



**AGH**

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

**Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Chemii Analitycznej**

**AUTOREFERAT**

**NOWE CZUJNIKI ELEKTROCHEMICZNE  
- PROJEKTY, CHARAKTERYSTYKA  
I ZASTOSOWANIE**

**mgr inż. Katarzyna Jedlińska**

**PROMOTOR: prof. dr hab. inż. Bogusław Baś**



# Spis treści

---

Wstęp .....	4
Tematyka i cel badań .....	6
Odnawialna błonkowa multi-elektroda amalgamatowa $RAgLAFm-E$ .....	8
Odnawialna błonkowa elektroda z galinstanu $G(Ag)FE$ .....	10
Odnawialna srebrna elektroda pierścieniowa zintegrowana z <i>quasi</i> -referencyjną elektrodą odniesienia $RAgABE-AgABQRE$ .....	12
Bi-dyskowa elektroda z węgla szklanego $b-DGCE$ .....	14
Bi-pasmowa mikroelektroda srebrna $b-BAgmE$ .....	16
Podsumowanie i wnioski .....	18
Publikacje stanowiące podstawę Dysertacji Doktorskiej .....	24
Bibliografia .....	25

# Wstęp

---

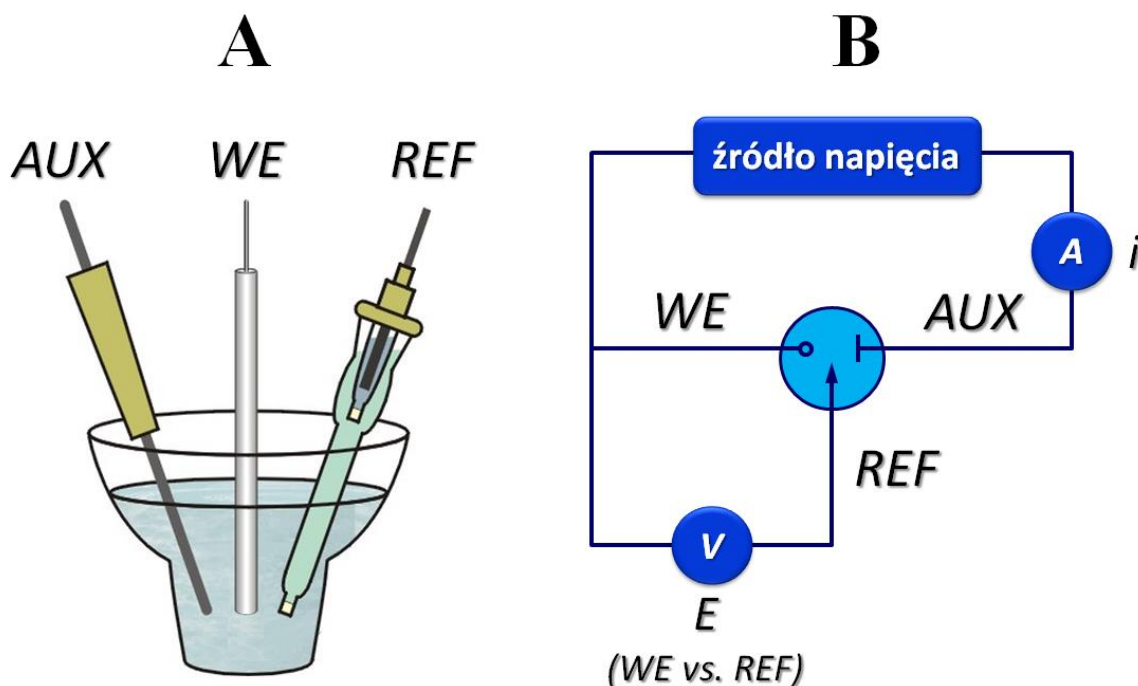
*Elektrody pracujące* stosowane w woltamperometrii stanowią podgrupę **czujników chemicznych**, które wg definicji Międzynarodowej Unii Chemii Czystej (IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) są niewielkimi urządzeniami przekształcającymi w czasie rzeczywistym *informacje chemiczne* w mierzalny i analitycznie użyteczny sygnał pomiarowy. Informacje chemiczne, począwszy od stężenia konkretnego składnika badanej próbki, po ogólny skład matrycy, mogą pochodzić zarówno od zainicjowanej reakcji chemicznej jak i być efektem fizyko-chemicznych przemian zachodzących w badanym obiekcie [1–3].

Najliczniejszą i najstarszą zarazem grupę czujników chemicznych stanowią *czujniki elektrochemiczne* [2–5]. Powszechnie obserwowane zainteresowanie tą grupą czujników wynika z faktu, iż przy relatywnie niskich kosztach produkcji i eksploatacji oferują najlepsze parametry metrologiczne i użytkowe. Sygnałem ich odpowiedzi jest zmiana prądu, ewentualnie potencjału, co zapewnia szerokie możliwości dalszego zaawansowanego przetwarzania sygnałów na poziomie analogowym.

Istotną grupę czujników elektrochemicznych stanowią *czujniki woltamperometryczne*, w których pomiar natężenia prądu ( $i$ ) następuje w funkcji stałego bądź zmiennego potencjału ( $E$ ) polaryzacji elektrody pracującej [1,3–6].

W warunkach pomiaru woltamperometrycznego, pomiędzy elektrodą pracującą (WE, *working electrode*) a *elektrodą odniesienia* (REF, *reference*) przepływa prąd elektrolizy ( $i$ ), który może być powodem polaryzacji (zmiany potencjału) elektrody odniesienia, a także *spadku omowego potencjału* ( $-iR$ ) na oporności warstwy roztworu ( $R$ ). Zjawisko polaryzacji elektrody odniesienia można ograniczyć zwiększając jej powierzchnię lub całkowicie wyeliminować stosując układ 3-elektrodowy z dodatkową *elektrodą pomocniczą* (AUX, *auxiliary*). W układzie 3-elektrodowym tzw. *potencjostatu*, prąd elektrolizy ( $i$ ) przepływa pomiędzy elektrodami WE – AUX, natomiast potencjał elektrody WE jest kontrolowany względem potencjału odniesienia elektrody REF.

Dla zapewnienia wymaganych warunków pomiaru woltamperometrycznego w układzie 3-elektrodowym (potencjostatu) stosuje się odpowiednie naczynia (celki) pomiarowe. Przykład takiego naczynia zilustrowano na *Rysunku 1*.



**Rysunek 1.** Schemat celki pomiarowej (A) oraz obwodu elektrycznego potencjostatu (B) stosowanych w woltamperometrii. *WE* – elektroda robocza, *REF* – elektroda odniesienia, *AUX* – elektroda pomocnicza, *A* – amperomierz, *V* - woltomierz [7].

Podstawowe elementy celki pomiarowej to:

- *elektroda pracująca (WE, Working Electrode)* – na jej powierzchni lub w obrębie charakterystycznej dla niej warstwy receptora zachodzą procesy redoks depolaryzatorów;
- *elektroda odniesienia (REF, Reference Electrode)* – o stałym potencjale, względem niej ustalany jest potencjał elektrody pracującej;
- *elektroda pomocnicza (AUX, Auxiliary Electrode)* – przyjmuje prąd elektrolizy, w efekcie elektroda odniesienia pracuje w warunkach otwartego obwodu elektrycznego.

Każde indywiduum chemiczne (analit), które ulegając reakcji redoks na powierzchni elektrody pracującej powoduje jej de-polaryzację, nazywane jest *depolaryzatorem*.

Należy mieć na uwadze, iż czujniki chemiczne charakteryzowane są przez parametry metrologiczne, ogólne warunki stosowania oraz nie mniej ważne parametry użytkowe. Często te ostatnie decydują czy dany czujnik znajdzie zastosowanie w praktyce laboratoryjnej.

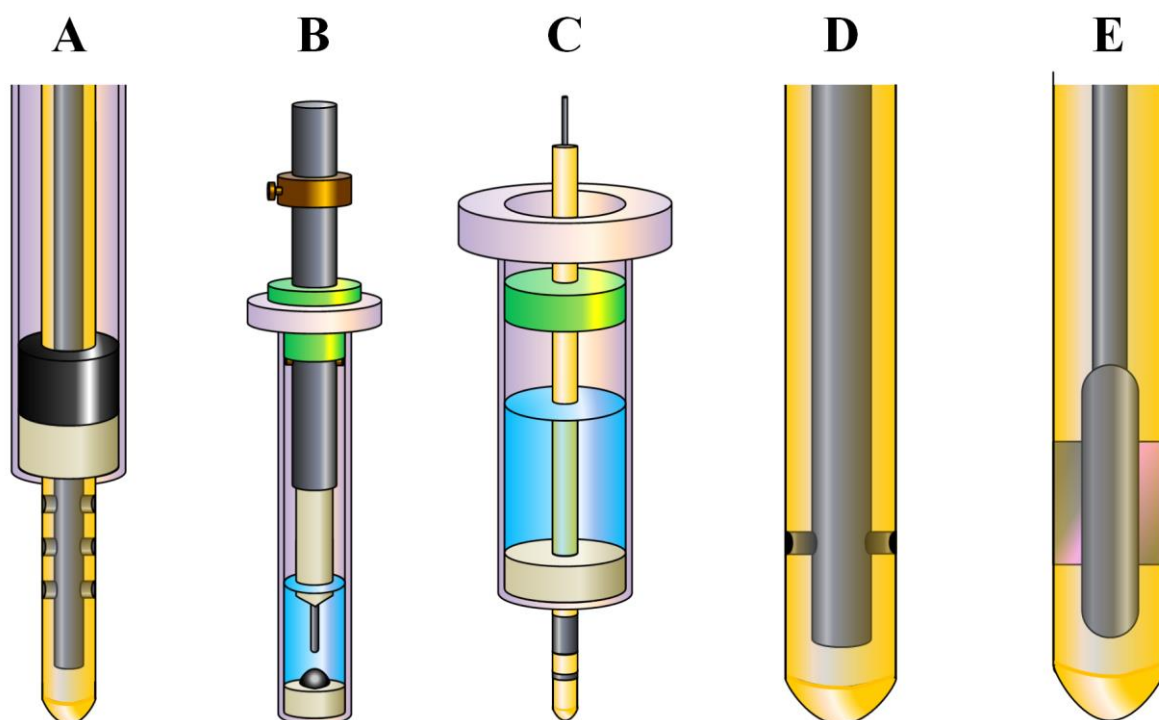
# Tematyka i cel badań

---

Niniejsza dysertacja jest zwięźczeniem podjętych studiów literaturowych oraz prac konstrukcyjnych i eksperymentalnych autorki, w dziedzinie czujników elektrochemicznych przeznaczonych dla woltamperometrii. Realizowane cele nadrzędne to przede wszystkim: stosowanie nietoksycznych materiałów do budowy czujników, możliwość autoregeneracji, automatycznej aktywacji, niezawodność oraz uniwersalność zastosowań w elektroanalizie chemicznej. Efekt tych prac to pięć oryginalnych czujników, zaprojektowanych, wykonanych, scharakteryzowanych pod względem metrologicznym i użytkowym, a także użytych z powodzeniem do oznaczania organicznych i nieorganicznych depolaryzatorów w obecności różnych interferentów. Załączony do dysertacji autoreferat obejmuje krótkie opisy konstrukcji i wykonania, charakterystyki właściwości oraz przykłady aplikacji następujących czujników woltamperometrycznych:

- I. odnawialna blonkowa multi-elektroda amalgamatowa, *RAgLAFm-E***  
(*Refreshable Silver Liquid Amalgam Film multi-Electrode*);
- II. odnawialna blonkowa elektroda z galinstanu, *G(Ag)FE***  
(*Renewable Galinstan Silver Based Film Electrode*);
- III. odnawialna srebrna elektroda pierścieniowa zintegrowana z *quasi-referencyjną* elektrodą odniesienia, *RAgABE-AgABQRE***  
(*Renewable Silver Annular Band Electrode integrated with the Silver Annular Band counter/Quasi-Reference Electrode*);
- IV. bi-dyskowa elektroda z węgla szklistego, *b-DGCE***  
(*bi-Disc Glassy Carbon Electrode*);
- V. bi-pasmowa mikroelektroda srebrna, *b-BAgmE***  
(*bi-Band Silver micro-Electrode*).

Ogólny schemat budowy prezentowanych czujników ilustruje *Rysunek 2*.



**Rysunek 2.** Schemat budowy czujników prezentowanych w dysertacji: (A) odnawialna błonkowa multi-elektroda amalgamatowa, RAgLAFm-E; (B) odnawialna błonkowa elektroda z galinstanu, G(Ag)FE; (C) odnawialna srebrna elektroda pierścieniowa zintegrowana z *quasi*-referencyjną elektrodą odniesienia, RAgABE-AgABQRE; (D) bi-dyskowa elektroda z węgla szklanego, b-DGCE; (E) bi-pasmowa mikroelektroda srebrna, b-BAgmE.

# Odnawialna błonkowa multi-elektroda amalgamatowa

## *RAgLAFm-E*

---

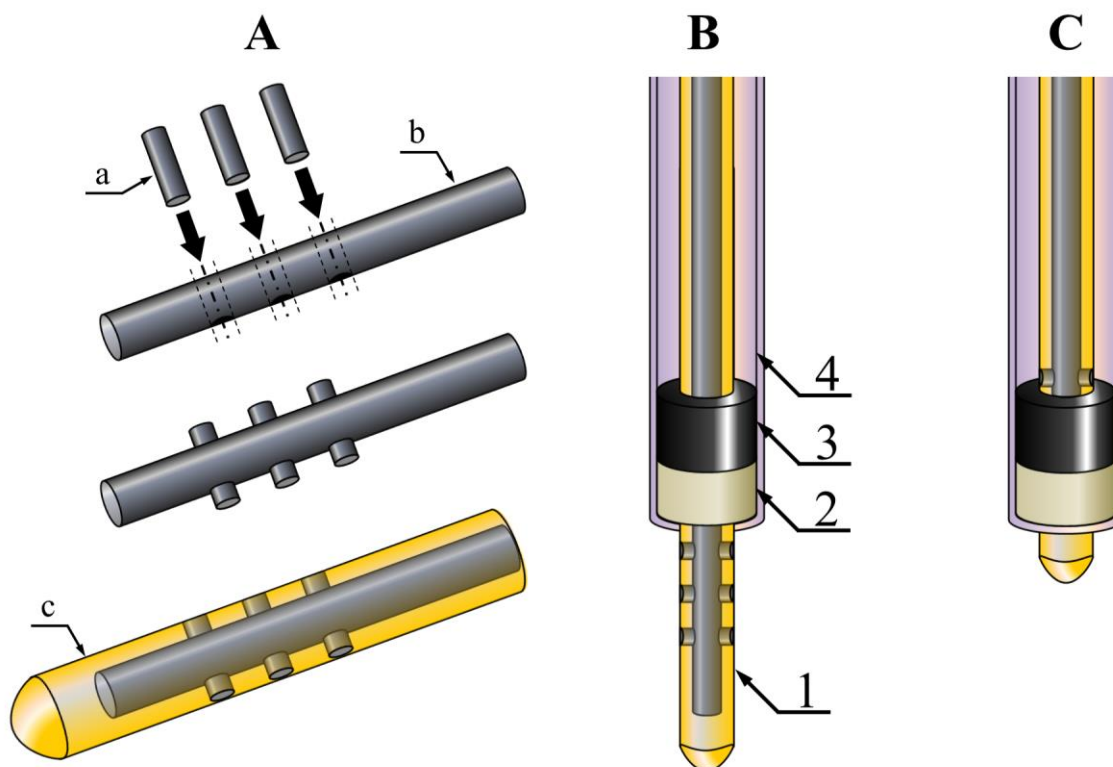
Elektrody rtęciowe to najstarsza grupa czujników woltamperometrycznych, które są stosowane w elektroanalizie od blisko stu lat do oznaczeń szerokiego spektrum indywidualów chemicznych w ciekłych roztworach próbek o różnorodnej matrycy [8–11]. Z grona pozostałych czujników wyróżnia je to, że zachowują się jak elektrody *doskonale polaryzowalne*, tzn. zmiana ich potencjału nie skutkuje wymianą ładunku z otoczeniem. Rtęć jest metalem szlachetnym, stąd wykazuje wysoką stabilność chemiczną, a niska temperatura topnienia ( $-38.83^{\circ}\text{C}$ ), sprawia że w warunkach normalnych pozostaje cieczą, przez co wskazywana jest jako *idealny materiał elektrodowy*. Elektrody rtęciowe charakteryzują się też najszerszym zakresem *polaryzacji katodowej* oraz zdolnością do tworzenia amalgamatów z większością metali. Pewnym ograniczeniem jest toksyczność par rtęci, niska wytrzymałość mechaniczna i wąski zakres *polaryzacji anodowej*, limitowany potencjałem jej utleniania.

Autorka dysertacji jest pomysłodawcą i wykonawcą odnawialnej błonkowej multi-elektrody amalgamatowej (*RAgLAFm-E*, *Refreshable Silver Liquid Amalgam Film multi-Electrode*) [I]. *Rysunek 3* ilustruje schemat budowy czujnika, zasadę jego działania i sposób regeneracji filmu amalgamatu na sześciu dyskowych elektrodach srebrnych.

Zasadniczym elementem czujnika RAgLAFm-E jest srebrny przewodnik, w którym zamocowano 3 odcinki cienkiego ( $\phi = 0.5$  mm) drutu Ag (*Rys. 3A*), które po zalaniu żywicą epoksydową, zeszlifowaniu i wypolerowaniu, stanowią zespół sześciu symetrycznie i naprzeciwległe rozmieszczonych dyskowych elektrod Ag (*Rys. 3B*). Wykonana w ten sposób multi-elektroda (Agm-E) po umieszczeniu w polipropylenowej obudowie wypełnionej w części ciekłym 1% wag. amalgamatem srebrna, w trakcie cyklicznej regeneracji filmu jest przesuwana pomiędzy korpusem obudowy (*Rys. 3C*), a roztworem badanym (*Rys. 3D*). Nakładanie, wyrównanie i homogenizacja filmów amalgamatu na poszczególnych elektrodach ma miejsce w efekcie przeciskania multi-elektrody Ag przez odpowiednio ukształtowany silikonowy pierścień uszczelniający, domykający korpus czujnika. Rolą pierścienia jest również usuwanie z powierzchni elektrod zanieczyszczeń stałych, pochodzących z badanego roztworu lub wytworzonych w trakcie procesu elektrodowego, jak również będących efektem utleniania amalgamatu w kontakcie z tlenem atmosferycznym.



Prosty i szybki sposób regeneracji filmu amalgamatu gwarantuje doskonałą powtarzalność i odtwarzalność powierzchni elektrod przez bardzo długi okres eksploatacji czujnika.



**Rysunek 3.** Schemat budowy czujnika z odnawialną błonką multi-elektrodą amalgamatową (RAGLAFm-E). (A) sposób wykonania multi-elektrody i rozmieszczenia poszczególnych elektrod Ag; (B) czujnik RAGLAFm-E w pozycji „gotowy do pomiarów”, (C) położenie Agm-E w trakcie nakładania/odświeżania filmu amalgamatu. Elementy czujnika: (a) 3 odcinki drutu Ag (99.999%,  $\phi = 0.5$  mm), (b) pręt Ag (93%,  $\phi = 1.6$  mm), (c) żywica epoksydowa; (1) multi-elektroda Agm-E, (2) silikonowy pierścień uszczelniający, (3) ciekły 1% wag. amalgamat srebra, 50  $\mu$ l, (4) polipropylenowy korpus czujnika.

Multi-elektrodę RAGLAFm-E charakteryzują wysokie i stabilne wartości parametrów metrologicznych i użytkowych. Użycie 1% wag. ciekłego amalgamatu srebra zamiast rtęci jako filmu receptora zapewnia doskonałą powtarzalność i odtwarzalność powierzchni elektrod dla kilku- a nawet kilkunastu tysięcy cykli ich regeneracji, co znajduje uzasadnienie w literaturze [12]. Sposób wykonania multi-elektrody Agm-E zapewnia jej wyjątkowo wysoką wytrzymałość mechaniczną, możliwość miniaturyzacji i automatyzacji obsługi.

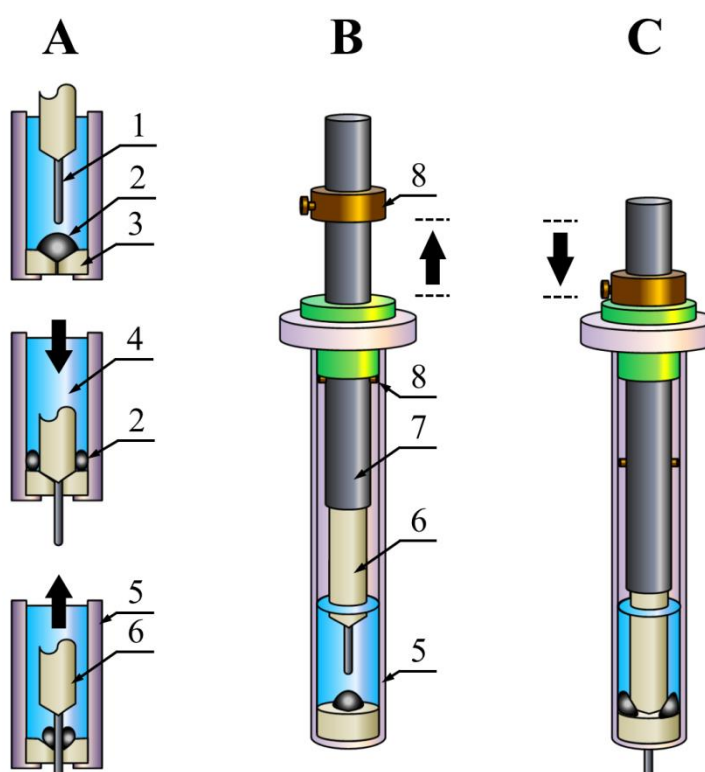
Opracowana procedura wysokoczułego oznaczania witaminy K<sub>2</sub> za pomocą czujnika RAGLAFm-E opisana w [I] jest pierwszym w literaturze przykładem użycia do tego celu innej elektrody aniżeli kroplowa elektroda rtęciowa. Proponowaną metodę charakteryzuje wyjątkowo wysoka czułość i granica wykrywalności porównywalna z wartością uzyskaną dla pomiarów wykonanych metodą HPLC [I, Tabela 2], przy czym ta ostatnia jest złożona, czasochłonna i kosztowna. Opracowaną metodę należy uznać za interesującą i rozwojową.

# Odnawialna błonkowa elektroda z galinstanu

## $G(\text{Ag})\text{FE}$

*Galinstan* jest stopem eutektycznym galu, indu i cyny [13], który wykazuje bardzo interesujące właściwości fizykochemiczne. W warunkach standardowych występuje w stanie ciekłym, co znajduje uzasadnienie w jego niskiej temperaturze topnienia tj.  $-19^{\circ}\text{C}$ . W porównaniu do rtęci, galinstan cechuje się 2-krotnie wyższą przewodnością cieplną i ponad 3-krotnie wyższą przewodnością elektryczną. Dzięki swym specyficznym właściwościom, galinstan wykorzystywany jest jako nietoksyczny substytut rtęci, głównie w bezrtęciowych termometrach klinicznych [13,14], oraz do innych zastosowań [15–18].

Przykładem własnej, oryginalnej konstrukcji odnawialnej błonkowej elektrody galinstanowej jest czujnik  $G(\text{Ag})\text{FE}$  (*Renewable Galinstan Silver based Film Electrode*) przedstawiony na *Rysunku 4* i szczegółowo opisany w [II]. Jego budowa i zasada działania oparta jest na konstrukcji odnawialnej błonkowej elektrody rtęciowej  $\text{Hg}(\text{Ag})\text{FE}$  [19–22].



**Rysunek. 4.** Budowa i zasada działania odnawialnej błonkowej elektrody z galinstanu  $G(\text{Ag})\text{FE}$ : (A) Poszczególne etapy nanoszenia filmu galinstanu na cylindryczne podłoże Ag, (B) elektroda  $G(\text{Ag})\text{FE}$  w pozycji „przed pomiarem”, (C) elektroda  $G(\text{Ag})\text{FE}$  w pozycji „gotowa do pomiaru”. Elementy konstrukcyjne  $G(\text{Ag})\text{FE}$ : (1) drut Ag (99.999%,  $\phi = 0.5$  mm), (2) kropla galinstanu objętości ok. 20  $\mu\text{l}$ , (3) pierścień uszczelniający, (4) roztwór wewnętrzny, (5) polipropylenowy korpus czujnika, (6) przewodnik PTFE, (7) rurka - stal nierdzewna, (8) ogranicznik ruchu przewodnika.

Czujnik G(Ag)FE o cylindrycznym podłożu Ag, które pokrywa cienki film galinstanu, zapewnia jego prostą i szybką regenerację, poprzez mechaniczne nałożenie świeżego filmu przed każdym pomiarem. Kropla galinstanu umieszczona jest na dnie polipropylenowego korpusu czujnika, bezpośrednio na odpowiednio wyprofilowanym pierścieniu uszczelniającym. Odświeżanie filmu sprowadza się do zanurzenia podłoża Ag, które jest zamocowane w teflonowo-stalowym przewodniku, w kropli galinstanu, a następnie na przecięciu podłoża przez pierścień, wg schematu jak dla konstrukcji elektrody Hg(Ag)FE. Ten sprawdzony sposób nakładania cienkich filmów rtęci, amalgamatów i galinstanu zapewnia satysfakcjonującą powtarzalność i odtwarzalność powierzchni elektrody, możliwość jej regulacji w zakresie do kilkunastu milimetrów kwadratowych oraz dobrą jednorodność i homogeniczność filmów.

Generalnie czujnik G(Ag)FE różni się od czujnika Hg(Ag)FE trzema zasadniczymi elementami, które są niezbędne do jego prawidłowego działania. Są to: stożkowo wyprofilowany element teflonowy przewodnika i precyzyjnie z nim spasowany pierścień uszczelniający oraz nasycony roztwór  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , który wypełnia część korpusu czujnika. W miejsce śruby mikrometrycznej zastosowano ruchomy ogranicznik zamocowany na stalowej części przewodnika, który umożliwia płynną regulację powierzchni kontaktu elektrody z badanym roztworem w zakresie 2-10 mm<sup>2</sup>. Prosta konstrukcja czujnika umożliwia łatwy demontaż jego elementów, celem wymiany kropli galinstanu i roztworu wewnętrznego. Przedstawiona konstrukcja czujnika G(Ag)FE jest przedmiotem zastrzeżenia patentowego Nr. P.426464 pt. „*Czujnik voltamperometryczny ze srebrną elektrodą roboczą pokrytą ciekłym filmem galinstanu*” [23].

Czujnik G(Ag)FE z cyklicznie odnawianym filmem galinstanu jest rozwiązaniem pionierskim, nigdy dotąd nie prezentowanym w literaturze. Co prawda użycie galinstanu jako warstwy receptora nastęrcza wielu trudności w porównaniu do rtęci metalicznej, ze względu na niską stabilność chemiczną i fizyczną stopu, to jednak czujniki tego typu należy uznać za interesującą i przyjazną dla środowiska alternatywę. Dowiedziono, że czujnik G(Ag)FE przy relatywnie niskich kosztach wytwarzania zapewnia stosunkowo szerokie okno użytecznych potencjałów i wystarczająco wysoką czułość oznaczania śladów niektórych metali ciężkich.

Przykładem praktycznej aplikacji czujnika G(Ag)FE są udane próby oznaczania mikromolowych stężeń jonów  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  i  $\text{Tl}^{+}$ .

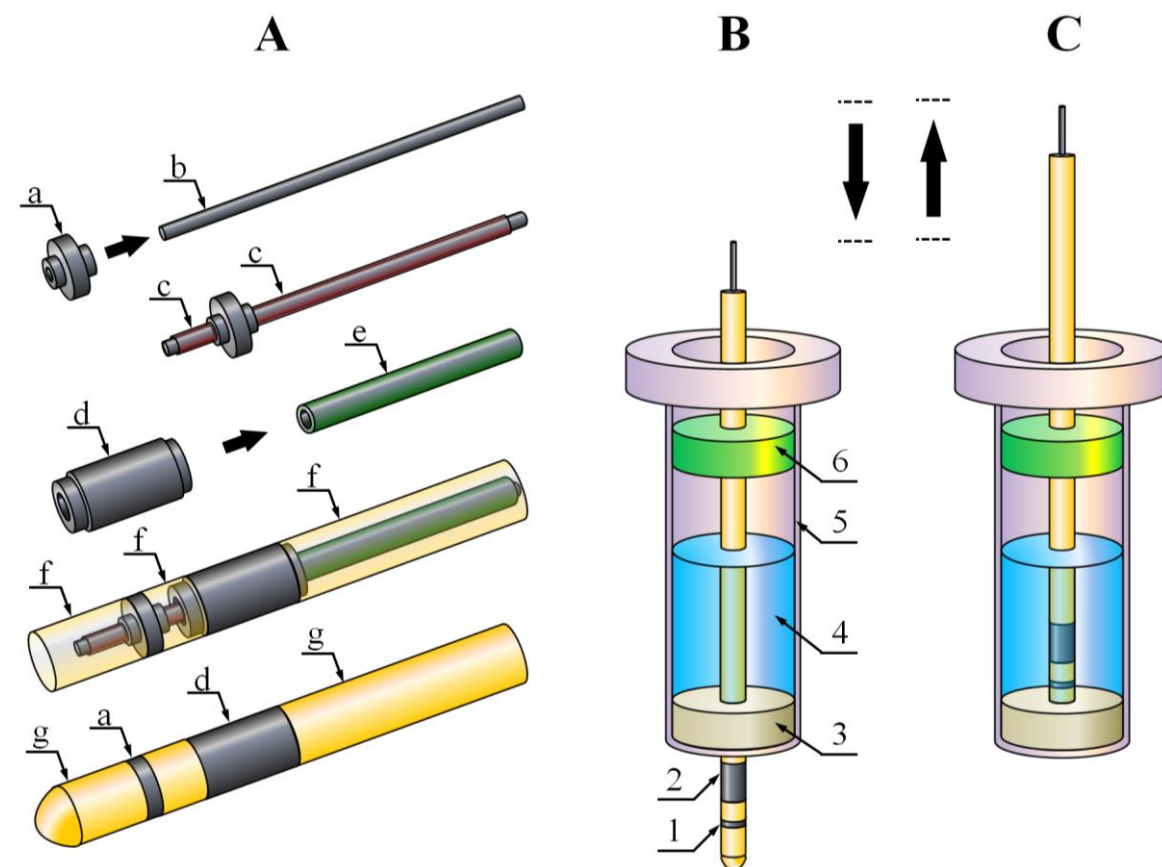
# Odnawialna srebrna elektroda pierścieniowa zintegrowana z *quasi*-referencyjną elektrodą odniesienia *RAgABE-AgABQRE*

---

Dominującą rolę wśród obecnie stosowanych czujników woltamperometrycznych odgrywają *elektrody stałe* wytwarzane z różnych metali, zwłaszcza metali szlachetnych i ich stopów, a także z materiałów węglowych i ceramicznych. Powierzchnia elektrod stałych jest najczęściej heterogeniczna, silnie rozwinięta i zdefektowana zarówno na poziomie makro- jak i mikrostruktury. W efekcie rozkład ładunku na elektrodach stałych jest niejednorodny, co odzwierciedla charakterystycznie wysoki prąd tła (prąd szczytkowy elektrody), powiązany zwykle z intensywnym wydzielaniem wodoru, który dodatkowo blokuje część aktywnej powierzchni elektrody. Największym wyzwaniem dla konstruktorów i użytkowników elektrod stałych są odpowiednie procedury mechanicznego i elektrolitycznego przygotowania i aktywacji ich powierzchni przed pomiarem.

Oryginalny elektrochemiczny sposób regeneracji/aktywacji elektrody stałej zaproponował B. Baś [20,24–26], prezentując czujnik wyposażony w celkę aktywacji, nazwany odnawialną, pierścieniową elektrodą stałą (*RSRE, Renovated Solid Ring Electrode*) [12,20,24,27]. Cechą charakterystyczną czujników typu RSRE jest możliwość cyklicznego przemieszczania pierścieniowej elektrody pomiędzy celką aktywacji, wypełnioną roztworem elektrolitu podstawowego, a naczyniem pomiarowym, bez istotnego zaburzenia struktury części sztywnej elektrycznej warstwy podwójnej. Mimo licznych zalet czujniki typu RSRE wymagają od operatora dość uciążliwej manualnej obsługi, polegającej na nieustannym przełączaniu przewodów zasilających elektrod z konfiguracji 2-elektrodowej w trakcie aktywacji elektrody, na układ 3-elektrodowy w trakcie pomiaru.

Uciążliwą dla operatora niedogodność obsługi czujników RSRE wyeliminowano osadzając na jednym przewodniku elektrodę pracującą i *quasi*-referencyjną elektrodę odniesienia, przez którą przepływa również cały prąd reakcji. Pomysł ten wykorzystano projektując nowy czujnik z odnawialną srebrną elektrodą pierścieniową Ag/AgCl (*RAgABE, Renevable Silver Annular Band Electrode*) [III]. Ogólny schemat budowy czujnika i zasadę jego działania zilustrowano na *Rysunku 5*. Podobnie jak w przypadku czujników RSRE, ruch przewodnika sprawia, że elektroda pracująca przemieszcza się w określony sposób pomiędzy celką aktywacji a naczyniem pomiarowym.



**Rysunek. 5.** Budowa i zasada działania czujnika RAgABE: (A) sposób wykonania zespołu z pierścieniową elektrodą Ag i *quasi*-referencyjną elektrodą odniesienia Ag/AgCl, (B) czujnik RAgABE w pozycji „gotowy do pracy”, (C) czujnik RAgABE w pozycji „do aktywacji”. Elementy zespołu elektrod Ag-Ag/AgCl: (a) pierścień Ag, (b) pręt stalowy, (c) warstwa izolatora, (d) rurka Ag, (e) rurka stalowa, (f) żywica epoksydowa, (g) wypolerowana żywica epoksydowa. Elementy czujnika RAgABE: (1) pierścieniowa elektroda Ag; (2) *quasi*-referencyjna elektroda Ag/AgCl; (3) silikonowy pierścień uszczelniający; (4) roztwór wewnętrzny; (5) polipropylenowy korpus czujnika; (6) element centrujący.

Spektakularnym przykładem ilustrującym metrologiczne i użytkowe walory czujnika RAgABE jest opracowana i zwalidowana woltamperometryczna metoda (DP CSV) elektroanalizy śladów selenu(IV) w wodach powierzchniowych i certyfikowanych materiałach referencyjnych (*CRM, Certified Reference Materials*) [III]. Wysokoczułe oznaczanie jonów selenu(IV) wymaga użycia dwóch elektrolitów podstawowych o diametralnie różnym pH [28]. Konstrukcja czujnika RAgABE umożliwiła napełnienie celki pomiarowej oraz celki aktywacji odmiennymi roztworami elektrolitów podstawowych, co pomogło zminimalizować problemy pojawiające się w trakcie prowadzenia pomiarów. Opracowana oryginalna procedura oznaczenia jonów selenu(IV) z użyciem czujnika RAgABE pozwoliła obniżyć granicę oznaczalności LOD z 0.20 do 0.15  $\mu\text{gL}^{-1}$  dla nawet 6-krotnie krótszego czasu zateżenia ( $t_{acc} = 5$  minut zamiast 30 minut), którego wymaga procedura proponowana w literaturze [28].

# Bi-dyskowa elektroda z węgla szklanego

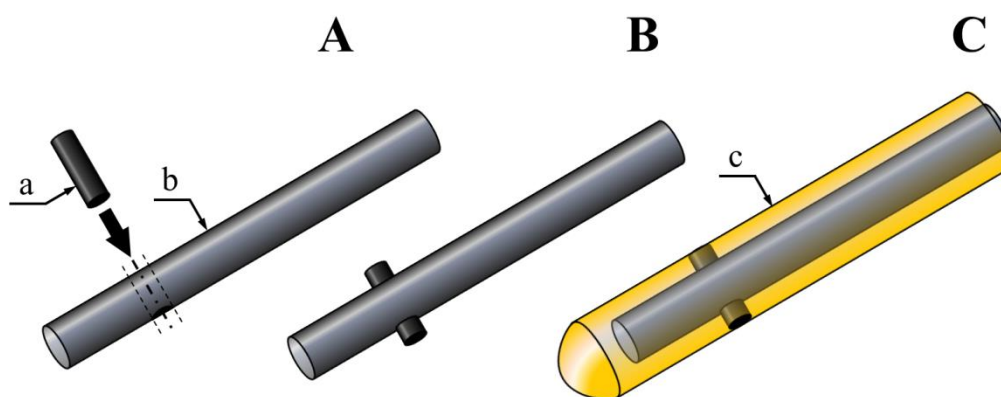
## *b-DGCE*

---

Wiodącą rolę we współczesnej elektroanalizie chemicznej i studiowaniu procesów elektrodowych odgrywają *elektrody węglowe*. Charakteryzują się one bardzo dobrym przewodnictwem elektrycznym, niską rezystancją przeniesienia ładunku, wysoką stabilnością chemiczną i wytrzymałością mechaniczną. Co równie ważne, ich przygotowanie do pomiaru obejmuje zwykle kilka prostych czynności, gdyż w przeciwieństwie do elektrod metalicznych, nie ulegają destrukcji (np. korozji) w trakcie przechowywania [29,30]. W odróżnieniu od elektrod metalicznych, charakteryzują się również bardzo szerokim zakresem użytecznych potencjałów.

Materiałem najczęściej stosowanym do wytwarzania elektrod węglowych jest węgiel szklisty (*GC, Glassy Carbon*), który z punktu widzenia woltamperometrii [29–32] wykazuje wiele atrakcyjnych właściwości, jak na przykład: wysoka stabilność chemiczna i fizyczna, szeroki zakres użytecznych potencjałów, niski i stabilny prąd szczytkowy, duża gęstość prądu wymiany, brak porowatości otwartej i zamkniętej, łatwość obróbki mechanicznej i aktywacji powierzchni, niskie koszty produkcji, szerokie możliwości formowania kształtu i miniaturyzacji. Aktualnie GC jest szeroko stosowany jako materiał podłożowy dla czujników woltamperometrycznych i potencjometrycznych, o chemicznie bądź fizycznie modyfikowanej powierzchni [33–36].

Opracowana przez autorkę bi-dyskowa elektroda z węgla szklanego (*b-DGCE, bi-Disc Glassy Carbon Electrode*), opisana w pracy [IV], pozbawiona jest większości z ww. ograniczeń elektrod dyskowych GCEs. Konstrukcja czujnika b-DGCE przypomina budowę odnawialną błonkową multi-elektrodę amalgamatową (R<sub>Ag</sub>LAF<sub>m</sub>-E) [I]. Zasadniczą część b-DGCE stanowi zespół dwóch naprzeciwległe ułożonych elektrod dyskowych GC o średnicy 1 mm każda, co ilustruje *Rysunek 6*. W celu wykonania b-DGCE krótki (ok. 4 mm) odcinek pręta GC ( $\phi = 1.0$  mm) umocowano za pomocą kleju przewodzącego w srebrnym przewodniku, który następnie pokryto warstwą żywicy epoksydowej. Dokładny sposób wykonania poszczególnych elementów, warunków i przebiegu montażu czujnika, przygotowania i aktywacji elektrod GC do pomiarów zademonstrowano i opisano w pracy [IV]. Zastosowane materiały, łatwość wykonania, a także wysokie walory użytkowe i metrologiczne czujnika b-DGCE przemawiają za dalszym rozwojem tego typu konstrukcji.



**Rysunek 6.** Schemat budowy bi-dyskowej elektrody z węgla szklanego (b-DGCE): (A) sposób wykonania przewodnika; (B) sposób mocowania pręta GC; (C) konstrukcja elektrody b-DGCE; (a) pręt GC ( $\phi = 1.0$  mm), (b) pręt przewodnika Ag ( $\phi = 1.8$  mm), (c) żywica epoksydowa.

Sprawdzony dla wcześniej opisanych czujników sposób ulokowania elektrod GC na bocznej powierzchni czujnika b-DGCE sprawia, że na ich powierzchni nie gromadzą się pęcherzyki wodoru ani gazów odtleniających (argonu, azotu). Ponadto efektywność transportu konwekcyjnego w trakcie zateżenia jest zdecydowanie wyższa niż dla elektrody klasycznej, a mechaniczne czyszczenie/polerowanie jest o wiele prostsze. Konstrukcja elektrody b-DGCE jest rozwojowa, tzn. może być łatwo zminiaturyzowana, a zwiększenie liczby elektrod umożliwia pracę czujnika w trybie multielektrodowym. Możliwe jest również zamocowanie elektrody b-DGCE w korpusie z wewnętrzną celką aktywacji, dzięki czemu czujnik będzie mógł pracować w identycznym trybie jak czujniki RAgLAFm-E [II] czy AgABQRE [III]).

Celem scharakteryzowania podstawowych parametrów opracowanej elektrody b-DGCE przeprowadzono standardowe testy metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) i techniką woltamperometrii cyklicznej (CV, *cyclic voltammetry*) w  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  KCl z dodatkiem  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Testy te dowiodły, że procesy redoks  $\text{Fe}^{+2/+3}$  na elektrodzie b-DGCE są zgodne z modelem teorii odwracalnych procesów elektrodowych. Analiza woltamogramów CV potwierdziła wysoką gęstość prądu wymiany i niską rezystancję przeniesienia ładunku. Osiągnięto krótko- i długoczasową stabilność pracy b-DGCEs, które przechowywano w różnych warunkach otoczenia. Przydatność analityczną b-DGCE potwierdzono dokonując ilościowego oznaczenia witaminy  $\text{K}_2$  i walidując nowo opracowaną metodę analizy tej witaminy.

# Bi-pasmowa mikroelektroda srebrna

## *b-BAgmE*

*Mikroelektrody*, czyli czujniki woltamperometryczne z elektrodą pracującą o średnicy mniejszej od 25  $\mu\text{m}$ , cechują się unikalnymi parametrami, dzięki którym znajdują szerokie zastosowanie we współczesnej chemii analitycznej. Mikrometrowe rozmiary sprawiają, że obszar dyfuzji substratu do powierzchni elektrody ma charakter sferyczny (Rys. 7B), a nie liniowy, jak ma to miejsce w przypadku klasycznych makroelektrod (Rys. 7A). W tych warunkach obserwuje się brak zależności maksymalnego prądu reakcji od czasu pomiaru. Zjawisko to określane jest zwyczajowo mianem *efektu mikroelektrodowego*. Celki pomiarowe z mikroelektrodą w roli elektrody roboczej zapewniają wysoką powtarzalność i odtwarzalność wyników analiz. Umożliwiają one wykonywanie analizy w przypadku roztworów wysokooporowych, a nawet bez dodatku elektrolitu podstawowego [37–39]. Wyjątkowo małe gabaryty mikroelektrod umożliwiają miniaturyzację układów pomiarowych, co przekłada się na mniejsze zużycie odczynników chemicznych i możliwość prowadzenia analiz w próbce o mikrolitrowej objętości.

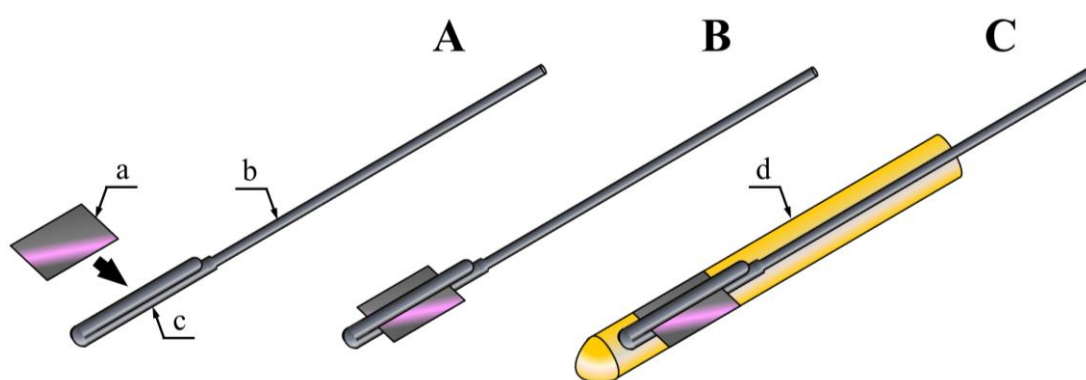


**Rysunek 7.** Schematycznie zaznaczone kierunki transportu masy w przypadku dyfuzji liniowej (A) i dyfuzji hemisferycznej (B). ■ – elektroda ■ – izolator, ■ – strefa dyfuzji.

Główne ograniczenie w powszechnym stosowaniu mikroelektrod w praktyce laboratoryjnej wynika z konieczności użycia specjalnie ekranowanych kabli zasilających, wzmacniaczy pomiarowych o zasilaniu bateryjnym, ekranowania całych układów pomiarowych np. w klatce Faraday’a oraz stosowania odpowiednich algorytmów interpretacji sygnałów i przetwarzania danych. Część z ww. ograniczeń eliminuje mikroelektroda wykonana w formie cienkiego *pasma* (*band electrode*), o grubości mniejszej niż 25  $\mu\text{m}$  i długości od kilku do nawet kilkudziesięciu milimetrów. Elektrody tego typu wykazują cechy zarówno *mikro-* jak i *makro-*elektrod. Cechy *makro* ujawniają się głównie na poziomie rejestrowanych prądów i gabarytów czujnika, natomiast *mikro* dotyczą korzystnego braku zależności prądu od czasu elektrolizy [40,41].



Różne koncepcje budowy mikroelektrody pasmowej i elektrody pierścieniowej były inspiracją do wykonania przez autorkę własnej oryginalnej *bi-pasmowej mikroelektrody srebrnej (b-BAgME, bi-Band Silver micro-Electrode)* [V]. Mikroelektrodę b-BAgME stanowią dwa pasma Ag grubości 25  $\mu\text{m}$ , rozmieszczone symetrycznie i naprzeciwlegle, wzdłuż przewodnika Ag, który pokrywa warstwa żywicy epoksydowej. Sposób wykonania mikroelektrody b-BAgME ilustruje *Rysunek 8*. Dwie mikroelektrody pasmowe Ag tworzą zewnętrzne krawędzie folii srebrnej, którą zamocowano w odpowiednio uformowanym przewodniku z drutu Ag. Kształt i sposób mocowania folii zapewnia prosty, dobry i trwały kontakt elektryczny.



**Rysunek 8.** Schemat budowy bi-pasmowej mikroelektrody srebrnej (b-BAgME). (A) sposób wykonania przewodnika Ag; (B) sposób mocowania folii Ag; (C) konstrukcja mikroelektrody b-BAgME; (a) folia Ag (25  $\mu\text{m}$  x 4.5 mm x 12 mm); (b) drut Ag ( $\phi = 0.7$  mm); (c) spłaszczona i wygięta część drutu Ag; (d) żywica epoksydowa.

Sprawdzony sposób rozmieszczenia elektrod pracujących, zaczerpnięty z konstrukcji wcześniej opisanych czujników, sprzyja usuwaniu pęcherzyków gazu, ułatwia polerowanie elektrod oraz umożliwia budowę odnawialnego czujnika z celką elektrolitycznej aktywacji, bądź modyfikacji powierzchni elektrod przez naniesienie cienkiego filmu rtęci, amalgamatu lub galinstanu. Prosta konstrukcja, użyte chemicznie obojętne materiały, szerokie możliwości miniaturyzacji i modyfikacji oraz wysokie walory użytkowe i metrologiczne sprawiają, że czujnik b-BAgME można uznać za interesującą alternatywę dla innych stałych elektrod pracujących stosowanych obecnie w woltamperometrii.

Testy elektrochemiczne przeprowadzone techniką woltamperometrii cyklicznej z liniową zmianą potencjału (CV) oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) wykazały tzw. *efekt mikroelektrodowy* dla czujnika b-BAgME. W pracy [V] przedstawiono szczegółową charakterystykę pasmowej mikroelektrody srebrnej (b-BAgME) oraz przykłady aplikacji do oznaczania jonów metali ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{In}^{3+}$ ) i witaminy B<sub>2</sub>.

## Podsumowanie i wnioski

---

Dysertację stanowi cykl pięciu jednotematycznych artykułów naukowych, które obejmują badania własne autorki w dziedzinie oryginalnych konstrukcji nowych czujników chemicznych przeznaczonych dla woltamperometrii. Szczegółowy obszar badań i zakres podjętych działań projektowo-konstruktorskich obejmował następujące etapy:

- rozpoznanie problemu analitycznego,
- projekt koncepcyjny budowy czujnika,
- samodzielne wykonanie elementów i montaż czujnika,
- modyfikację prototypu czujnika na podstawie wykonanych testów,
- wzorcowanie i standaryzację serii czujników tego samego typu,
- aplikację czujnika i walidację opracowanej metody analitycznej.

Czujniki opisane w dysertacji zostały opracowane na podstawie dogłębnych studiów literaturowych oraz szczegółowej analizy konstrukcji czujników prezentowanych przez innych badaczy. Nowo projektowane czujniki miały eliminować lub przynajmniej istotnie ograniczyć niedogodności związane z ich przygotowaniem, użytkowaniem, przechowywaniem między pomiarami i wzorcowaniem. Podstawą do oceny jakości wytworzonych czujników były testy elektrochemiczne prowadzone w zakresie podstawowych parametrów walidacji metody analitycznej, jak np. precyzja, dokładność, czułość, zakres liniowości, granica wykrywalności i oznaczalności, oraz typowe tylko dla czujników, jak np. czas odpowiedzi czy trwałość. Metody stosowane na etapie badań czujników to m.in. anodowa, katodowa i adsorpcyjna woltamperometria stripingowa, techniki rejestracji woltamogramów to przede wszystkim woltamperometria z liniową i schodkową zmianą potencjału oraz woltamperometria impulsowa normalna i różnicowa. Parametry dotyczące specyficznych właściwości czujników jak np. rezystancja przeniesienia ładunku czy mechanizm transportu masy do elektrody wyznaczono na podstawie analizy widma elektrochemicznego, które rejestrowano metodą spektroskopii impedancyjnej w modelowych, odwracalnych układach redoks.

W *Tabeli 1* zestawiono podstawowe parametry charakteryzujące wszystkie czujniki elektrochemiczne opracowane w ramach niniejszej dysertacji.

**Tabela 1.** Zestawienie parametrów charakterystycznych dla czujników elektrochemicznych opisanych w dysertacji.

	<b>RAgLAFm-E</b>	<b>G(Ag)FE</b>	<b>RAgABE-AgABQRE</b>	<b>b-DGCE</b>	<b>b-BAgmE</b>
Powierzchnia elektrody [mm <sup>2</sup> ]	0.4 / 0.8 / 1.2	2 – 10	9.61	1.57	0.225
Powierzchnia elektrody - kształt	6 dysków	cylinder	pierścień	2 dyski	2 pasma
Powierzchnia elektrody - materiał	amalgamat srebra	galinstan	srebro	węgiel szklisty	srebro
Funkcja zewnętrznego korpusu	formowanie filmu amalgamatu Ag	formowanie filmu galinstanu	aktywacja elektrochemiczna	brak - możliwość zastosowania	brak - możliwość zastosowania
Nie-toksyczność materiału elektrody	-	+	+	+	+
Łatwość wykonania	+/-	+/-	+/-	+	+
Niskie koszty materiałów	+	+/-	+	+	+/-
Łatwość usuwania pęcherzy gazów	+/-	+/-	+/-	+	+
Łatwość polerowania mechanicznego	+	nie dotyczy	+	+	+
Brak kontaktu elektrody z powietrzem atmosferycznym w trakcie odświeżania	+	+	+	-	-
Możliwość rozbudowy i modernizacji	+	+	+	+	+
Możliwość miniaturyzacji	+/-	-	+/-	+	+
Wysoka dostępność materiałów	+	+/-	+	+	+/-
Możliwość modyfikowania powierzchni	+/-	-	+	+	+
Możliwość pracy w dodatnim zakresie potencjałów	-	-	-	+	-

W toku podjętych prac eksperymentalnych opracowano również nowe oryginalne procedury ilościowego oznaczania witaminy K<sub>2</sub> [I, IV] oraz jonów Se<sup>4+</sup> [III]. W ich przypadku zoptymalizowano i uzgodniono:

- skład, stężenie i pH elektrolitu podstawowego,
- warunki zateżania analitu,
- parametry instrumentalne rejestracji woltamogramów,
- kryteria przetwarzania sygnałów i interpretacji danych,
- cel i zakres walidacji metody,
- możliwości aplikacji w analizie próbek rzeczywistych.

Według wiedzy autorki, opracowana procedura wysokoczułego oznaczania witaminy K<sub>2</sub> za pomocą czujnika RAgLAFm-E [I] jest pierwszym w literaturze przykładem użycia do tego celu innej elektrody aniżeli kroplowa elektroda rtęciowa. Proponowaną metodę charakteryzuje wyjątkowo wysoka czułość i porównywalna granica wykrywalności [I, *Tabela 2*] jak chromatografię HPLC, przy czym ta ostatnia jest złożona, czasochłonna i kosztowna. Mając na uwadze rolę jaką pełni witamina K<sub>2</sub> w organizmie ludzkim oraz uzyskane rezultaty jej oznaczania za pomocą czujnika RAgLAFm-E opracowaną metodę należy uznać za interesującą i rozwojową. Wyniki badań opisane w artykułach [I] i [IV] były kluczowe dla złożonego wniosku o projekt badawczy do Narodowego Centrum Nauki, który uzyskał finansowanie w ramach konkursu OPUS 16 pt. „*Rola bakterii jelitowych uwalniających witaminę K2-MK7 w procesie karcynogenezy jelita grubego*”.

W pracy [III] opisano oryginalną procedurę oznaczania śladowych ilości jonów selenu (IV) w próbkach wód certyfikowanych, wodociągowych i rzecznych. Konstrukcja czujnika RAgABE umożliwiła kontrolowane przemieszczanie elektrody pracującej pomiędzy celką pomiarową z kwaśnym roztworem próbki, a celką wewnętrzną z roztworem zasadowym, w którym dokonywano strippingu analitu z rejestracją woltamogramu DP. Co szczególnie ważne, ten sposób prowadzenia oznaczeń eliminuje kontakt elektrody pracującej z powietrzem atmosferycznym, w efekcie osiągnięta precyzja i dokładność są wyjątkowo wysokie.

W pracach [III] i [V] opisano konstrukcje nowych czujników, które testowano w oparciu o powszechnie stosowane do tego celu depolaryzatory jak np. Bi(III), In(III), Pb(II) czy Tl(I).

Podstawowe warunki i parametry pomiarów oraz uzyskane analityczne rezultaty aplikacji czujników opracowanych przez autorkę zestawiono w *Tabeli 2*.

**Tabela 2.** Zestawienie parametrów pomiaru oraz uzyskanych rezultatów aplikacji opracowanych czujników na podstawie załączonych publikacji [I-V].

Typ elektrody	Analit	Elektrolit podstawowy	Technika pomiaru	Potencjał zażęzania [V]	Czas zażęzania [s]	Potencjał piku [V]	LOD	Zakres liniowości	Źródło
RAgLAFm-E	Wit. K <sub>2</sub>	70% CH <sub>3</sub> OH 0.3 mol·L <sup>-1</sup> B-O, pH 3.8 0.2 mol·L <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub>	DP AdSV	-0.40	60	-0.15	0.009 0.012 μg·L <sup>-1</sup>	0.2 – 0.8 4 – 20 μg·L <sup>-1</sup>	[I]
RAgLAFm-E	Pb <sup>2+</sup>	0.01 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 0.01 mol·L <sup>-1</sup> KCl	DP ASV	-0.60	60	-0.37	0.5 nmol·L <sup>-1</sup>	1.6 – 40 nmol·L <sup>-1</sup>	[42]
G(Ag)FE	Pb <sup>2+</sup>	0.05 mol·L <sup>-1</sup> B-O, pH 4.5	DP ASV	-0.70	30	-0.57	12 μg·L <sup>-1</sup>	40 – 300 μg·L <sup>-1</sup>	[II]
G(Ag)FE	Bi <sup>3+</sup>	0.05 mol·L <sup>-1</sup> B-O, pH 3.8	DP ASV	-0.55	20	-0.35	7.1 μg·L <sup>-1</sup>	20 – 240 μg·L <sup>-1</sup>	[II]
G(Ag)FE	Tl <sup>+</sup>	0.05 mol·L <sup>-1</sup> B-O, pH 4.3	DP ASV	-1.00	20	-0.84	11 μg·L <sup>-1</sup>	50 – 500 μg·L <sup>-1</sup>	[II]
RAgABE	Se <sup>4+</sup>	0.07 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 0.06 mol·L <sup>-1</sup> HCl 0.20 mol·L <sup>-1</sup> NaOH 0.01 mol·L <sup>-1</sup> KCl	DP CSV	-0.30	300	-1.02	0.15 μg·L <sup>-1</sup>	0.15 – 10 μg·L <sup>-1</sup>	[III]
b-DGCE	Wit. K <sub>2</sub>	40% CH <sub>3</sub> OH 0.04 mol·L <sup>-1</sup> B-R, pH 11.0	DP AdSV	-0.2 -0.8	10	-0.49	17 μg·L <sup>-1</sup>	60 – 550 μg·L <sup>-1</sup>	[IV]
b-BAgmE	Pb <sup>2+</sup>	0.01 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 0.01 mol·L <sup>-1</sup> KCl	DP ASV	-0.5	60	-0.35	0.4 nmol·L <sup>-1</sup>	2.8 – 250 nmol·L <sup>-1</sup>	[V]
b-BAgmE	Tl <sup>+</sup>	0.01 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 0.01 mol·L <sup>-1</sup> KCl	DP ASV	-0.8	60	-0.62	60 nmol·L <sup>-1</sup>	190 – 2750 nmol·L <sup>-1</sup>	[V]
b-BAgmE	In <sup>3+</sup>	0.01 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 0.01 mol·L <sup>-1</sup> KCl	DP ASV	-1.3	60	-0.50	5 nmol·L <sup>-1</sup>	20 – 560 nmol·L <sup>-1</sup>	[V]
b-BAgmE	Wit. B <sub>2</sub>	0.04 mol·L <sup>-1</sup> B-O, pH 4.5	DPV	–	–	-0.33	70 nmol·L <sup>-1</sup>	660 – 3870 nmol·L <sup>-1</sup>	[V]

Osiągnięcia będące przedmiotem dysertacji obejmują między innymi:

- **Odnawialna błonkowa multi-elektroda amalgamatowa ( $RAgLA_{Fm}-E$ ) [I]**
  - opracowanie i wykonanie czujnika z cyklicznie odnawialną błonkową multi-elektrodą srebrną;
  - dowiedzenie pełnej skuteczności regeneracji filmu amalgamatu Ag;
  - zwielenokrotnienie sygnału pomiarowego, poprzez zwiększenie liczby elektrod podłożowych;
  - wyjaśnienie mechanizmu reakcji redoks witaminy  $K_2$  na amalgamatowej elektrodzie błonkowej, w warunkach *quasi*-odwracalnego procesu kontrolowanego zarówno przez adsorpcję jak i dyfuzję witaminy do elektrody;
  - opracowanie i zwalidowanie nowej woltamperometrycznej procedury oznaczania witaminy  $K_2$  w próbkach farmaceutycznych, biologicznych i spożywczych.
  
- **Odnawialna błonkowa elektroda z galinstanu ( $G(Ag)FE$ ) [II]**
  - pierwsze doniesienie na temat możliwości użycia ciekłego stopu galu (galinstanu) jako filmu zwilżającego powierzchnię srebrnej elektrody pracującej;
  - zastosowanie roztworu wewnętrznego (nasyconego roztworu siarczynu sodu), którym wypełniono czujnik w celu zapobieżenia utlenianiu stopu i podłoża elektrody;
  - dostosowanie właściwości użytych materiałów i nadanie kształtu poszczególnym elementom czujnika w taki sposób, by zapobiec galwanicznej wymianie składników stopowych galinstanu z materiałem elektrody podłoża;
  - w porównaniu do znanej z literatury, kropłowej elektrody z galinstanu (HGDE):
    - znacząco wydłużono trwałość czujnika;
    - osiągnięto wysoką stabilność i powtarzalność rejestrowanych sygnałów;
    - zapewniono możliwość precyzyjnego regulowania powierzchni elektrody,
    - znacząco skrócono czasu pojedynczego oznaczenia [II, *Tabela II*],
    - w przypadku typowych depolaryzatorów, osiągnięto zdecydowanie niższe granice wykrywalności i oznaczalności;
  - dowiedzenie użyteczności stosowania czujnika  $G(Ag)FE$  w anodowej woltamperometrii stripingowej.

- **Odnawialna srebrna elektroda pierścieniowa (*RAgABE*) [III]**
  - opracowanie i wykonanie oryginalnego hybrydowego czujnika z elektrodą pierścieniową zintegrowaną z pomocniczą/*quasi*-referencyjną elektrodą odniesienia, który wyposażono w wewnętrzną celkę aktywacji lub pomiaru;
  - opracowanie i zwalidowanie nowej woltamperometrycznej procedury oznaczania jonów  $\text{Se}^{4+}$  z użyciem czujnika *RAgABE*;
  - nowatorski pomysł realizacji pomiaru w dwóch roztworach o różnym składzie, stężeniu i pH, gdy jeden z roztworów znajduje się w obudowie czujnika a elektroda pracująca nie ma kontaktu z powietrzem atmosferycznym.
  
- **Bi-dyskowa elektroda z węgla szklanego (*b-DGCE*) [IV]**
  - opracowanie i wykonanie oryginalnego czujnika z dwoma dyskowymi elektrodami GC o średnicy 1 mm, umieszczonymi na jego bocznej powierzchni;
  - zapewnienie wysokiej skuteczności usuwania pęcherzyków gazów z elektrod GC i zwiększenie efektywności transportu masy w trakcie mieszania roztworu na etapie akumulacji analitu;
  - ułatwienie czynności związanych ze szlifowaniem i polerowaniem dysków GC;
  - opracowanie i zwalidowanie nowej woltamperometrycznej procedury oznaczania witaminy  $\text{K}_2$  na nie-rtęciowej elektrodzie GC.
  
- **Bi-pasmowa mikroelektroda srebrna (*b-BAgmE*) [V]**
  - opracowanie i wykonanie oryginalnego czujnika z dwoma mikroelektrodami pasmowymi o grubości 25  $\mu\text{m}$  i długości 4.5 mm;
  - eksperymentalne dowiedzenia uzyskania efektu mikroelektrodowego;
  - znaczące zwiększenie sygnału pomiarowego w relacji do klasycznej dyskowej mikroelektrody;
  - wyeliminowanie urządzeń dodatkowych (wzmacniaczy) i zewnętrznych elementów (klatek Faraday'a) chroniących układ pomiarowy przed zakłóceniami elektromagnetycznymi i elektrostatycznymi;
  - dowiedzenie użyteczności stosowania czujnika *b-BAgmE* w woltamperometrii stripingowej.

## Publikacje stanowiące podstawę Dysertacji Doktorskiej

---

- I. **Katarzyna Jedlińska**, Magdalena Strus, Bogusław Baś  
*"A new electrochemical sensor with the Refreshable Silver Liquid Amalgam Film multi-Electrode for sensitive voltammetric determination of vitamin K2 (menaquinone)"*  
Electrochimica Acta 265 (2018) 355–363.  
(IF<sub>2018</sub> = 5.383      MNiSW<sub>2017</sub> = 40      MNiSW<sub>2019</sub> = 100)
- II. **Katarzyna Jedlińska**, Krystian Węgiel, Bogusław Baś  
*"Design and development of a renewable galinstan silver based film electrode for stripping voltammetry"*  
Journal of the Electrochemical Society 165 (2018) B708–B712.  
(IF<sub>2018</sub> = 3.120      MNiSW<sub>2017</sub> = 40      MNiSW<sub>2019</sub> = 100)
- III. Bogusław Baś, **Katarzyna Jedlińska**, Krystian Węgiel  
*"New electrochemical sensor with the renewable silver annular band working electrode: fabrication and application for determination of selenium(IV) by cathodic stripping voltammetry"*  
Electrochemistry Communications 49 (2014) 79–82.  
(IF<sub>2014</sub> = 4.847      MNiSW<sub>2017</sub> = 40      MNiSW<sub>2019</sub> = 100)
- IV. **Katarzyna Jedlińska**, Justyna Lipińska, Sylwia Smarzewska, Bogusław Baś  
*"The Bi-disc glassy carbon electrode for determination of vitamin K2 (menaquinone) using stripping voltammetry"*  
Journal of the Electrochemical Society 166 (2019) B360–B366.  
(IF<sub>2018</sub> = 3.120      MNiSW<sub>2017</sub> = 40      MNiSW<sub>2019</sub> = 100)
- V. **Katarzyna Jedlińska**, Radosław Porada, Justyna Lipińska, Bogusław Baś  
*"The bi-band silver microelectrode: Fabrication, characterization and analytical study"*  
Sensors & Actuators: B. Chemical 302 (2020) 127152  
(IF<sub>2018</sub> = 6.393      MNiSW<sub>2017</sub> = 40      MNiSW<sub>2019</sub> = 140)



## Bibliografia

---

- [1] D.A. Skoog, D.W. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Podstawy Chemii Analitycznej*, Tom 1 i 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2006.
- [2] A. Hulanicki, S. Głab, F. Ingman, *Chemical Sensors: Definitions and Classification*, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247–1250. doi:10.1515/iupac.63.0073.
- [3] Z. Brzózka, W. Wróblewski, *Sensory chemiczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1999.
- [4] A. Hulanicki, *Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001.
- [6] W.W. Kubiak, J. Gołaś, *Instrumentalne metody analizy chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków, 2005.
- [7] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [8] K.H. Lubert, K. Kalcher, *History of electroanalytical methods*, *Electroanalysis*. 22 (2010) 1937–1946. doi:10.1002/elan.201000087.
- [9] J. Barek, J. Zima, *Eighty years of polarography - History and future*, *Electroanalysis*. 15 (2003) 467–472. doi:10.1002/elan.200390055.
- [10] P. Zuman, *Role of mercury electrodes in contemporary analytical chemistry*, *Electroanalysis*. 12 (2000) 1187–1194. doi:10.1002/1521-4109(200010)12:15<1187::AID-ELAN1187>3.0.CO;2-S.
- [11] T. Navrátil, I. Švancara, K. Mrázová, K. Nováková, I. Šestáková, M. Heyrovský, D. Pelclová, *Mercury and Mercury Electrodes: The Ultimate Battle for the Naked Existence*, 2011.
- [12] B. Baś, M. Jakubowska, M. Jeż, F. Ciepela, *Novel renovated silver ring electrode for anodic stripping analysis of Pb (II) and Cd (II) traces in water samples without removal of oxygen and surfactants*, *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 3–8. doi:10.1016/j.jelechem.2009.10.029.
- [13] G. Speckbrock, S. Kamitz, M. Alt, H. Schmitt, *United States Patent No. 6,019,509. Low melting gallium, indium, and tin eutectic alloys, and thermometers employing same*, 2000.
- [14] S. Schreiber, M. Minute, G. Tornese, R. Giorgi, M. Duranti, L. Ronfani, E. Barbi, *Galinstan Thermometer Is More Accurate Than Digital for the Measurement of Body Temperature in Children*, *Pediatr. Emerg. Care*. 29 (2013) 197–199. doi:10.1097/PEC.0b013e3182809c29.
- [15] S. Handschuh-Wang, Y. Chen, L. Zhu, X. Zhou, *Analysis and Transformations of Room-Temperature Liquid Metal Interfaces – A Closer Look through Interfacial Tension*, *ChemPhysChem*. 19 (2018) 1584–1592. doi:10.1002/cphc.201800129.
- [16] B. Seifer, A. Reissner, N. Buldrini, F. Plesescu, C. Scharlemann, *Development and verification of a  $\mu$ N thrust balance for high voltage electric propulsion systems*, in: *33rd Int. Electr. Propuls. Conf., The George Washington University, USA, 2013*: pp. 1–11.
- [17] T. Liu, P. Sen, C. Kim, *Characterization of Nontoxic Liquid-Metal Alloy Galinstan for Applications in Microdevices*, *J. Microelectromechanical Syst.* 21 (2012) 443–450. doi:10.1109/JMEMS.2011.2174421.
- [18] S.H. Jeong, A. Hagman, K. Hjort, M. Jobs, J. Sundqvist, Z. Wu, *Liquid alloy printing of microfluidic stretchable electronics*, *Lab Chip*. 12 (2012) 4657–4664. doi:10.1039/C2LC40628D.
- [19] B. Baś, Z. Kowalski, *Preparation of silver surface for mercury film electrode of prolonged analytical application*, *Electroanalysis*. 14 (2002) 1067–1071. doi:10.1002/1521-4109(200208)14:15/16<1067::AID-ELAN1067>3.0.CO;2-5.
- [20] B. Baś, M. Jakubowska, Z. Kowalski, *Rapid Pretreatment of a Solid Silver Electrode for Routine Analytical Practice*, *Electroanalysis*. 18 (2006) 1710–1717. doi:10.1002/elan.200603590.
- [21] B. Baś, *Refreshable mercury film silver based electrode for determination of chromium(VI) using catalytic adsorptive stripping voltammetry*, *Anal. Chim. Acta.* 570 (2006) 195–201. doi:10.1016/j.aca.2006.04.013.
- [22] A. Bobrowski, A. Królicka, R. Bobrowski, *Renewable silver amalgam film electrodes in electrochemical stripping analysis — a review*, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 3217–3228. doi:10.1007/s10008-016-3275-7.
- [23] B. Baś, K. Jedlińska, K. Węgiel, *Zgłoszenie Patentowe Nr P.426464 pt. "Czujnik*

- woltamperometryczny ze srebrną elektrodą roboczą pokrytą ciekłym filmem galinstanu,” 2018.
- [24] B. Baś, The renovated silver ring electrode, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 156–160. doi:10.1016/j.elecom.2007.10.024.
- [25] K. Węgiel, K. Jedlińska, B. Baś, Application of bismuth bulk annular band electrode for determination of ultratrace concentrations of thallium (I) using stripping voltammetry, *J. Hazard. Mater.* 310 (2016) 199–206. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.036.
- [26] B. Baś, K. Węgiel, K. Jedlińska, New voltammetric sensor based on the renewable bismuth bulk annular band electrode and its application for the determination of palladium(II), *Electrochim. Acta.* 178 (2015) 665–672. doi:10.1016/j.electacta.2015.08.047.
- [27] B. Baś, M. Jakubowska, The renovated silver ring electrode in determination of lead traces by differential pulse anodic stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta.* 615 (2008) 39–46. doi:10.1016/j.aca.2008.03.042.
- [28] T. Ishiyama, T. Tanaka, Cathodic Stripping Voltammetry of Selenium(IV) at a Silver Disk Electrode, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3789–3792. doi:10.1021/ac960446r.
- [29] R. Trouillon, D. O’Hare, Comparison of glassy carbon and boron doped diamond electrodes: Resistance to biofouling, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6586–6595. doi:10.1016/j.electacta.2010.06.016.
- [30] A. Dekanski, J. Stevanovic, R. Stevanovic, B.Z. Nikolic, V.M. Jovanovic, Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation, *Carbon.* 39 (2001) 1195–1205. doi:10.1016/S0008-6223(00)00228-1.
- [31] W.E. Van der Linden, J.W. Dieker, Glassy carbon as electrode material in electro- analytical chemistry, *Anal. Chim. Acta.* 119 (1980) 1–24. doi:10.1016/S0003-2670(00)00025-8.
- [32] A. Rana, N. Baig, T.A. Saleh, Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review, *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 313–332. doi:10.1016/j.jelechem.2018.12.019.
- [33] H. Jin, C. Zhao, R. Gui, X. Gao, Z. Wang, Reduced graphene oxide/nile blue/gold nanoparticles complex-modified glassy carbon electrode used as a sensitive and label-free aptasensor for ratiometric electrochemical sensing of dopamine, *Anal. Chim. Acta.* 1025 (2018) 154–162. doi:10.1016/j.aca.2018.03.036.
- [34] Q. He, J. Liu, X. Liu, G. Li, D. Chen, P. Deng, J. Liang, Fabrication of amine-modified magnetite-electrochemically reduced graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode for sensitive dopamine determination, *Nanomaterials.* 8 (2018). doi:10.3390/nano8040194.
- [35] A. Wong, A.M. Santos, O. Fatibello-Filho, Simultaneous determination of paracetamol and levofloxacin using a glassy carbon electrode modified with carbon black, silver nanoparticles and PEDOT:PSS film, *Sensors Actuators, B Chem.* 255 (2018) 2264–2273. doi:10.1016/j.snb.2017.09.020.
- [36] Z. Wang, H. Guo, R. Gui, H. Jin, J. Xia, F. Zhang, Simultaneous and selective measurement of dopamine and uric acid using glassy carbon electrodes modified with a complex of gold nanoparticles and multiwall carbon nanotubes, *Sensors Actuators, B Chem.* 255 (2018) 2069–2077. doi:10.1016/j.snb.2017.09.010.
- [37] R.O. Clark, K. Ngamchuea, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, Electrochemical Measurement of the Dissolved Oxygen Concentration in Water in the Absence of Deliberately Added Supporting Electrolyte, *Electroanalysis.* 29 (2017) 1418–1425. doi:10.1002/elan.201700056.
- [38] K. Ngamchuea, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, Anodic stripping voltammetry of silver in the absence of electrolytes: Theory and experiment, *J. Electroanal. Chem.* 830–831 (2018) 122–130. doi:10.1016/j.jelechem.2018.10.005.
- [39] K.J. Aoki, J. Chen, Insight of electrolyte-free voltammetry at microelectrodes, *Curr. Opin. Electrochem.* 10 (2018) 67–71. doi:10.1016/j.coelec.2018.04.009.
- [40] F.G. Thomas, G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*, CSIRO Publishing, Collingwood, Australia, 2001. doi:10.1071/9780643101135.
- [41] D. Li, C. Batchelor-McAuley, L. Chen, R.G. Compton, Band electrodes in sensing applications: response characteristics and band fabrication methods, *ACS Sensors.* 4 (2019) 2250–2266. doi:10.1021/acssensors.9b01172.
- [42] K. Jedlińska, K. Węgiel, B. Baś, Czujnik multielektrodowy – perspektywy zastosowania w woltamperometrii strippingowej, in: B. Baś, M. Jakubowska, W.W. Kubiak (Eds.), *Elektrochemia Stosow.*, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków, 2015: pp. 11–21.