

*Poświęcamy Profesorowi Zbigniewowi Galusowi*

**NOWE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ  
I TESTOWANIA ELEKTROD  
JONOSELEKTYWNYCH DZIĘKI  
WYKORZYSTANIU ELEKTROCHEMICZNYCH  
TECHNIK PRĄDOWYCH**

NEW POSSIBILITIES OF APPLICATIONS AND  
TESTING ION-SELECTIVE ELECTRODES USING  
ELECTROCHEMICAL CURRENT-BASED  
TECHNIQUES

**Agata Michalska<sup>1</sup>, Krzysztof Maksymiuk<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup>Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
\*e-mail: kmaks@chem.uw.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Podstawowe właściwości i wykorzystanie elektrod jonoselektywnych
2. Wykorzystywane techniki elektrochemiczne
  - 2.1. Chronopotencjometria
  - 2.2. Woltamperometria
  - 2.3. Kulometria i amperometria
  - 2.4. Odwrotny tryb amperometryczny


Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

**Prof. dr hab. Agata Michalska** jest nauczycielem akademickim na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego od 1989 r. Jej tematyka badawcza dotyczy sensorów elektrochemicznych i optycznych, a ostatnio wykorzystania nanomateriałów w sensorach i nanosensorach, w tym nanowłókien uzyskanych w procesie elektroprzędzenia. W 2012 r. otrzymała tytuł naukowy profesora, a od 2022 r. ma status profesora zwyczajnego Uniwersytetu Warszawskiego. Jest autorką blisko 200 prac naukowych oryginalnych, przeglądowych i rozdziałów w monografiach. Od kilku lat jest redaktorem w czasopiśmie *Talanta*.




 <https://orcid.org/0000-0002-8509-1428>

---

**Prof. dr hab. Krzysztof Maksymiuk** jest nauczycielem akademickim na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego od 1983 r. Pracę doktorską wykonał pod kierunkiem prof. Zbigniewa Galusa. Jego tematyka badawcza dotyczy elektrochemii, polimerów przewodzących, sensorów elektrochemicznych i elektrod odniesienia oraz wykorzystania nanomateriałów w sensorach. W 2009 r. otrzymał tytuł naukowy profesora, a od 2021 r. ma status profesora zwyczajnego Uniwersytetu Warszawskiego. Jest autorem około 200 prac naukowych oryginalnych, przeglądowych i rozdziałów w monografiach.



 <https://orcid.org/0000-0002-3931-3798>

## ABSTRACT

Ion-selective electrodes are routine analytical tools used in industry, health care, environmental protection, etc. Over the decades, these sensors have been developed and optimized for applications in potentiometry.

However, recent years have shown that the application of electrochemical current based techniques can bring significant benefits, both in terms of improving analytical parameters and extending the area of research on the basic properties of this class of sensors. Using the above-mentioned techniques, it is possible, among others, to lower the detection limit, increase sensitivity and signal stability. Moreover, due to controlled modification of the composition of ion-selective membranes by galvanostatic polarization, analytical parameters of sensors working in potentiometric mode can be improved. These methods also offer the possibility to examine charge transport in electrode membranes and at phase boundaries, and to study mechanism of ion sensors work.

Keywords: ion-selective electrodes, chronopotentiometry, voltammetric methods, coulometric methods, amperometry

Słowa kluczowe: elektrody jonoselektywne, chronopotencjometria, metody woltamperometryczne, metody kulometryczne, amperometria

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

POT	– polioktylotiofen
PEDOT	– poli(3,4-etylenodioksytiofen)
PSS	– poli ( <i>para</i> -styrenosulfonian)

## WPROWADZENIE

Jedną z najważniejszych grup sensorów elektrochemicznych są elektrody jonoselektywne pracujące w trybie potencjometrycznym (bezprądowym) [1,2]. Do ich najważniejszych zalet należą bardzo korzystne parametry analityczne: duża selektywność, stabilność mierzonego sygnału potencjałowego, a także prosty sposób pomiaru i związana z tym nieskomplikowana i stosunkowo tania aparatura pomiarowa. Jednak ich istotnym ograniczeniem jest dość niska czułość i brak prostych sposobów modyfikowania ich parametrów analitycznych. Skutecznym sposobem rozwiązania tych problemów oraz rozszerzenia możliwości analitycznych takich elektrod jest zastosowanie typowych elektrochemicznych technik prądowych.

### 1. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI I WYKORZYSTANIE ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH

Elektrody jonoselektywne znane są już od ponad stu lat, pierwszą z nich była klasyczna elektroda szklana do pomiarów pH, której koncepcję opracowali Haber i Klemensiewicz w 1909 r. [3]. Później pojawiły się elektrody czułe na inne jony, w tym elektroda fluorkowa o bardzo dużym znaczeniu praktycznym i elektrody czułe na kationy. Obecnie dziedzina dotycząca elektrod jonoselektywnych osiągnęła dojrzałość i zapewniła możliwość oznaczania bardzo wielu różnych analitów [1,2]. Wprowadzono też wiele udoskonaleń w postaci membran plastycznych, konstrukcji pozbawionych ośrodka ciekłego (tzw. elektrody ze stałym kontaktem), czujniki jednorazowego użytku, układy wieloelektrodowe do analizy złożonych mieszanin. Z drugiej strony bardzo dobrze poznano i zrozumiano mechanizm działania takich czujników, co przyniosło poprawę parametrów analitycznych, przede wszystkim pozwoliło obniżyć granicę wykrywalności o przynajmniej kilka rzędów wielkości w stosunku do typowej granicy na poziomie  $10^{-5}$  lub  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> [4]. Jednocześnie elektrody te stały się rutynowym narzędziem analitycznym stosowanym m.in. w przemyśle i ochronie środowiska, a w szczególności są niezastąpione w diagnostyce medycznej.

Zależność mierzonego potencjału,  $E$ , od stężenia jonów może być opisana równaniem Nikolskiego-Eisenmana, będącego pochodną klasycznego równania Nernsta:

$$E = E^0 + (2,3RT / z_i F) \log \left( a_i + \sum_j K_{ij} a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (1)$$

gdzie  $a_i$  jest aktywnością jonów o ładunku  $z_i$ , na które elektroda jest „czuła” (nazywanych też jonami głównymi),  $a_j$  jest aktywnością jonów przeszkadzających,

$z_j$  jest ładunkiem jonu przeszkadzającego.  $K_{ij}$  to współczynnik selektywności,  $E^0$  jest wielkością stałą charakterystyczną dla danej elektrody,  $R$  jest stałą gazową,  $T$  temperaturą w K,  $F$  – stałą Faraday'a.

Istotnym mankamentem potencjometrii z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych jest ograniczona możliwość modyfikacji parametrów analitycznych czujnika, stanowiącej rutynę w innych technikach elektrochemicznych poprzez dobór warunków pomiarowych (np. w woltamperometrii jest to zakres potencjałów lub szybkość zmiany potencjału). Kolejnym ograniczeniem potencjometrii, wynikającym z równania Nikolskiego-Eisenmana, jest też czułość pomiaru, czyli nachylenie zależności mierzonego potencjału od logarytmu z aktywności jonów w roztworze, które jest określone przez równanie Nernsta (równanie Nikolskiego-Eisenmana). Dla jonów o ładunku  $\pm 3$ , czułość jest na tyle mała, że praktyczna przydatność sensorów potencjometrycznych w tym przypadku może budzić wątpliwości. Poza tym, samo oznaczenie może dotyczyć tylko jednego rodzaju jonów dla określonej elektrody, a obniżenie granicy wykrywalności można uzyskać w dość skomplikowany sposób, np. przez zmianę roztworu wewnętrznego lub zmianę procedury kondycjonowania. Ograniczenia dotyczą też selektywności, którą można w istotny sposób zmienić dopiero w wyniku zmiany składu membrany jonoselektywnej.

Skutecznym środkiem zaradczym dla przewyciężenia wspomnianych wyżej ograniczeń stało się zastosowanie w stosunku do sensorów potencjometrycznych typowych elektrochemicznych metod prądowych [5]. Do takiego wniosku skłoniły badaczy odkrycia dokonane w ostatnich dwóch dekadach XX wieku. Okazało się, że o mierzonym potencjale, jego zależności od aktywności jonów i od czasu decyduje nie tylko równowaga dotycząca wymiany jonowej, lecz także zjawiska o charakterze dynamicznym, przede wszystkim transport jonów przez granicę faz membrana jonoselektywna / roztwór, a także wewnątrz membrany – są to procesy typowe dla elektrochemicznych technik prądowych. Duże podobieństwo natury procesów zachodzących w elektrodach jonoselektywnych i typowych procesów elektrochemicznych skłoniło do wniosku, że właśnie zastosowanie elektrochemicznych technik prądowych może znacznie poszerzyć możliwości wykorzystania elektrod jonoselektywnych. Dzięki temu łatwiejsze stało się modyfikowanie warunków pomiarowych i możliwa stała się też istotna poprawa parametrów analitycznych. Wreszcie, wykorzystanie takich metod umożliwiło wprowadzenie prostych testów diagnostycznych sensorów oraz umożliwiło badanie pewnych elementów mechanizmu funkcjonowania wspomnianych czujników.

Jednak wprowadzenie metod prądowych pociągnęło za sobą konieczność rozwiązania problemu dotyczącego wysokiej rezystancji takich elektrod. Sensory potencjometryczne, w tym elektrody jonoselektywne, były konstruowane i optyma-

lizowane z punktu widzenia zastosowań w analizie potencjometrycznej, czyli w pomiarach, którym nie towarzyszy przepływ prądu. Z tego powodu, konstruując elektrody, nie traktowano znacznej rezystancji sensora jako problemu, z reguły rezystancja ta, wynikająca przede wszystkim z obecności membrany jonoselektywnej, jest bardzo duża, rzędu  $k\Omega$  lub  $M\Omega$ . Jednak nawet tak wysoka rezystancja nie stanowi istotnej przeszkody w pomiarze napięcia przy wykorzystaniu urządzeń o wysokiej rezystancji wejściowej.

Problem wysokiej rezystancji czujników w znacznej mierze rozwiązano w ostatnich dwóch dekadach i wtedy też można było zaobserwować znaczny postęp badań dotyczący zastosowania technik prądowych w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych.

Omówione w kolejnych rozdziałach badania dotyczą głównie typowych elektrod jonoselektywnych zawierających membrany plastyczne z plastyfikowanego polichlorku winylu, które w swoim składzie zawierają jonofor (ligand, zwykle obojętny elektrycznie, selektywnie oddziałujący z jonami analitu) oraz wymiennicz jonowy – dla elektrod czułych na kationy jest to wymiennicz kationowy zawierający duże aniony organiczne o charakterze lipofilowym i mobilne kationy, zwykle  $K^+$  lub  $Na^+$ . Rolą wymiennicza jonowego jest zapewnienie odpowiedniego przewodnictwa membrany oraz zapewnienie elektroobojętności w procesie wymiany jonowej. W szczególnych przypadkach zamiast wymiennicza jonowego wykorzystuje się sól lipofilową zawierającą duże organiczne kationy i aniony.

Dodatkowo elektroda zawiera roztwór wewnętrzny o dużym stężeniu jonów głównych (z zanurzoną w nim elektrodą chlorosrebrową) lub tzw. stały kontakt, czyli materiał stały charakteryzujący się dużą pojemnością elektryczną (zwykle różne formy węgla, np. nanorurki węglowe) lub taki, który może ulegać utlenianiu lub redukcji (np. polimer przewodzący lub polimer typu redoks).

## 2. WYKORZYSTYWANE TECHNIKI ELEKTROCHEMICZNE

### 2.1. CHRONOPOTENCJOMETRIA

Jedną z często wykorzystywanych i jeszcze niedawno najpopularniejszą techniką elektrochemiczną stosowaną w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych jest chronopotencjometria. Technika ta polega na rejestracji zależności potencjału elektrody od czasu w warunkach stałego natężenia prądu płynącego przez badany układ [6].

W klasycznych warunkach, czyli przy wykorzystaniu metalicznej elektrody pracującej, w obecności elektroaktywnego reagenta w roztworze elektrolitu, zależność potencjału od czasu charakteryzuje się gwałtowną zmianą rejestrowanego

potencjału po upływie tzw. czasu przejścia. Obserwowana nagle zmiana potencjału jest efektem polaryzacji stężeniowej prowadzącej do wyczerpania reagenta w przyelektrodowej warstwie dyfuzyjnej. W warunkach dyfuzji liniowej jako procesu ograniczającego szybkość procesu, pierwiastek kwadratowy z czasu przejścia,  $\tau$ , jest proporcjonalny do stężenia reagenta w głębi roztworu,  $c$ , zależność tę opisuje równanie Sanda:

$$\tau^{1/2} = \frac{nFAcD^{1/2}\pi^{1/2}}{2I} \quad (2)$$

gdzie:  $A$  jest powierzchnią elektrody,  $D$  – współczynnikiem dyfuzji formy docierającej do powierzchni elektrody,  $I$  – natężeniem prądu,  $n$  – liczbą wymienianych elektronów w reakcji, a  $F$  – stałą Faradaya.

Dzięki liniowej zależności pierwiastka z czasu przejścia od stężenia reagenta, wynikającej z równania Sanda, chronopotencjometria może być stosowana do celów analitycznych.

Na początku XXI wieku pojawiło się wiele prac dotyczących zastosowania chronopotencjometrii w pomiarach z udziałem elektrod jonoselektywnych. Szczególna przydatność chronopotencjometrii w takich warunkach może wynikać z dwóch powodów. Po pierwsze, stosując chronopotencjometrię łatwiej jest wyeliminować niepożądany efekt rezystancji. Rezystancja ta, inaczej niż w warunkach woltamperometrycznych, często nie powoduje deformacji rejestrowanej krzywej chronopotencjometrycznej, a jedynie jej przesunięcie wzdłuż osi potencjału. Po drugie, rejestrowanym sygnałem jest potencjał, dlatego łatwiej jest ocenić wpływ polaryzacji w porównaniu z warunkami bezprądowymi, charakterystycznymi dla typowych zastosowań elektrod jonoselektywnych.

Wśród zastosowań chronopotencjometrii w dziedzinie elektrod jonoselektywnych można wyróżnić kilka kierunków. Pierwszy dotyczy rejestrowania typowej charakterystyki potencjometrycznej – zależności potencjału od logarytmu aktywności jonów analitu, ale w warunkach polaryzacji galwanostatycznej. Dzięki takiej polaryzacji można uzyskać obniżenie granicy wykrywalności o kilka rzędów wielkości, możliwe staje się też oznaczanie jonów o dużym ładunku (równanie Nikolskiego-Eisenmana sugeruje, że w warunkach bezprądowych czułość oznaczenia potencjometrycznego jest bardzo mała). Dodatkowo, stosując polaryzację galwanostatyczną na etapie kondycjonowania elektrody, można wpłynąć na skład jonowy membrany i w rezultacie na parametry analityczne elektrody wykorzystywanej potem już w typowych, bezprądowych warunkach potencjometrycznych.



Drugi kierunek dotyczy bezpośredniego zastosowania chronopotencjometrii jako metody analitycznej, z wykorzystaniem zależności czasu przejścia od stężenia analitu (równanie Sanda, równanie 2), ale dla analitów, które nie są elektroaktywne (np.  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ), lecz mogą być oznaczane potencjometrycznie z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych.

Trzeci kierunek nie dotyczyłby już bezpośrednich zastosowań analitycznych, lecz badania natury zachodzących procesów i diagnostyki elektrod jonoselektywnych.

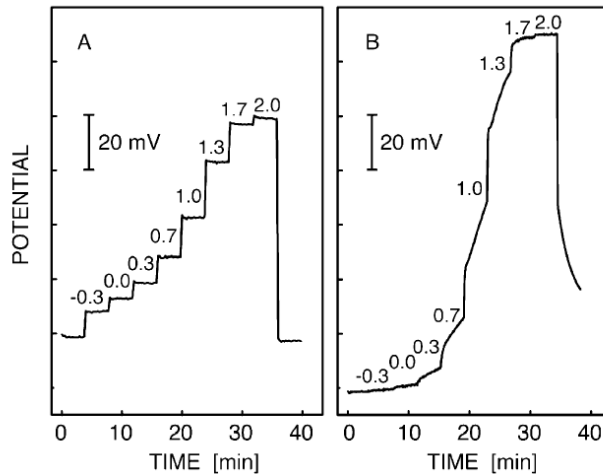
Pierwsze prace wykorzystujące chronopotencjometrię dotyczyły wpływu polaryzacji na charakterystykę potencjometryczną i wpływu takiej polaryzacji na obniżenie granicy wykrywalności [7-10]. W przypadku typowego pomiaru potencjału elektrody jonoselektywnej, czyli w warunkach obwodu otwartego, przyczyną podwyższonej granicy wykrywalności jest zwykle samorzutny wypływ jonów (np. kationów) z membrany lub z roztworu wewnętrznego elektrody, przez membranę, do roztworu próbki, wywołany gradientem stężeń między roztworem wewnętrznym a próbką. Stężenie tych jonów zarówno w roztworze wewnętrznym jak i w membranie jest zwykle dużo większe niż w próbce o małym stężeniu analitu.

Narzućcie odpowiedniego prądu katodowego, związanego z przepływem kationów z roztworu do membrany może zniwelować wspomniany efekt w przypadku elektrody czulej na kationy.

W zoptymalizowanych warunkach następuje znaczne obniżenie granicy wykrywalności (o dwa–trzy rzędy wielkości w stosunku do warunków bezprądowych). Jednak istotnym problemem jest tu konieczność starannego doboru wartości narzuconego prądu [11]. Zbyt niska wartość prądu katodowego nie spowoduje istotnej poprawy, natomiast zbyt wysoka wartość doprowadzi do odwrócenia kierunku przepływu jonów. Przy narzućcie dość wysokiego prądu katodowego będzie wymuszany przepływ kationów do membrany, w rezultacie, dla niskiego stężenia analitu w roztworze, stężenie przy powierzchni elektrody, w wyniku polaryzacji stężeniowej, może obniżyć się w porównaniu ze stężeniem w głębi roztworu. Takie obniżenie stężenia spowoduje dodatkowy spadek potencjału elektrody i odchylenie od liniowej zależności potencjału od logarytmu aktywności jonów w głębi roztworu. Pojawi się tzw. efekt ponadnernstowski, czyli przypadek, dla którego zależność potencjału od logarytmu aktywności w przybliżeniu liniowym daje nachylenia większe od nernstowskiego, efekt ten zwykle nie jest wykorzystywany analitycznie. Dodatkowym istotnym mankamentem opisaney metody może być zmienność potencjału w czasie pomiaru w zakresie niskich stężeń, wynikająca z postępującej polaryzacji stężeniowej w warstwie przyelektrodowej.

Lepsze efekty przyniosło zastosowanie polaryzacji w postaci pulsów prądowych, stosowane przy oznaczaniu jonów organicznych (np. oligopeptydów)

o dużym ładunku elektrycznym, w tym surfaktantów [12,13]. Przykładami takich analitów mogą być heparyna i protamina, których obecność ma znaczenie dla procesów krzepnięcia krwi. Jak wspomniano wcześniej, z równania Nernsta (lub równania Nikolskiego-Eisenmana) wynika, że dla jonów o dużym ładunku nachylenie zależności potencjału (w warunkach równowagowych) od logarytmu stężenia jest bardzo małe, czyli elektrody jonoselektywne w takim przypadku wydają się nieprzydatne. Jednak w rzeczywistości nachylenie takiej zależności jest dość duże, ponieważ jony organiczne (o dużej lipofilowości) wykazują znaczne powinowactwo do organicznego środowiska membrany. W rezultacie dochodzi do nieodwracalnego inkorporowania jonowego analitu, powodującego nieliniowość i zmienność w czasie obserwowaną dla krzywej zależności potencjału od logarytmu stężenia (Rys. 1B). W tej sytuacji pomocna okazała się pulsowa polaryzacja prądowa, w sposób kontrolowany wymuszająca określony przepływ jonów, zapewniająca w rezultacie stabilną w czasie charakterystykę analityczną o dużym nachyleniu (Rys. 1A).



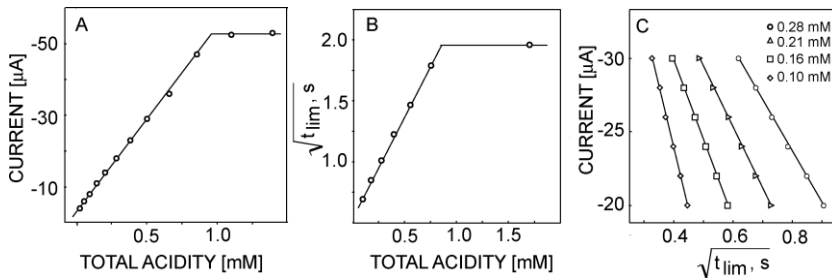
Rysunek 1. Zależność potencjału elektrody od stężenia protaminy zarejestrowana: (A) w obecności pulsowej polaryzacji galwanostatycznej i (B) w warunkach obwodu otwartego [12]. Przedrukowano za zgodą © 2003 American Chemical Society.

Figure 1. Dependence of the electrode potential on protamine concentration recorded: (A) in the presence of pulse galvanostatic polarization and (B) under open circuit conditions [12]. Reprinted with permission © 2003 American Chemical Society

Polaryzację można też zastosować na etapie kondycjonowania elektrody. Przykładem jest praca dotycząca elektrody czulej na jony potasu zawierającej w membranie (z plastyfikowanym polichlorku winylu) jonofor – walinomycynę [14]. Na etapie przygotowania membrany wprowadzono wymiennicz kationowy w postaci

solii sodowej, czyli membrana początkowo zawierała ruchliwe jony  $\text{Na}^+$ , nie zawierała natomiast jonów  $\text{K}^+$ . Poprzez zastosowanie katodowej polaryzacji galwanostatycznej w sposób kontrolowany wprowadzano do membrany znane ilości jonów  $\text{K}^+$ , prowadząc do uzyskania określonego stosunku liczby moli jonów  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$  w membranie. Względna zawartość jonów potasu i sodu wpływa na charakterystykę potencjometryczną rejestrowaną w warunkach bezprądowych po zakończeniu kondycjonowania. Okazało się, że najkorzystniejszy przebieg przejawiający się zależnością liniową w najszerszym zakresie stężeń uzyskuje się dla stosunku zawartości jonów potasu i sodu wynoszącego około 1:3. Dla większej zawartości jonów potasu następuje podwyższenie granicy wykrywalności (ze względu na wyciek jonów potasu z membrany), a dla mniejszej pojawia się efekt ponadnernstowski wynikający ze znacznego udziału procesu inkorporowania jonów potasu do membrany i wiązania się z jonoforem przy jednoczesnym uwalnianiu jonów sodu.

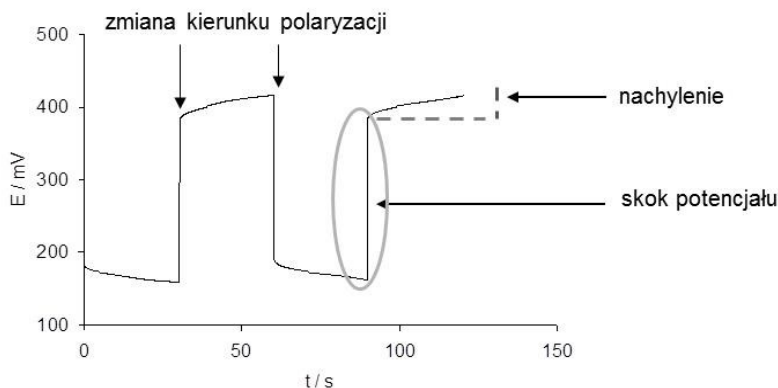
Drugi kierunek zastosowań chronopotencjometrii odwołuje się do bezpośredniego analitycznego wykorzystania tej metody. Przykładowa praca [15] dotyczy oznaczania słabych kwasów, które nie są elektroaktywne, przy wykorzystaniu elektrody z membraną czułą na jony wodorowe. Tym razem przy zastosowaniu stałego prądu do membrany inkorporowane są jony wodorowe pochodzące z dysocjacji słabego kwasu. W trakcie procesu kolejne cząsteczki ulegają dysocjacji, a ich ubytek jest uzupełniany w wyniku dyfuzji słabego kwasu z głębi roztworu. Jednak w wyniku polaryzacji stężeniowej następuje stopniowy spadek stężenia reagenta w pobliżu powierzchni elektrody aż do osiągnięcia wartości praktycznie zerowej. Prowadzi to do gwałtownej zmiany potencjału, czyli jest osiągnany czas przejścia, analogicznie jak dla klasycznej chronopotencjometrii (równanie Sanda, równanie 2). Potwierdza to też obserwowana, przedstawiona na Rys. 2, zależność liniowa pierwiastka z czasu przejścia od stężenia analitu (B) i stosowanego prądu (C), uzyskano też liniową zależność prądu stosowanego w trybie pulsowym, wywołującego wyczerpanie kwasu w warstwie przyelektrodowej od stężenia kwasu (A).



Rysunek 2. Obserwowane zależności liniowe: (A) prądu granicznego od całkowitego stężenia kwasu, (B) pierwiastka z czasu przejścia od całkowitego stężenia kwasu i (C) pierwiastka z czasu przejścia od prądu dla różnych stężeń kwasu podanych na górze [15]. Przedrukowano za zgodą © 2008 American Chemical Society.

Figure 2. Observed linear relationships: (A) limiting (end point) current as a function of total acidity, (B) square root of titration end point as a function of total acidity and (C) square root of end point time as a function of applied current for fixed total acidities shown as inset [15]. Reprinted with permission © 2008 American Chemical Society.

Trzeci obszar zastosowań to diagnostyka elektrod jonoselektywnych. Należy tutaj wymienić przede wszystkim metodę zaproponowaną przez Bobacka [16]. Polaryzując elektrodę jonoselektywną naprzemiennie, przy użyciu prądu anodowego i katodowego o małej wartości (zwykle rzędu nA), uzyskuje się zależność przedstawioną schematycznie na Rys. 3. Skok potencjału towarzyszący zmianie kierunku polaryzacji wyraża omowy spadek potencjału. Na podstawie tego skoku, znając natężenie prądu, można wyznaczyć rezystancję membrany jonoselektywnej. Z kolei, liniowy charakter zależności potencjału od czasu w trakcie polaryzacji anodowej lub katodowej wskazuje na charakterystykę pojemnościową elektrody, duża pojemność (wynikająca zwykle z obecności stałego kontaktu) przekłada się na dużą stabilność potencjału rejestrowanego w warunkach obwodu otwartego. W rezultacie, krótki pomiar chronopotencjometryczny (trwający najwyżej kilka minut) może dostarczyć informacji zarówno o rezystancji membrany, jak i o pojemności decydującej o stabilności potencjału elektrody, zastępując typową długotrwałą (wielogodzinną lub wielodniową) procedurę pomiaru zależności potencjału od czasu w warunkach obwodu otwartego. Stąd, w krótkim czasie można wyciągnąć wniosek o tym, czy pojemność elektryczna stałego kontaktu jest na tyle wysoka, aby zapewnić stałość rejestrowanych dla sensora potencjałów w czasie.



$$\text{nachylenie} = I / C$$

$$\text{skok potencjału} = 2I \cdot R$$

Rysunek 3. Przykładowe katodowo-anodowe krzywe chronopotencjometryczne zarejestrowane dla elektrody jonoselektywnej ze stałym kontaktem;  $C$ : pojemność,  $R$ : rezystancja,  $I$ : natężenie prądu.

Figure 3. Exemplary cathodic-anodic chronopotentiometric curves recorded for an ion-selective electrode with solid contact;  $C$ : capacitance,  $R$ : resistance,  $I$ : current.

Badania dotyczące zachowania się elektrod jonoselektywnych w warunkach polaryzacji galwanostatycznej były też uzupełniane wynikami uzyskanymi metodami nieelektrochemicznymi. Jedną z najbardziej owocnych technik okazała się w tym przypadku spektrometria mas z ablacją laserową.

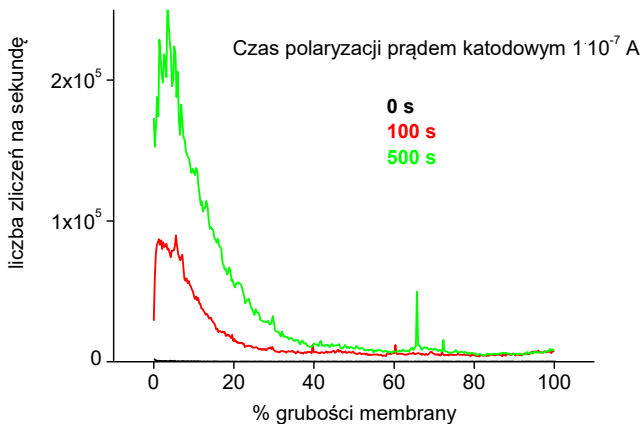
Metoda spektrometrii mas z ablacją laserową jest wykorzystywana do oznaczania składu pierwiastkowego próbek stałych. Próbka jest naświetlana wiązką światła laserowego, która powoduje ablację niewielkiej porcji materiału z powierzchni próbki, a przy kolejnych pulsach stopniowo z głębi próbki. Następnie materiał uwolniony z próbki jest przenoszony strumieniem gazu nośnego (argonu) do spektrometru mas, gdzie następuje fragmentacja do formy atomowej i jonizacja w plazmie indukcyjnie sprzężonej. Powstałe zjonizowane atomy kierowane są do analizatora mas i wyznaczane są strumienie jonowe dla różnych izotopów (dla różnych wartości stosunku masy jonu do ładunku). Podkreślić należy, iż metoda w ogólności oznacza całkowitą zawartość danego pierwiastka w próbce, która w przypadku badania membran jonoselektywnych jest tożsama z liczbą jonów obecnych w próbce – membranie.

Istotną cechą i jednocześnie ogromną zaletą takiej metody jest wspomniana możliwość pobierania materiału nie tylko z powierzchni, ale również z głębi próbki, przy odpowiednio dłuższym czasie naświetlania wiązką laserową. W rezultacie rejestrowaną zależność sygnału analitycznego (stosunek masy do ładunku) od czasu naświetlania można łatwo przekształcić do zależności sygnału od głębokości, czyli uzyskać profil stężeniowy określonego pierwiastka (izotopu) w próbce. Dzięki temu

omawiana metoda umożliwia analizę w trzech wymiarach przestrzennych, poprzez określanie rozkładu badanych pierwiastków zarówno na powierzchni (przez zmianę miejsca naświetlania) jak i w głębi materiału próbki.

W naszych badaniach podjęliśmy próbę określenia wpływu przepływającego prądu na profile stężeniowe jonów w membranie selektywnej na kationy i w rezultacie sprawdzenia przydatności równań opisujących transport jonowy w warunkach galwanostatycznych, ale wyprowadzonych i sprawdzonych dla roztworów elektrolitu [17].

Na Rys.4 przedstawiono profile stężeniowe jonów ołowiu (izotopu  $^{208}\text{Pb}$ ) w membranie czulej na jony ołowiu po katodowej polaryzacji galwanostatycznej dla różnych czasów przepływu prądu [17]. Płynący prąd katodowy był sprzężony z inkorporowaniem jonów ołowiu(II) do membrany. Przy braku przepływu prądu zawartość jonów ołowiu(II) w membranie była niewielka, na poziomie tła. Jednak po narzuceniu prądu katodowego następował znaczny wzrost zawartości jonów ołowiu(II) w warstwie membrany sąsiadującej z roztworem, wzrost był tym większy im dłuższy czas polaryzacji. Jednocześnie w miarę oddalania się od granicy faz z roztworem zawartość jonów ołowiu(II) w membranie malała.



Rysunek 4. Natężenie sygnału spektrometrii mas w funkcji głębokości wnikania promienia laserowego (odpowiadającej odległości od powierzchni membrany) otrzymane dla elektrody niepolaryzowanej (czarna linia) oraz membrany polaryzowanej prądem katodowym o natężeniu  $0.1 \mu\text{A}$  w ciągu 100 s (czerwona linia) lub 500 s (zielona linia) z roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  [17].

Figure 4. Intensity of mass spectrometry signal as a function of laser ablation penetration depth (corresponding to distance from the membrane surface) obtained for non-polarized membranes (black line), membrane polarized by cathodic current  $0.1 \mu\text{A}$  applied for 100 s (red line) or 500 s (green line) from  $10^{-3} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$  solution [17].

W warunkach polaryzacji galwanostatycznej i transportu dyfuzyjnego, stężenie jonów na granicy faz,  $c(0,t)$ , można opisać równaniem [6]:

$$c(0,t) = c^0 + \frac{2I}{nFA(D\pi)^{1/2}} t^{1/2} \quad (3)$$

gdzie  $c^0$  jest stężeniem w głębi fazy,  $I$  natężeniem prądu,  $t$  czasem polaryzacji,  $D$  współczynnikiem dyfuzji jonów,  $A$  powierzchnią elektrody, pozostałe symbole mają zwykle znaczenie.

Ponieważ początkowo membrana nie zawierała jonów ołowiu ( $c^0 = 0$ ), równanie sugeruje liniową zależność stężenia w membranie przy granicy z roztworem (intensywności sygnału spektrometrii mas) od pierwiastka z czasu polaryzacji. Uzyskane wyniki potwierdziły tę zależność.

Jedną z ostatnich prac dotyczących wykorzystania chronopotencjometrii w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych dotyczy śledzenia zmian potencjału elektrody oraz odpowiedzi optycznej w postaci natężenia fluorescencji [18]. Badania przeprowadzono na modelowym przykładzie elektrody czulej na jony potasu z jonoforem-walinomycyną i typową membraną z plastyfikowanego polichlorku winylu, która dodatkowo zawierała nanocząstki polimeru przewodzącego – polioktylotiofenu (POT). Polimer ten wykazuje fluorescencję, gdy jest w stanie obojętnym (nieutlenionym), dla polimeru utlenionego (domieszkowanego) fluorescencja wygasa.

W warunkach galwanostatycznej polaryzacji katodowej badanej elektrody następowała redukcja utlenionego POT do formy obojętnej, czemu towarzyszył znaczny wzrost natężenia sygnału fluorescencyjnego, na tej podstawie wyznaczono „optyczny” czas przejścia. Jednocześnie obserwowano typowy dla redukcji polimeru stopniowy spadek potencjału w czasie, a następnie gwałtowne obniżenie wskazujące na osiągnięcie „potencjałowego” czasu przejścia. Interesujące jest porównanie czasów przejścia rejestrowanych w trybie optycznym i elektrochemicznym. Okazało się, że „optyczny” czas przejścia jest wyraźnie krótszy niż jego odpowiednik „potencjałowy”. Wynika to stąd, że sygnał optyczny pojawia się w początkowej fazie redukcji utlenionego polimeru, gdy ograniczenia ze strony transportu jonowego i polaryzacji stężeniowej jeszcze nie odgrywają istotnej roli. Z kolei, dla sygnału „potencjałowego” czas przejścia odpowiada już dość zaawansowanemu procesowi obniżenia stężenia jonów potasu w roztworze w warstwie przyelektrodowej, gdy znaczna część polimeru już uległa redukcji.

Dodatkowo czas przejścia dla niskich stężeń jonów potasu, jest nieoczekiwanie liniową funkcją stężenia, a nie kwadratu stężenia jak wynikałoby z równania Sanda. Oznacza to występującą w tym przypadku słabiej wyrażoną zależność czasu przejścia

od stężenia, co można tłumaczyć nałożeniem ograniczeń w transporcie jonowym występujących zarówno w roztworze jak i w membranie.

Interesującym efektem ubocznym polaryzacji galwanostatycznej elektrod jonoselektywnych jest występowanie efektu prostownikowego [19]. Przy pewnym kierunku polaryzacji zmiany potencjału są niewielkie, natomiast przy odwrotnym kierunku zmiany te są bardzo duże, co wynika z istotnych ograniczeń w przepływie jonów. Przykładem jest polaryzacja elektrody czulej na jony potasu ze stałym kontaktem z polimeru przewodzącego – polipirolu. W przypadku polaryzacji katodowej jony potasu są inkorporowane z roztworu KCl do membrany z jonoforem (walinomycyną), a następnie do warstwy polipirolu, w trakcie procesu następuje niewielki spadek potencjału. W procesie anodowym kationy są usuwane z warstwy polipirolu, przenoszone przez membranę i uwalniane do roztworu. Jednak, ponieważ polipirol jest typowym polimerem aniono-wymiennym, zawierającym niewielkie ilości kationów, zaś membrana jonoselektywna nie jest przepuszczalna dla anionów, w pobliżu granicy faz polimer / membrana następuje istotne wyczerpanie kationów potasu, co może prowadzić do znacznego wzrostu potencjału, sięgającego 3 V.

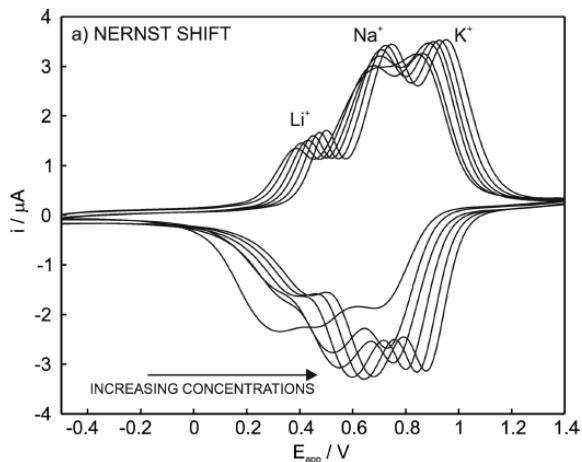
## 2.2. WOLTAMPEROMETRIA

Jak wspomniano wcześniej, ograniczeniem w stosowaniu elektrochemicznych technik prądowych w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych jest wysoka rezystancja membran. Ma to szczególnie niekorzystny wpływ w przypadku woltamperometrii, ponieważ wysoka rezystancja prowadzi do znacznej deformacji rejestrowanych krzywych. W tym przypadku pomocne okazało się zastosowanie znacznie cieńszych membran o niezbyt dużej rezystancji, przy nakładaniu membran szczególnie przydatna okazała się metoda *spin coating*, czyli nakładania roztworu składników membrany na wirującą powierzchnię. O ile tradycyjne membrany z plastyfikowanego polichlorku winylu mają grubość rzędu kilkudziesięciu lub nawet kilkuset mikrometrów, to grubość membran wykorzystywanych w woltamperometrii z reguły nie przekracza setek nanometrów.

W odniesieniu do elektrod jonoselektywnych stosowane są różne metody woltamperometryczne – przede wszystkim woltamperometrii cyklicznej i inwersyjnej, ale były też sporadyczne doniesienia o wykorzystaniu metod pulsowych.

Badania metodą woltamperometrii cyklicznej rozwijali głównie Crespo i Cuartero ze współpracownikami (np. [20]). Wykorzystując metodę woltamperometryczną i membranę jonoselektywną z odpowiednimi jonoforami, można w selektywny sposób oznaczać występujące obok siebie kationy, np. litowców (Rys. 5).





Rysunek 5. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane dla elektrod jonoselektywnych z jonoforami selektywnymi dla jonów  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ , dla różnych stężeń jonów w zakresie od  $3,16 \cdot 10^{-5}$  do  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  [20]. Przewidywano za zgodą © 2016 American Chemical Society.

Figure 5. Voltammetric curves recorded for ion-selective electrodes with ionophores selective for  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions, for different ion concentrations within the range from  $3.16 \cdot 10^{-5}$  to  $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  [20]. Reprinted with permission © 2016 American Chemical Society.

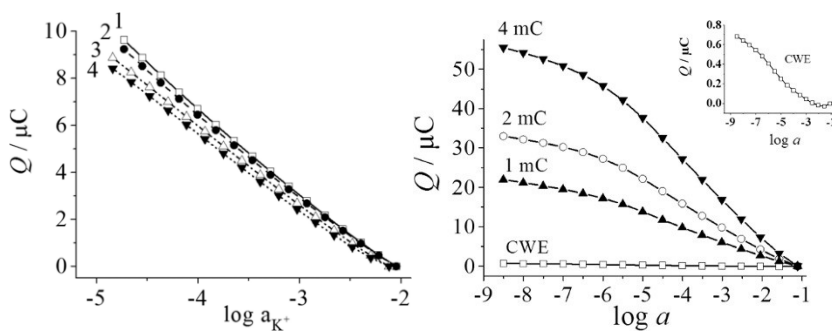
Należy zaznaczyć, że liniową zależność prądu piku od stężenia uzyskuje się tylko dla dość niskich stężeń analitu w roztworze próbki, ponieważ wtedy transport jonów w roztworze staje się czynnikiem ograniczającym szybkość całego procesu. Jednak dla wyższych stężeń analitu o szybkości procesu decydują zjawiska zachodzące w innym ośrodku, np. transport jonów w membranie. Szybkość takich procesów nie zależy od stężenia jonów analitu w roztworze, dlatego zanika też zależność prądu piku od stężenia. Z drugiej strony, ponieważ równowaga wymiany jonowej na granicy faz membrana / roztwór jest włączona w ciąg zachodzących przemian, położenie piku prądowego jest skorelowane z wartością potencjału membranowego. W rezultacie położenie piku na osi potencjału będzie w sposób nernstowski zależec liniowo od logarytmu stężenia (aktywności) analitu (jak na Rys. 5).

W przypadku zastosowań voltamperometrii inwersyjnej na szczególną uwagę zasługują prace wykonane w grupie badawczej Amemiya [21,22]. Jedną z przykładowych prac dotyczy oznaczania jonów chloranowych(VII) z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej ze stałym kontaktem z polimeru przewodzącego – poli(oktylotiofenu) (POT). W pierwszym etapie (zateżnienia) autorzy wprowadzali do membrany jony analitu, np. jony  $\text{ClO}_4^-$  po przyłożeniu

potencjału dodatniego, wymuszającego utlenianie POT. Następnie po narzuceniu odpowiedniego potencjału ujemnego następowała redukcja POT i związane z tym uwalnianie nagromadzonych jonów z polimeru i membrany, a rejestrowany prąd piku informował o zawartości analitu. Uzyskano w ten sposób bardzo niskie granice wykrywalności, wynoszące około 0,2–0,5 nmol/dm<sup>3</sup>.

### 2.3. KULOMETRIA I AMPEROMETRIA

W odniesieniu do elektrod jonoselektywnych są też stosowane metody kulometryczne [23], rozwijane przede wszystkim przez Bobacka i współpracowników [24-27]. Metoda kulometryczna w tym przypadku polega na wykorzystaniu elektrod jonoselektywnych, dla których sygnał potencjałowy został zastąpiony przez pomiar ładunku. Autorzy pracy [25] zastosowali elektrodę jonoselektywną ze stałym kontaktem z polimeru przewodzącego (poli(3,4-etylenodiotiofenu), domieszkowanego jonami *p*-styrenosulfonianowymi, PEDOT(PSS)), do której przykładano określony potencjał (względem elektrody odniesienia). Zmiana stężenia jonów analitu zmieniała potencjał równowagowy elektrody, zgodnie z równaniem Nikolskiego-Eisenmana (równanie 1) i w rezultacie zmieniała się wartość przyłożonego nadpotencjału, jako różnicy między narzuconym potencjałem równym stałemu potencjałowi elektrody i potencjałem równowagowym. W wyniku tego przepływał ładunek utleniania lub redukcji polimeru przewodzącego – stałego kontaktu. Dzięki stałej wartości pojemności stałego kontaktu z polimeru przewodzącego, ładunek ten był proporcjonalny do zmiany potencjału (istniejącego nadpotencjału) i w konsekwencji zależał liniowo, poprzez równanie Nernsta lub równanie Nikolskiego-Eisenmana, od logarytmu aktywności jonów analitu w próbce. Dobierając ilość materiału stałego kontaktu, można wpływać na jego pojemność i w rezultacie wartość ładunku odpowiadającą określonej zmianie potencjału. W ten sposób można zmieniać / zwiększać czułość metody. Dzięki temu metodę tę można wykorzystać do rejestracji niewielkich zmian stężenia analitu, gdzie typowy pomiar potencjometryczny nie daje zadowalających rezultatów ze względu na zbyt małą czułość. Rys. 6 przedstawia tego typu zależność dla różnych grubości (i w rezultacie pojemności) warstw PEDOT(PSS).



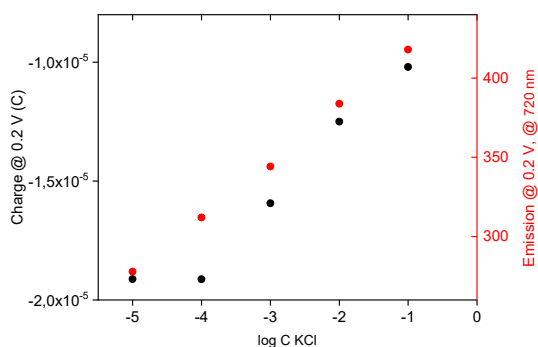
Rysunek 6 (Po lewej) Zależność sumarycznego ładunku,  $Q$ , od logarytmu aktywności jonów  $K^+$  dla elektrody czulej na jony  $K^+$  ze stałym kontaktem PEDOT(PSS) o ładunku polimeryzacji 1 mC, dla stopniowo rozcieńczanych roztworów KCl. Liczby oznaczają pomiar (1) bez elektrolitu podstawowego i mieszania, (2) bez elektrolitu podstawowego, lecz z mieszaniem, (3) z NaCl o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  jako elektrolitem podstawowym, (4) z tym samym elektrolitem podstawowym i z mieszaniem. (Prawa strona) Zależność ładunku od logarytmu aktywności jonów  $K^+$  dla elektrody czulej na jony  $K^+$  w nieobecności stałego kontaktu (CWE, *coated wire electrode*) i ze stałym kontaktem PEDOT(PSS) o ładunku polimeryzacji 1 mC, 2 mC i 4 mC [25]. Przedrukowano za zgodą © 2016 American Chemical Society.

Figure 6. (Left panel) Cumulated charge  $Q$  vs logarithm of the  $K^+$  activity for a  $K^+$ -selective electrode with PEDOT(PSS) solid contact of polymerization charge 1 mC during stepwise dilution of KCl solution. Numbers indicate measurements done (1) without background electrolyte or stirring (2) without background electrolyte with stirring (3) with 0.1 M NaCl as background electrolyte and (4) with 0.1 M NaCl as background electrolyte and with stirring. (Right panel) Charge vs logarithm of activity for  $K^+$ -selective electrode in the absence of solid contact (CWE, *coated wire electrode*), in the presence of PEDOT(PSS) solid contact with polymerization charge 1 mC, 2 mC, and 4 mC [25]. Reprinted with permission © 2016 American Chemical Society.

Podobne możliwości oferuje tryb amperometryczny, w tym przypadku rejestrację ładunku zastępuje się rejestracją prądu redukcji stałego kontaktu z polimeru przewodzącego, stowarzyszonego z inkorporowaniem kationów do membrany, a następnie do warstwy polimeru przewodzącego. W pracy [28] sprawdzaliśmy przydatność trybu amperometrycznego w odniesieniu do elektrody z membraną czułą na jony potasu i stałym kontaktem polipirolowym. Uzyskaliśmy liniową zależność prądu redukcji kontaktu polipirolowego, połączonej z inkorporowaniem jonów potasu, od logarytmu stężenia analitu (jonów potasu). Zaletą metody amperometrycznej była możliwość wpływania na czułość oznaczenia (nachylenie wspomnianej zależności liniowej), zależną od przyłożonego potencjału i rezystancji membrany. Inną, istotną zaletą tej metody, w porównaniu z klasyczną potencjometrią, było też wyraźne, przekraczające rząd wielkości, obniżenie granicy wykrywalności. Efekt ten był rezultatem wymuszonego przepływu jonów potasu do membrany, kompensującego samorzutne uwalnianie tych jonów do roztworu.

Interesującą metodą jest kulometria „wyczerpująca” z cienkiej warstwy roztworu, np. w wąskiej rurce z umieszczoną wewnątrz elektrodą i ścianką pełniącą rolę membrany [29,30]. Taka procedura ma dwie istotne zalety: umożliwia całkowite usunięcie interferenta z roztworu oraz poprzez całkowanie zarejestrowanego prądu jonowego po czasie uzyskuje się ładunek proporcjonalny do ilości analitu – znając objętość roztworu można wyznaczyć stężenie analizowanych jonów.

W jednej z ostatnich prac badania kulometryczne uzupełniliśmy o badania optyczne z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencyjnej [31]. Badania przeprowadziliśmy na modelowym przykładzie elektrody czułej na jony potasu z jonoforem-walinomycyną i typową membraną z plastyfikowanego polichlorku winylu, która dodatkowo zawierała nanocząstki polimeru przewodzącego – polioktylotiofenu (POT).



Rysunek 7 Zależność ładunku rejestrowanego przy potencjale 0,2 V i natężenia fluorescencji od logarytmu stężenia KCl dla badanego układu woltamperometryczno-fluorymetrycznego [31]. Przedrukowano za zgodą © 2021 American Chemical Society.

Figure 7. Dependence of the charge recorded at potential 0.2 V and fluorescence intensity on logarithm of KCl concentration for the studied voltammetric-fluorimetric system [31]. Reprinted with permission © 2021 American Chemical Society.

Jak wspomniano wcześniej, polimer ten wykazuje fluorescencję, gdy jest w stanie obojętnym (nieutlenionym), dla polimeru utlenionego fluorescencja wygasa. Jak pokazano na Rys. 7 w warunkach polaryzacji przy potencjale 0,2 V, odpowiadającym redukcji utlenionego POT i inkorporowaniu kationów potasu do membrany, obserwuje się liniowy wzrost ładunku redukcji ze wzrostem wartości logarytmu stężenia jonów potasu, jednocześnie następuje też liniowy wzrost natężenia fluorescencji towarzyszącej redukcji polimeru przewodzącego. Oznacza to możliwość zastosowania dualnego trybu detekcji / oznaczania, zarówno kulometrycznego jak i optycznego (fluorymetrycznego).

#### 2.4. ODWROTNY TRYB AMPEROMETRYCZNY

Innym rozwiązaniem jest tzw. „odwrotny tryb amperometryczny”, gdzie sensor elektrochemiczny, np. elektroda jonoselektywna, jest umieszczony w typowym układzie trójelektrodowym, jednak ze zmienioną rolą poszczególnych elektrod. Sensor pełni tu rolę „elektrody odniesienia”, natomiast na elektrodzie pracującej przebiega pewien proces elektrodowy. Układ pracuje w warunkach potencjostatycznych, przy stałym potencjale elektrody pracującej względem elektrody odniesienia. Zmiana stężenia jonów, na które czuła jest elektroda jonoselektywna, wywołuje przesunięcie jej potencjału i w rezultacie (w warunkach potencjostatycznych) taką samą zmianę potencjału elektrody pracującej, prowadzącą do innej wartości płynącego prądu [32].

W naszych badaniach jako elektrodę pracującą wykorzystaliśmy elektrodę chlorosrebrową w obecności dużego stężenia jonów chlorkowych w roztworze próbki. Jest to elektroda o małej polaryzowalności, charakteryzująca się bardzo dużą (stromą) zależnością prądu od przyłożonego potencjału. W takim układzie niewielki wzrost lub obniżenie stężenia analitu wywołuje pewną zmianę potencjału „elektrody odniesienia”, w tym przypadku potasowej lub wapniowej elektrody jonoselektywnej. Tak jak wspomniano wyżej, w trybie amperometrycznym (potencjostatycznym) ta zmiana potencjału „elektrody odniesienia” wywoła identyczną zmianę potencjału przyłożonego do elektrody pracującej. Ponieważ elektroda pracująca charakteryzuje się małą polaryzowalnością, nawet niewielkie przesunięcie potencjału przyłożonego do tej elektrody będzie skutkowało bardzo dużą zmianą rejestrowanego prądu, który może być traktowany jako silnie wzmocniony sygnał analityczny. Wykazaliśmy, że w takich warunkach rejestrowany prąd anodowy dla elektrody chlorosrebrowej jest proporcjonalny nie do logarytmu stężenia (jak wynikałoby z równania Nikolskiego-Eisenmana, równanie 1), lecz wprost do stężenia jonów wapnia lub potasu w próbce. Zależność ta obejmuje wprawdzie wąski zakres stężeń, rzędu  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, lecz jednocześnie możliwe jest zarejestrowanie nawet niewielkich zmian stężenia, praktycznie niewykrywalnych w typowych warunkach potencjometrycznych [33].

#### UWAGI KOŃCOWE

Elektrody jonoselektywne, konstruowane i optymalizowane z myślą o zastosowaniach w analizie potencjometrycznej, w coraz większym stopniu są wykorzystywane w typowych elektrochemicznych pomiarach prądowych. W rezultacie pojawiają się dodatkowe możliwości wpływania na przebieg pomiaru poprzez dobór potencjału, czasu czy trybu polaryzacji. Prowadzi to do poprawy parametrów analitycznych, takich jak granica wykrywalności, selektywność i czułość poprzez

wpływanie na procesy przeniesienia jonów zachodzące na granicy faz membrana / roztwór elektrolitu i na procesy transportu jonów w membranie.

Można sądzić, że zastosowanie typowych technik elektrochemicznych (woltamperometria, kulometria, chronopotencjometria), gdzie elektrodą pracującą jest elektroda jonoselektywna, przyniesie dobre rezultaty, wymaga to jednak jeszcze dopracowania procedur pomiarowych i odpowiedniego przygotowania elektrod. Zasadniczym problemem jest tu wysoka rezystancja membran i niekiedy dość złożony przebieg procesu. Rolę zbyt wysokiej rezystancji można ograniczyć, dobierając odpowiednio cienkie membrany z dużą zawartością składników jonowych, charakteryzujących się rezystancją pozwalającą na wykorzystanie typowych metod elektrochemicznych, np. woltamperometrycznych.

### PODZIĘKOWANIE

Praca powstała dzięki finansowaniu z projektu badawczego Opus 2018/31/B/ST5/02687 Narodowego Centrum Nauki, przyznanego na lata 2019-2025.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Cammann, Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. WNT, Warszawa, 1977.
- [2] K.N. Mikhelson, Ion-Selective Electrodes. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [3] F. Haber, Z. Klemensiewicz, Z. Phys. Chem., 1909, **67**, 385.
- [4] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**, 11347.
- [5] D. Kałuża, A. Michalska, K. Maksymiuk, *ChemElectroChem.*, 2022, **9**, e202100892
- [6] Z. Galus, Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej. Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1977 i inne.
- [7] E. Pergel, R.E. Gyurcsanyi, K. Toth, E. Lindner, Anal. Chem., 2001, **73**, 4249.
- [8] A. Michalska, J. Dumańska, K. Maksymiuk, Anal. Chem., 2003, **75**, 4964.
- [9] I. Bedlechowicz, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Maj-Żurawska, Sens. Actuators B, 2005, **108**, 836.
- [10] G. Lisak, F. Ciepela, J. Bobacka, T. Sokalski, L. Harju, A. Lewenstam, Electroanalysis, 2013, **25**, 123.
- [11] M.A. Peshkova, T. Sokalski, K.N. Mikhelson, A. Lewenstam, Anal. Chem., 2008, **80**, 9181.
- [12] A. Shvarev, E. Bakker, J. Am. Chem. Soc., 2003, **125**, 11192.
- [13] A.K. Bell-Vlasov, J. Zajda, A. Eldourghamy, E. Malinowska, M.E. Meyerhoff, Anal. Chem., 2014, **86**, 4041.
- [14] P. Pawłowski, A. Kisiel, A. Michalska, K. Maksymiuk, Talanta, 2011, **84**, 814.
- [15] K.L. Gemene, E. Bakker, Anal. Chem., 2008, **80**, 3743.
- [16] J. Bobacka, Anal. Chem., 1999, **71**, 4932.
- [17] A. Michalska, M. Wojciechowski, E. Bulska, K. Maksymiuk, Electrochem. Commun., 2008, **10**, 61.
- [18] J. Kalisz, K. Węgrzyn, K. Maksymiuk, A. Michalska, ChemElectroChem., 2021, **8**, 4129.

- [19] A. Kisiel, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Synth. Met.*, 2018, **246**, 246.
- [20] M. Cuartero, G.A. Crespo, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 1654.
- [21] Y. Kim, S. Amemiya, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 6056.
- [22] Y. Kim, P.J. Rodgers, S. Amemiya, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 7262.
- [23] J. Zhai, D. Yuan, X. Xie, *Sensors & Diagnostics*, 2022, **1**, 213.
- [24] E. Hupa, U. Vanamo, J. Bobacka, *Electroanalysis*, 2015, **27**, 591.
- [25] U. Vanamo, E. Hupa, V. Yrjäne, J. Bobacka, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 4369.
- [26] Z. Jarolimova, T. Han, U. Mattinen, J. Bobacka, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 2018, **90**, 8700.
- [27] T. Han, U. Mattinen, J. Bobacka, *ACS Sensors*, 2019, **4**, 900.
- [28] E. Jaworska, P. Pawłowski, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Electroanalysis*, 2019, **31**, 343.
- [29] E. Grygolicz-Pawlak, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 4537.
- [30] M. Sohail, R.D. Marco, K. Lamb, E. Bakker, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **744**, 39.
- [31] K. Węgrzyn, J. Kalisz, E. Stelmach, K. Maksymiuk, A. Michalska, *Anal. Chem.*, 2021, **93**, 10084.
- [32] G.A. Crespo, G. Mistlberger, E. Bakker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 205.
- [33] J. Kalisz, K. Węgrzyn, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Electrochim. Acta*, 2022, **427**, 140886.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 kwietnia 2024 r.

