Bi(III)

w funkcji aktywności wody i stężenia substancji przyspieszającej.

Stosowałam następujące techniki elektrochemiczne: polarografia stałoprądowa DC, woltamperometria cykliczna CV i fali prostokątnej SWV oraz impedancja faradajowska. To pozwoliło na wyznaczenie parametrów adsorpcyjnych, kinetycznych i termodynamicznych, które określiły wielkość adsorpcji i efektu katalitycznego badanych aminokwasów. Skorelowałam otrzymane dane ze zmianami aktywności wody oraz zaproponowałam mechanizm katalitycznego działania badanych aminokwasów na elektroredukcję jonów Bi(III) w roztworach chloranów (VII).

Wyniki badań przedstawiłam w pracach [H1 – H15] wymienionych w punkcie 4b.

5.2. Omówienie osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

5.2.1. Pomiary adsorpcyjne.

Badania adsorpcji substancji organicznych na granicy faz elektroda/ roztwór odgrywają ważną rolę w opisie i interpretacji struktury podwójnej warstwy elektrycznej oraz jej wpływu na kinetykę procesów elektrodowych. Rozważania zawarte w pracach [H1 – H6] wniosły istotny wkład w stan obecnej wiedzy na temat wpływu aktywności wody na strukturę granicy faz Hg / ClO_4^- oraz badane substancje organiczne.

W publikacjach [H4, H5 i H6] przedstawiłam wyniki badań dotyczące adsorpcji metioniny [H4], cystyny [H5] i cysteiny [H6] na granicy faz Hg/ 1 – 8 mol·dm⁻³

chlorany (VII) w roztworach o różnej aktywności wody . W oparciu o pomiary wartości pojemności różniczkowej warstwy podwójnej (C_d) oraz potencjału ładunku zerowego (E_z) i napięcia powierzchniowego przy tych potencjałach (γ_z) stwierdziłam, iż adsorpcja badanych aminokwasów wzrasta wraz ze wzrostem ich stężenia od 5·10⁻⁴ mol·dm⁻³ do 8·10⁻² mol·dm⁻³ oraz stężenia elektrolitu podstawowego.

Krzywe pojemności różniczkowej otrzymane w obecności badanych substancji organicznych wskazują jednoznacznie na zmiany wartości pojemności różniczkowej warstwy podwójnej wraz ze wzrostem stężenia adsorbatu i spadkiem aktywności wody.

W obszarach formowania się "garbu" pojemnościowego (od około – 0,4V do – 1V) po wprowadzeniu metioniny do roztworu elektrolitu podstawowego, jego wysokość maleje wraz ze wzrostem stężenia metioniny. Jednocześnie "garb" przesuwa się znacznie w kierunku potencjałów ujemnych [H4]. Tak znaczne obniżenie pojemności różniczkowej wiąże się z silnymi właściwościami adsorpcyjnymi tego aminokwasu.

Obecność cysteiny powoduje tylko niewielkie przesunięcie "garbu" w kierunku potencjałów ujemnych i obniżanie jego wysokości ze wzrostem stężenia cysteiny w roztworze elektrolitu podstawowego [H6]. Natomiast po wprowadzeniu cystyny do 1 - 8 mol·dm⁻³ chloranów (VII) obserwuje się wzrost wysokości "garbu" ze wzrostem stężenia cystyny [H5]. Charakter zmian pojemności różniczkowej wraz ze spadkiem aktywności wody jest analogiczny jak ze wzrostem stężenia adsorbatu w roztworze.

Na krzywych pojemnościowych w obszarze bardziej dodatnich potencjałów (~ 0V) pojawiają się wyraźne piki, które rosną wraz ze wzrostem stężenia cysteiny i cystyny niezależnie od stężenia chloranów (VII) w roztworze. W pracach [H5] i [H6] wykazałam, że są to piki adsorpcyjne tiolanu cysteiny rtęci (II) $Hg(SR)_2$ [H5, H6]. W obszarze bardziej ujemnych potencjałów (od – 0.4 V do – 1V) zaobserwowano adsorpcję zorientowanej warstwy powierzchniowej tiolanu cysteiny rtęci (I) $Hg_2(SR)_2$ a różnice w obrazie

12

krzywych pojemnościowych (dla cystyny obserwujemy podwyższenie pojemności różniczkowej, natomiast dla cysteiny obniżenie pojemności różniczkowej) wynikają prawdopodobnie z równoległego położenia warstewki tiolanu cysteiny rtęci (I) na powierzchni rtęci.

Liniowe zależności $E_z = f(c_{aminokwas})$ [H4 – H6] otrzymane dla wszystkich badanych stężeń chloranów(VII) świadczą o specyficznej adsorpcji metioniny, cystyny i cysteiny na elektrodzie rtęciowej.

Zmiany napięcia powierzchniowego przy potencjale ładunku zerowego γ_z wskazują, że adsorpcja badanych aminokwasów wzrasta w szeregu metionina > cystyna > cysteina [H4 – H6]. Potwierdzają to również zależności względnych nadmiarów powierzchniowych Γ' metioniny, cystyny i cysteiny w funkcji ich stężenia wyznaczone dla *pzc*. Wzrost Γ' badanych aminokwasów ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego od 1 mol·dm⁻³ do 8 mol·dm⁻³ wiąże się ze stopniem uwodnienia powierzchni elektrody. Słabsza adsorpcja w roztworach o dużej aktywności wody jest z pewnością wynikiem silnej hydratacji powierzchni elektrody spowodowanej wiązaniami wodorowymi między dipolami wody. Wzrastające stężenie jonów ClO_4^- powoduje osłabienie wiązań wodorowych.

Wyniki badań adsorpcyjnych zawarte w pracach [H4 – H6] analizowałam stosując do opisu adsorpcji metioniny, cystyny i cysteiny równania izotermy Frumkina oraz równania izotermy wirialnej. Dla wszystkich badanych układów przedstawiłam liniowy test tych izoterm. Wraz ze wzrostem stężenia chloranów (VII) od 1 mol·dm⁻³ do 8 mol·dm⁻³ rosną: swobodna energia adsorpcji ΔG^o oraz wartości stałych oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami metioniny, $Hg(SR)_2$ i $Hg_2(SR)_2$. Na uwagę zasługuje fakt, że we wszystkich układach: Hg/ chlorany (VII) + metionina i Hg/ chlorany (VII) + cysteina wzrostowi ładunku elektrody towarzyszy wzrost wartości ΔG° . Spostrzeżenie to wiąże się – zgodnie z przewidywaniami Paynea [35] – z "wyciskaniem" molekuł wody z powierzchni elektrody przy $\sigma_M \ge 0$. W układach zawierających cystynę obserwuje się spadek wartości ΔG° ze wzrostem ładunku elektrody w kierunku potencjałów dodatnich. Jest to niewątpliwie związane z obecnością mostka – S – S – w cząsteczce cystyny co wpływa na odmienne właściwości adsorpcyjne. Ale jak to udowodniłam w pracach H5 i H6 adsorpcja cystyny (podobnie jak cysteiny) to w istocie adsorpcja tiolanu cysteiny rtęci (II) i tiolanu cysteiny rtęci (I). W kwaśnych roztworach tworzy się zwarta warstewka zorientowanych cząsteczek tiolanu cysteiny rtęci (I) $Hg_2(SR)_2$, utrzymywanych razem dzięki oddziaływaniom poprzecznym. Przy potencjałach bardziej dodatnich zachodzi bezpośrednie tworzenie się tiolanu cysteiny rtęci (II) $Hg(SR)_2$ [32 – 33]. Te zmiany ΔG° są prawdopodobnie związane z nieco innym ułożeniem warstewki tiolanów cysteiny rtęci w obecności cystyny w roztworze chloranów (VII), o czym świadczy przebieg krzywych pojemnościowych.

5.2.2. Kinetyka i mechanizm procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności wybranych aminokwasów w roztworach chloranów (VII) o różnej aktywności wody.

W pracy [H7] przedstawiłam wyniki badań świadczące o znacznym wpływie aktywności wody na kinetykę i mechanizm procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w 1 mol·dm⁻³ – 8 mol·dm⁻³ chloranach (VII). Jak wynika z analizy polarogramów DC [H7], dla niskich stężeń elektrolitu podstawowego (od 1 mol·dm⁻³ do 3 mol·dm⁻³) odwracalność fal DC i ich wysokości praktycznie się nie zmieniają. Wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego obserwuje się znaczny wzrost odwracalności fal DC elektroredukcji Bi(III). Na podobne zmiany odwracalności elektroredukcji Bi(III) ze wzrostem stężenia chloranów (VII) wskazują woltamperogramy SWV i CV. Z analizy zależności różnicy potencjałów piku anodowego i katodowego od szybkości polaryzacji

elektrody $\Delta E_{(a-k)} = f(v)$ [H7] wynika, że etapem kontrolującym proces elektroredukcji Bi(III) w chloranach (VII) jest dehydratacja akwajonu Bi(III).

Charakter zmian $\ln k_f = f(E)$ [H7] potwierdza wieloetapowość procesu elektroredukcji jonów Bi(III) oraz zauważoną już prawidłowość w myśl której mechanizm procesu zmienia się wraz ze zmianą aktywności wody. Jest to związane ze zmianą struktury akwajonu Bi(III) wskutek dehydratacji.

Wyznaczone parametry kinetyczne [H7] (współczynniki przejścia katodowego α i standardowe stałe szybkości k_s) skorelowałam z aktywnością wody. Wartości α i k_s wskazują na znacznie mniejszy wpływ stężenia elektrolitu podstawowego na kinetykę procesu elektroredukcji Bi(III) w 1 mol·dm⁻³ – 3 mol·dm⁻³ chloranach (VII) w porównaniu z 4 mol·dm⁻³ – 7 mol·dm⁻³ roztworami chloranów (VII). Zmiany ogólnej entalpii aktywacji ΔH^{\star} w funkcji stężenia elektrolitu podstawowego potwierdzają wzrost odwracalności elektroredukcji jonów Bi(III) w roztworach o niskiej aktywności wody. Przyczynę spadku szybkości procesu elektroredukcji Bi(III) w 8 mol·dm⁻³ chloranach (VII) można wytłumaczyć znaczną lepkością roztworu oraz zmianami w budowie elektrycznej warstwy podwójnej, która decyduje o szybkości procesu elektrodowego [H7].

Wprowadzenie metioniny [H8], cysteiny [H9, H10] lub cystyny [H9, H11] do roztworów elektrolitu podstawowego zawierających 1·10⁻³ mol·dm⁻³ Bi(III) nie wpływa na wielkość prądu granicznego. Wzrasta natomiast nachylenie fali polarograficznej, co świadczy o wzroście szybkości procesu elektroredukcji Bi(III) w obecności badanych aminokwasów. Prądy pików SWV elektroredukcji jonów Bi(III) wzrastają. Wielkość tego efektu zależy od stężenia badanych aminokwasów oraz aktywności wody. Dla wszystkich badanych układów wykluczyłam indukowaną adsorpcję jonów Bi(III) na powierzchni elektrody i stwierdziłam dyfuzyjne ograniczenie procesu [H8 – H10]. Wzrost odwracalności procesu elektroredukcji Bi(III) w obecności metioniny [H8], cysteiny [H9, H10] i cystyny [H9, H11] w roztworach chloranów (VII) wynika także z przebiegu krzywych CV. Zawsze niższe niż piki katodowe elektroredukcji jonów Bi(III) są piki anodowe. Wskazuje to, iż proces elektroredukcji jonów Bi(III) w 1 mol·dm⁻³ – 8 mol·dm⁻³ chloranach (VII) w obecności badanych aminokwasów jest kontrolowany przez kinetykę reakcji poprzedzającej przejście elektronów [15]. Przyspieszanie procesów elektrodowych tylko przez takie substancje organiczne, które posiadają wolne pary elektronowe przy atomach siarki lub azotu, sugeruje powstawanie kompleksów w specyficznych warunkach jakie istnieją na powierzchni elektrody. Należy podkreślić, że niezależnie od kompleksotwórczych właściwości substancji katalizujących ich adsorpcja na elektrodzie [H4 – H6] przesuwa korzystnie równowagę kompleksowania jonów Bi(III). Adsorpcja nie ogranicza zatem powierzchni elektrody. Niewielkie zmiany w różnicy potencjałów piku anodowego i katodowego $\varDelta E_{(a-k)}$ wraz ze zmianą szybkości polaryzacji potwierdzają wspomnianą już kontrolę procesu elektroredukcji jonów Bi(III) poprzez reakcję chemiczną. Tą reakcją jest prawdopodobnie tworzenie się na powierzchni elektrody kompleksów aktywnych Bi – aminokwas, które pośredniczą w przeniesieniu elektronów. Brak znacznych zmian wartości potencjału formalnego E_f^0 elektroredukcji Bi(III) w chloranach (VII) ze wzrostem stężenia aminokwasów w roztworach elektrolitu podstawowego świadczy o tym, że w roztworach nie powstają trwałe kompleksy jonów Bi(III) z metionina, cysteina lub cystyna. Nie stwierdziłam również istnienia takich kompleksów metodami spektrofotometrycznymi. Ich rola w procesie elektroredukcji jonów Bi(III) w chloranach (VII) w obecności badanych aminokwasów została szczegółowo omówiona w pracach [H8 - H11]. Uzyskane wyniki wskazują, że w przypadku metioniny na powierzchni elektrody tworzy się kompleks Bi - metionina a tworzeniu tego kompleksu sprzyja adsorpcja metioniny na rtęci [H4]. W przypadku cysteiny i cystyny na rtęci adsorbują się tiolany cysteiny rtęci (I) i (II) [H5, H6], które

mogą tworzyć z Bi(III) kompleks aktywny. Cysteina i cystyna są więc pomostem w tworzeniu tych kompleksów. Stwierdziłam, że Bi(III) reaguje z tiolanem cysteiny rtęci (II) $Hg(SR)_2$. Ta właśnie forma anodowego utlenienia rtęci w obecności cysteiny adsorbuje się w zakresie potencjałów redukcji Bi(III) (~ 0V) i jest ona labilnie związana z powierzchnią elektrody [H11]. Proces elektroredukcji jonów Bi(III) w 1 – 8 mol·dm⁻³ chloranach (VII) w obecności badanych aminokwasów zachodzi zatem w warstwie adsorpcyjnej. Aktywne kompleksy Bi(III) – metionina i Bi(III) – $Hg(SR)_2$ zlokalizowane są z pewnością wewnątrz warstwy adsorpcyjnej (Rysunek 1).



Rys. 1 Schemat elektroredukcji Bi(III) w chloranach (VII) uwzględniający rolę aktywnych kompleksów pośredniczących w przejściu elektronów.

Efekt przyspieszania procesu elektroredukcji Bi(III) przez metioninę, cysteinę i cystynę wynika z obniżenia bariery aktywacyjnej. Jest to spowodowane bardziej efektywnym

przenikaniem się orbitali kompleksów Bi – metionina i Bi – $Hg(SR)_2$, w porównaniu z jonem Bi(III) [36 – 37]. Orbital akceptora akwakompleksu Bi(III) ([Bi(H₂O)₉]⁺³) jest prawdopodobnie wyraźnie przesunięty w kierunku atomu centralnego. Można więc przyjąć, że formowanie "powierzchniowego" kompleksu zmienia strukturę orbitalu akceptora ułatwiając przejście elektronów w procesie elektroredukcji [38].

impedancyjnych rzeczywiste Wyznaczone z pomiarów stałe szybkości k_{f} (uwzględniające wpływ warstwy podwójnej) elektroredukcji jonów Bi(III) w funkcji potencjału elektrody [H8 – H11] wskazują, że także w obecności substancji katalizujących proces elektroredukcji jonów Bi(III) przebiega etapowo. Ponadto wpływ substancji katalizujących na przejście pierwszego elektronu jest zwykle znacznie większy niż na przejście pozostałych elektronów. To stanowi dowód, że kompleksy jonów Bi(III) z substancja przyspieszająca powstają już przed przejściem pierwszego elektronu, który jest etapem najwolniejszym i determinuje szybkość całego procesu. Kompleksy aktywne uczestniczą również w przejściu kolejnych elektronów. Należy jednak zauważyć, że skład kompleksów aktywnych po przejściu kolejnych elektronów ulega zmianie. Wynika to z teorii Markusa [15] przewidującej zmianę otoczki solwatacyjnej jonu po częściowej utracie ładunku. Szybkość przejścia ostatniego elektronu jest także związana z dostępnością powierzchni elektrody rtęciowej, co jest istotne dla utworzenia amalgamatu bizmutu. Charakter zmian $\ln k_f = f(E)$ [H8 – H11] w roztworach chloranów (VII) w obecności wszystkich badanych aminokwasów pokazuje na różnice w mechanizmie procesu elektroredukcji w roztworach o dużej aktywności wody w porównaniu z roztworami o małej aktywności wody. Fakt ten należy wiązać ze zmianą otoczki hydratacyjnej $[Bi(H_2O)_9]^{+3}$ i budowa kompleksów aktywnych.

W pracach [H10 i H12] wskazałam na wpływ temperatury na szybkość badanych procesów elektrodowych. Wyznaczone wartości ogólnej entalpii aktywacji ΔH^{\neq}

18

potwierdziły katalityczną aktywność badanych aminokwasów na proces elektroredukcji jonów Bi(III) w chloranach (VII). Zmiany wartości standardowej entropii ΔS^{0} reakcji elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności badanych aminokwasów w 1 mol·dm⁻³ – 8 mol·dm⁻³ chloranach (VII) sugerują zmiany w dynamice procesu elektrodowego. Prawdopodobnie wynika to ze wspomnianej wcześniej różnorodności kompleksów aktywnych pośredniczących w przejściu elektronów.

Wyznaczone parametry kinetyczne [H8 - H11] wskazały na wielkość efektu katalitycznego badanych aminokwasów. Z korelacji tych parametrów z aktywnością wody wynika, że zarówno aktywność wody jak i obecność aminokwasów wpływa na szybkość elektroredukcji Bi(III). Wartości standardowych stałych szybkości k_s [H8 – H11] wskazują, że katalityczne działanie aminokwasów rośnie – w szeregu cystyna < metionina < cysteina – dla chloranów (VII) o dużej aktywności wody (od 1 mol·dm⁻³ do 4 mol·dm⁻³). Dla wyższych steżeń chloranów (VII) (od 5 mol·dm⁻³ do 8 mol·dm⁻³) obserwuje sie porównywalny wpływ aminokwasów na szybkość elektroredukcji jonów Bi(III). Prawdopodobnie związane jest to z małą aktywnością wody, która w tym przypadku nie wpływa na adsorpcję konkurencyjną. Wraz ze wzrostem stężenia badanych aminokwasów oraz wzrostem stężenia chloranów (VII) od 1 mol·dm⁻³ do 8 mol·dm⁻³ rosną nadmiary powierzchniowe Γ' [H4 – H6]. Największą katalityczną aktywność metioniny stwierdziłam w 4 mol·dm⁻³ chloranach (VII) [H8], natomiast cysteiny i cystyny w 3 mol·dm⁻³ chloranach (VII) [H9]. Uważam, iż wielkość efektu katalitycznego związana jest z równowagą reakcji tworzenia kompleksów aktywnych przed przejściem kolejnych elektronów. Adsorpcja substancji katalizującej – jako konieczny warunek przyspieszania procesu elektroredukcji jonów Bi(III) - nie decyduje natomiast o wielkości efektu katalitycznego. Uważam, że cząsteczki wody oraz aminokwasów konkurują w obsadzaniu miejsc koordynacyjnych Bi(III).

W publikacji przeglądowej [H13] zaproponowałam wieloetapowy mechanizm katalitycznego działania badanych aminokwasów na elektroredukcję jonów Bi(III) w roztworach chloranów (VII).

Mechanizm ten obejmuje następujące etapy:

- częściowa dehydratacja jonów Bi(III) i utworzenie kompleksu aktywnego (I)

$$Bi(H_2O)_9^{3+} + x(\text{aminokwas })_{ads} \rightarrow Bi(H_2O)_{(9-a)}^{3+}(\text{aminokwas })_x + aH_2O$$

- przejście pierwszego elektronu

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

- dalej postępująca dehydratacja i utworzenie kompleksu aktywnego II

$$Bi(H_2O)_{(9-a)}^{2+}(aminokwas)_x + y(aminokwas)_{ads} \rightarrow Bi(H_2O)_{(9-a-b)}^{2+}(aminokwas)_{x+y} + bH_2O$$

- przejście drugiego elektronu

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

- dehydratacja jonów Bi(III) i utworzenie kompleksu aktywnego III

$$Bi(H_2O)^+_{(9-a-b-c)}(\text{aminokwas })_{x+y} + z(\text{aminokwas })_{ads} \rightarrow Bi^+(\text{aminokwas })_{x+y+z} + (9-a-b-c)H_2O$$

- przejście trzeciego elektronu i utworzenie amalgamatu

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

W przypadku metioniny powstaje kompleks aktywny Bi – metionina, natomiast w obecności cysteiny i cystyny kompleks Bi – tiolan cysteiny rtęci (II) oraz a + b + c = 9i a > b > c.

Jon Bi(III) jest zatem redukowany w trzech jednoelektronowych procesach poprzedzonych reakcją chemiczną tworzenia się kompleksu aktywnego. Kompleksy aktywne jonów Bi(III)

z substancjami katalizującymi tworzą się wtedy, gdy sfera hydratacyjna jonów Bi(III) zostaje częściowo zdegradowana, a więc w pobliżu zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza. W literaturze wskazuje się na odległość jednej cząsteczki wody od elektrody [31]. Ze względu na skomplikowany charakter procesu elektrodowego bardziej precyzyjne określenie mechanizmu tego procesu związane z wyznaczeniem parametrów kinetycznych przejścia kolejnych elektronów jest skomplikowane. Etapy dehydratacji i tworzenia kompleksów aktywnych są zdecydowanie szybsze niż etapy przejścia elektronów. To uniemożliwia wykrycie tych etapów chemicznych. Jednak wciąż unowocześniane techniki pomiarowe pozwolą prawdopodobnie na określenie ich szybkości w procesie elektroredukcji jonów Bi(III). Problem ten oraz "przeniesienie" efektu "cap – pair" na elektrody stałe staje się wyzwaniem dla mojej dalszej działalności naukowo – badawczej.

Aspekt praktyczny przeprowadzonych badań wiąże się głównie z możliwością zwiększenia dokładności oznaczania depolaryzatorów redukujących się nieodwracalnie i quasiodwracalnie, a także oznaczania depolaryzatorów w obecności substancji interferujących. W pracach [H14 – H15] wykazałam, że efekt "cap – pair" stwarza możliwość oznaczania jonów Bi(III) w roztworach o słabych właściwościach kompleksotwórczych.

Opracowałam szybki i prosty sposób oznaczania Bi(III) o stężeniu 10⁻⁷ mol·dm⁻³ Bi(III) bez wstępnego nagromadzania w obecności 1000 – krotnego nadmiaru Cu(II), stosując metodę woltamperometryczną SWV [H14 – H15].

Uważam, iż moja działalność naukowo – badawcza (prace [H1 – H15]) wnosi istotny wkład w stan wiedzy dotyczącej roli wody w procesie adsorpcji substancji organicznych na granicy faz Hg/ chlorany (VII) oraz mechanizmu i kinetyki procesów elektrodowych katalizowanych przez substancje organiczne. Przyspieszanie procesu elektroredukcji jonów Bi(III) usprawnia bowiem oznaczanie tychże jonów metodami

21

elektrochemicznymi i stwarza nowe możliwości oznaczeń metioniny, cysteiny i cystyny, aminokwasów które odpowiadają za utrzymanie homeostazy w organizmie żywym.

5.3. Podsumowanie najważniejszych osiągnięć związanych z zaprezentowanym cyklem publikacji:

- wykazałam niekwestionowaną rolę stężenia elektrolitu podstawowego w procesie adsorpcji tiomocznika i jego pochodnych alkilowych oraz wybranych aminokwasów,
- udowodniłam konkurencyjny charakter adsorpcji cząsteczek substancji organicznych oraz wody i jonów ClO₄⁻ na powierzchni elektrody,
- potwierdziłam wcześniejsze założenia literaturowe w myśl których adsorpcja cysteiny - podobnie jak cystyny - to w istocie adsorpcja tiolanu cysteiny rtęci (II) i tiolanu cysteiny rtęci (I),
- rozszerzyłam interpretację mechanizmu efektu "cap pair" udowadniając wpływ stężenia elektrolitu podstawowego na proces przyspieszania i rodzaj stosowanych aktywnych polarograficznie przyspieszających substancji organicznych,
- wykazałam katalityczny wpływ metioniny, cysteiny i cystyny na wieloetapowy przebieg procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w roztworach chloranów (VII),
- udowodniłam, iż katalityczny wpływ wszystkich badanych aminokwasów na elektroredukcję jonów Bi(III) wyraźnie zależy od aktywności wody,
- wykazałam kluczową rolę kompleksów aktywnych pośredniczących w przejściu elektronów w procesie elektroredukcji jonów Bi(III),
- zaproponowałam wieloetapowy mechanizm katalitycznego działania badanych aminokwasów na elektroredukcję jonów Bi(III) w roztworach chloranów (VII),
- omówiłam praktyczne aspekty zastosowania efektu "cap pair".

6. Inne osiągnięcia naukowo – badawcze

• W ramach współpracy nawiązanej w 2009 roku z Prof. Selehattinem Yilmazem (Canakkale Onsekiz Mart University (Turcja)) wykonałam (w trakcie stażu) oznaczenie oksakarbazepiny w moczu i preparacie farmaceutycznym.

Rezultaty przeprowadzonych badań zostały zaprezentowane na VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej oraz w publikacji:

Yilmaz S., <u>Nosal – Wiercińska A.</u>, Binel S., Yagmur S., Saglikoglu G., Sadikoglu M. *"Electroanalytical investigation and voltammetric determination of oxcarbazepine in spiked human urine and tablet dosage form."* Croat. Chem. Acta (przyjęta do druku)
Obecnie nadal kontynuuję współpracę z Prof. Selehattinem Yilmazem i jego zespołem

badawczym.

• W ramach nawiązanej współpracy w 2009 roku z dr hab. Sławomirą Skrzypek, prof. nadzw. UŁ (Zakład Elektroanalizy i Elektrochemii Uniwersytetu Łódzkiego) oraz dr Dariuszem Guziejewskim (Zakład Analizy Instrumentalnej Uniwersytetu Łódzkiego) brałam czynny udział w badaniach adsorpcji związków biologicznie czynnych takich jak: gancyklowir, famotydyna, metformina, acyklowir, zanamiwir na elektrodzie rtęciowej. Badania te wykazały istotną rolę adsorpcji tych związków w mechanizmie procesu elektrodowego i pozwoliły na wyjaśnienie pojawiającego się sygnału analitycznego w pomiarach woltamperometrycznych.

Wyniki przeprowadzonych badań zostały zaprezentowane na licznych konferencjach oraz w publikacjach:

- Skrzypek S., Nosal-Wiercińska A., Ciesielski W.

"Electrochemical studies of ganciclovir as the adsorbed catalyst on mercury electrode"

Collect. Czech. Chem. Commun. 74,10, 1455 – 1466 (2009)

- Guziejewski D, Brycht M., Skrzypek S., Nosal - Wiercińska A., Ciesielski W.

,, Voltammetric determination of acibenzolar -S – metyl using a renewable silver amalgam film electrode"

Electroanalysis 24, 2303 – 2308 (2012)

- Guziejewski D., Brycht M., <u>Nosal – Wiercińska A.</u>, Smarzewska S., Ciesielski W., Skrzypek S.

"Electrochemical study of the fungicide acibenzolar -s – metyl and its voltammetric determination in environmental samples"

J. Environ. Sci. B Pesticides 49, 550 – 556 (2014)

Obecnie nadal kontynuuję współpracę z dr hab. Sławomirą Skrzypek, prof. nadzw. UŁ i jej zespołem badawczym

Udział w badaniach naukowych realizowanych przy współpracy z dr hab. Małgorzatą Wiśniewską, prof. nadzw. UMCS (Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów) oraz z zespołem badawczym Prof. V. M. Gun'ko (Academy of Science of Ukraine, Chuiko Institute of Surfach Chemistry). Badania te dotyczyły określenia mechanizmu adsorpcji substancji wielkocząsteczkowych, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznych, na powierzchni zdyspergowanych tlenków mineralnych. Skupiały się one na opisie struktury warstewki polimerowej utworzonej na powierzchni ciała stałego oraz wyznaczeniu zmian konformacyjnych makrocząsteczek podczas procesu ich adsorpcji. Umożliwiło to wyjaśnienie obserwowanych zmian w stabilności wodnych suspensji tlenków mineralnych wynikających z obecności w układzie zwiazku wielkocząsteczkowego.

Rezultaty przeprowadzonych badań zostały zaprezentowane na licznych konferencjach oraz w publikacjach:

- Wiśniewska M., Nosal - Wiercińska A., Dąbrowska I., Szewczuk - Karpisz K.

"Effect of the solid pore size on the structure of polymer film at themetal oxide/polyacrylic acid solution interface - temperature impact" Micropor. Mesopor. Mater. 175, 92 – 98 (2013)

- Wiśniewska M., Urban T., Nosal - Wiercińska A., V.I. Zarko, V.M. Gun'ko,

"Comparison of stability properties of poly(acrylic acid) adsorbed on the surface of silica, alumina and mixed silica-alumina nanoparticles — application of turbidimetry method"

Centr. Eur. J. Chem. 12, 476 – 479 (2014)

Obecnie kontynuuję współpracę z dr hab. Małgorzatą Wiśniewską, prof. nadzw. UMCS i jej zespołem badawczym

Udział w badaniach naukowych realizowanych przy współpracy z dr hab.
 Katarzyną Tyszczuk – Rotko (UMCS). Badania dotyczyły optymalizacji elektrochemicznej procedury oznaczania herbicydu (parakwatu) na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem.

Rezultaty przeprowadzonych badań zostały zaprezentowane w publikacji:

Tyszczuk – Rotko K., Bęczkowska I., Nosal – Wiercińska A.

"Simple, selective and sensitive voltammetric method for the determination of herbicide(paraquat) using a bare boron-doped diamond electrode" Diamond Relat. Mater. 50, 86 – 90 (2014)

Obecnie prowadzę badania wstępne, które w przyszłości będą stanowić podmiot mojej pracy naukowej. Dotyczą one:

- katalitycznego wpływu homocysteiny, homocystyny i etioniny na elektroredukcję jonów Bi(III) w roztworach chloranów (VII) w warunkach zmiennej protonizacji depolaryzatora i substancji katalizujących,
- adsorpcji homocysteiny, homocystyny i etioniny na granicy faz Hg/ elektrolit podstawowy w warunkach różnej protonizacji aminokwasów,
- "przeniesienia" efektu "cap pair" na elektrody stałe (elektroda srebrowa z odnawialnym filmem amalgamatu srebra – Hg(Ag)FE).

7. Spis pozostałych publikacji

7a. Przed doktoratem

[A1]. Brzyska W., <u>Nosal – Wiercińska A.</u>, Kaliszczak W., Dudek W., Kulczyk – Stańko M. "Spectral and Thermal Studies of Rare Earth Element Pivalates"
Polish J. Chem. 74, 1201 – 1205 (2000) IF = 0,575

[A2]. Nosal – Wiercińska A., Brzyska W. "*X* – ray date of Y(III), La(III), Gd(III) and Lu(III) tripivalate hydrate" Powder Diffraction File JCPDS 51, 2273 – 2274, 2280, 2287 (2001)

[A3]. <u>Nosal – Wiercińska A</u>., Dalmata G. *"Studies of the effect of thiourea on the electroreduction of In(III) ions in perchloric acid"* Electroanalysis 18, 1275 – 1280 (2002) IF = 1,783

[A4]. Dalmata G., <u>Nosal – Wiercińska A.</u>, Zięcina T.
, *The influence of diaminotoluene isomers on the two – step electroreduction of Zn(II) ions in acetate buffers at different acidities*"
Collect. Czech. Chem. Commun. 69, 269 – 278 (2004) IF = 1,062

[A5]. Nosal – Wiercińska A., Fekner Z., Dalmata G. *"The adsorption of thiourea on the mercury from neutral and acidic solutions of perchlorates"*J. Electroanal. Chem. 584, 192 – 200 (2005)
IF = 2,453

7b. Po doktoracie

[B1]. Nosal – Wiercińska A., Dalmata G. ,, Studies of the effect of N,N'-dimethylthiourea on the electroreduction of In (III) ions", Polish J. Chem. 82, 1473 – 1484 (2008) IF = 0,518

[B2]. Skrzypek S., <u>Nosal-Wiercińska</u> A., Ciesielski W. *"Electrochemical studies of ganciclovir as the adsorbed catalyst on mercury electrode"* Collect. Czech. Chem. Commun. 74,10, 1455 – 1466 (2009) IF = 0,856

[B3]. Nosal-Wiercińska A., Dalmata D.
,, The application of catalytic properties of N-methylthiourea to the determination of In(III) at low levels by square wave voltammetry."
Monatsh. Chem. 140, 1421 – 1424 (2009)
IF = 1,356

[B4]. Nosal- Wiercińska A.
"Catalytic activity of thiourea and its selected derivatives on electroreduction of In(III) in chlorates (VII)"
Cent. Eur. J. Chem. 8, 1 – 11 (2010)
IF = 0,991

28

[B5]. Guziejewski D, Brycht M., Skrzypek S., Nosal - Wiercińska A., Ciesielski W. "Voltammetric determination of acibenzolar -S – metyl using a renewable silver amalgam film electrode" IF = 2,817

Electroanalysis 24, 2303 – 2308 (2012)

[B6]. Wiśniewska M., Nosal – Wiercińska A., Dąbrowska I., Szewczuk – Karpisz K. "Effect of the solid pore size on the structure of polymer film at themetal oxide/polyacrylic acid solution interface - temperature impact" Micropor. Mesopor. Mater. 175, 92 – 98 (2013)

[B7]. Wiśniewska M., Urban T., Nosal - Wiercińska A., V.I. Zarko, V.M. Gun'ko, "Comparison of stability properties of poly(acrylic acid) adsorbed on the surface of silica, alumina and mixed silica-alumina nanoparticles — application of turbidimetry method" Centr. Eur. J. Chem. 12, 476 – 479 (2014) IF = 1,329

[B8]. Guziejewski D., Brycht M., Nosal - Wiercińska A., Smarzewska S., Ciesielski W., Skrzypek S.

"Electrochemical study of the fungicide acibenzolar -s – metyl and its voltammetric determination in environmental samples" IF = 1.100

J. Environ. Sci. B Pesticides 49, 550 – 556 (2014)

[B9]. Brycht M., Skrzypek S., Nosal - Wiercińska A., Smarzewska S., Guziejewski D., Ciesielski W., Burnat B, Leniart A.

"The new application of renewable silver amalgam film electrode for the electrochemical reduction of nitryle, cyazofamid, and its voltammetric determination in the real samples and in a commercial formulation"

Electrochim. Acta 134, 302 – 308 (2014)

[B10]. Tyszczuk – Rotko K., Bęczkowska I., Nosal – Wiercińska A. "Simple, selective and sensitive voltammetric method for the determination of herbicide (paraquat) using a bare boron-doped diamond electrode" Diamond Relat. Mater. 50, 86 – 90 (2014) IF = 1,572

Sumaryczny impact factor wszystkich publikacji według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania:

54,335

Liczba punktów według MNiSzW (19.05.2014) wszystkich publikacji:

740

IF = 4,086

IF =3,209

Literatura:

- 1. N. Mauree, L. Gierst, Collect. Chech. Commun. 36 (1971) 389.
- 2. J. M. Issa, M. Tharwatt, Y. A. Elewady, Electrochim. Acta 17 (1972) 1075.
- 3. R. Guidelli, M. L. Foresti, M. R. Moncelli, J. Electroanal. Chem. 113 (1980) 171.
- 4. J. Lipkowski, Z. Galus, J. Electroanal. Chem. 61 (1975) 11.
- J. Lipkowski, E. Kosińska, M. Golędzinowski, J. Nieniewska, Z. Galus, J. Electroanal. Chem. 59 (1975) 344.
- 6. D. Weiss, Chem. Zvesti 16 (1962) 302.
- 7. N. S. Kim, J. B. Li, Punsok Hwahak 10 (1972) 5.
- 8. L. N. Popowa, T. J. Chałturina, Z. P. Maklakowa, Ż. Obszcz. Chim. 43 (1972) 1223.
- 9. 3. A. Kamaruzzaman, W. R. Fawcett, Can. J. Chem. 52 (1974) 3156.
- 10. K. Sykut, G. Dalmata, B. Nowicka, J. Saba, J. Electroanal. Chem. 90 (1978) 299.
- 11. G. Dalmata, J. Nieszporek, Polish J. Chem. 68 (1994) 2009.
- 12. G. Dalmata, Croat. Chem. Acta 69 (1996) 85.
- 13. G. Dalmata, Electrochim. Acta 42 (1997) 1307.
- 14. G. Dalmata, J. Electroanal. Chem. 431 (1997) 67.
- 15. G. Dalmata, Electroanalysis 17 (2005) 789.
- J. Nieszporek, D. Gugała, D. Sieńko, Z. Fekner, J. Saba, Bull. Chem. Soc. Jpn. 77 (2004) 73
- J. Nieszporek D. Gugała Fekner, D. Sieńko, Z. Fekner, Collect. Czech. Chem. Commun. 73 (2008) 616.
- 18. J. Nieszporek, J. Electroanal. Chem. 662 (2011) 407.
- O. Ikeda, K. Watanabe, Y. Taniguchi, H. Tamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 (1984) 3363.
- 20. K. Sykut, G. Dalmata, J. Nieszporek, Electroanalysis 10 (1998) 458.
- D. Gugała, Z. Fekner, D. Sieńko, J. Nieszporek, J. Saba, Electrochim. Acta 49 (2004) 2227.
- D. Gugała Fekner, D. Sieńko, J. Nieszporek, M. Klin, J. Saba, J. Coll. Inter. Scien.
 332 (2009) 291.
- 23. 12. B. Behr, J. Malyszko, Roczniki Chem., 41 (1967) 1589 1598.
- 24. M. Zielińska Ignaciuk, Z. Galus, J. Electroanal. Chem. 50 (1974) 41.
- 25. H. L. Jindal, K. Matsuda, R. Tamamushi, J. Electroanal. Chem. 90 (1978) 197.
- R. Andreu, M. Sluyters Rehbach, A.G. Remijnse, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 101.

- M. Saakes, M. Sluyters Rehbach, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem.
 259 (1989) 265.
- 28. A. Ciszewski, M. Baraniak, "Aktywność chemiczna i elektrochemiczna pierwiastków w środowisku wody", Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2006.
- 29. M. Lovrič, M. Branica, J. Electroanal. Chem. 214 (1986) 103.
- 30. S. Komorsky Lovrič, M. Lovrič, M. Branica, Indian J. Chem. 29A (1990) 435.
- 31. S. Komorsky Lovrič, M. Lovrič, M. Branica, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1850.
- 32. M. Heyrovský, P.Mader, V. Veselá, M. Fedurco, J. Electroanal. Chem. 369 (1994) 53.
- M. Heyrovský, P.Mader, S. Vavřička, V. Veselá, M. Fedurco, J. Electroanal. Chem.
 430 (1997) 103.
- 34. B. Monterroso Marco, B. López Ruiz, Talanta 61 (2003) 733.
- 35. R. Payne, J. Electroanal. Chem. 41 (1973) 145.
- 36. R. R. Nazmutdinov, W. Schmickler, A. M. Kuznetsov, Chem. Phys. 310 (2005) 257.
- 37. R. R. Nazmutdinov, T. T. Zinkicheva, G. A. Tsirlina, Z. V. Kuz'minova, Electrochim. Acta 50 (2005) 4888.

13.M. 2014 A. Word - Wiewinnia