

Andrzej KOZYRA

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, INSTYTUT AUTOMATYKI

Procedury pomiaru parametrów elektrod jonoselektywnych

Dr inż. Andrzej KOZYRA

Ukończył studia na Wydziale Automatyki, Elektroniki i Informatyki Politechniki Śląskiej na kierunku Elektronika w 1994r. Tytuł doktora uzyskał w 2005 roku. Adiunkt w Instytucie Automatyki Politechniki Śląskiej. Autor lub współautor ponad 20 publikacji z zakresu pomiarów jonoselektywnych oraz miernictwa przemysłowego, w tym monografii „Szacowanie niepewności w pomiarach potencjometrycznych”. Członek Komisji Metrologii Oddziału PAN w Katowicach.

e-mail: andrzej.kozyra@polsl.pl



Streszczenie

W artykule omówiono procedury pomiaru parametrów elektrod jonoselektywnych oraz problemy związane z wyznaczaniem parametrów modelu Nikolskiego-Eisenmanna i granicy wykrywalności jonów. Przedstawiono procedury pomiaru parametrów na potrzeby pomiarów wieloskładnikowych, gdy w pomiarach wykorzystywanych jest kilka elektrod selektywnych na różne jony.

Słowa kluczowe: elektroda jonoselektywna, współczynnik selektywności, granica oznaczalności, model Nikolskiego-Eisenmanna.

Procedures for determination of the parameters of ion-selective electrodes

Abstract

In this paper procedures for determination the parameters of Nikolsky-Eisenman mathematical model and limit of detection of ion-selective electrodes are described. In the multicomponent measurements, activities of several ions in a solution are obtained by using several ion-selective electrodes. The special procedure has to be used to measure the values of all parameters.

Keywords: ion-selective electrode, selective factor, limit of detection, Nikolsky-Eisenman model.

1. Wstęp

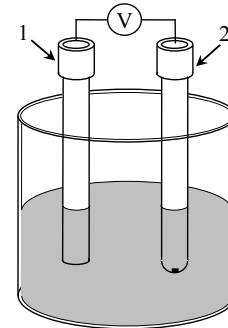
Elektrody jonoselektywne są czujnikami używanymi w potencjometrii – jednej z najczęściej stosowanych metod pomiaru składu chemicznego. Za pomocą elektrod jonoselektywnych można oznaczyć aktywność jonów w roztworze. Aktywność jonów jest to wielkość termodynamiczna powiązana ze stężeniem jonów. Pośrednio, za pomocą elektrod jonoselektywnych, można mierzyć stężenia wielu substancji, nawet tak złożonych jak enzymy, pestycydy [1]. Najczęściej stosowaną elektrodą jonoselektywną jest elektroda selektywna na jony wodorowe (elektroda pH).

Prace związane z pomiarami z użyciem elektrod jonoselektywnych mają długą historię w Zakładzie Systemów Pomiarowych Instytutu Automatyki Politechniki Śląskiej. Już w latach '70 zajmowano się właściwościami metrologicznymi elektrod jonoselektywnych [2]. Prowadzone badania miały na celu opracowanie nowych technik pomiarowych z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych [3, 4], opracowanie metod oceny niepewności pomiaru za pomocą elektrod jonoselektywnych [5], wyznaczanie właściwości dynamicznych elektrod [6].

2. Pomiary potencjometryczne

Elektroda jonoselektywna jest półogniwem elektrochemicznym (rys. 1a). Elektroda, zanurzona w roztworze, wykazuje względem roztworu potencjał elektryczny zależny od aktywności jonów. Pomiar tego potencjału wymaga zamknięcia obwodu elektryczne-

go za pomocą drugiej elektrody zwanej elektrodą odniesienia (referencyjną). Potencjał elektrody odniesienia powinien być stały, niezależny od składu badanego roztworu.



Rys. 1. Ogniwo potencjometryczne: 1 – elektroda jonoselektywna, 2 – elektroda odniesienia

Fig. 1. Potentiometric cell: 1 – ion-selective electrode, 2 – reference electrode

Różnica potencjałów elektrody jonoselektywnej i elektrody odniesienia (siła elektromotoryczna SEM) jest, w szerokim zakresie, proporcjonalna do logarytmu aktywności jonów, na które selektywna jest dana elektroda. Najprostszym i często stosowanym modelem matematycznym opisującym zależność SEM elektrody jest wzór Nernsta:

$$E = E^0 + S \log a_i, \quad (1)$$

gdzie:

S – czułość elektrody (współczynnik Nernsta), mV/dek;

E – SEM ogniwa potencjometrycznego, mV;

E^0 – potencjał odniesienia, mV;

a_i – aktywność jonu głównego, mol/dm³.

Elektrody nie są selektywne tylko na jeden rodzaj jonów. Dla każdej elektrody istnieje grupa jonów (tzw. jonów zakłócających), których obecność w roztworze powoduje zmiany SEM elektrody. Wpływ jonów zakłócających na SEM elektrody uwzględnia model Nikolskiego-Eisenmanna:

$$E = E^0 + S \log(a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij} a_j^{z_i/z_j}), \quad (2)$$

gdzie:

a_j – aktywność jonu zakłócającego, mol/dm³;

z_i – ładunek jonu głównego;

z_j – ładunek jonu zakłócającego;

K_{ij} – współczynnik selektywności jonu głównego

i względem jonu zakłócającego j .

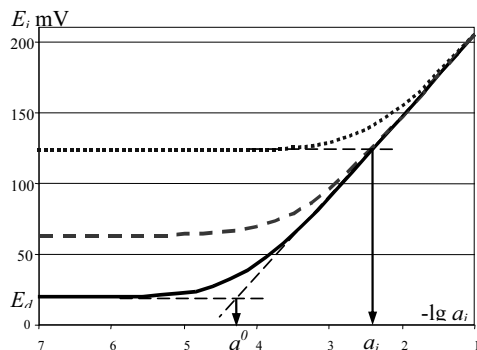
Kolejnym ważnym parametrem elektrody jest granica wykrywalności. Dla każdej elektrody istnieje wartość aktywności jonu, poniżej której SEM elektrody nie zmienia się. Tę własność elektrody można uwzględnić wprowadzając do modelu parametr a^0 :

$$E = E^0 + S \log(a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij} a_j^{z_i/z_j} + a^0), \quad (3)$$

gdzie:

a^0 – granica wykrywalności, mol/dm³.

Na rysunku 2. zamieszczono typowe charakterystyki zmian SEM w roztworach zawierających jedynie jony główne i charakterystyki w przypadkach obecności w roztworze jonów zakłócających.



Rys. 2. SEM elektrody jonoselektywnej w funkcji logarytmu aktywności jonów głównych: linia ciągła – w roztworach zawierających jedynie jony główne, linie przerywane i kropkowane – w obecności jonów zakłócających o stałej aktywności

Fig. 2. EMF of ion selective electrode as a function of logarithm of main ions activity: solid line – in solution with main ions only, dotted and dashed line – in solution with interference ions

3. Procedury pomiaru parametrów elektrod

Parametry elektrod jonoselektywnych zmieniają się w czasie, dlatego konieczne jest wykonywanie procedur kalibracji umożliwiających wyznaczenie ich aktualnej wartości. Poniżej przedstawiono najczęściej stosowane procedury wyznaczania parametrów modeli elektrod.

3.1. Nachylenie charakterystyki i potencjał odniesienia

Czułość ogniwa potencjometrycznego odpowiada nachyleniu liniowej części charakterystyki napięciowej ogniwa w roztworze zawierającym jedynie jony główne (rys. 2). Do wyznaczenia tego parametru wystarczy wykonać przynajmniej dwa pomiary w roztworach wzorcowych I i II o różnych aktywnościach jonów głównych, a następnie wyznaczyć czułość ze wzoru:

$$S = \frac{E_{II} - E_I}{\lg a_{II} / a_I}, \quad (4)$$

gdzie:

a_I, a_{II} – aktywności jonów głównych we wzorcu I i II;
 E_I, E_{II} – zmierzone SEM ogniwa dla wzorców I i II.

Na podstawie tego samego eksperymentu można wyznaczyć E^0 :

$$E^0 = E_{II} - S \cdot \lg a_{II}, \quad (5)$$

Zaleca się, by badania były wykonywane w temperaturze 25 ± 1 °C. Czułość i potencjał odniesienia mogą być również wyznaczone metodami regresji liniowej. Zwiększy się w ten sposób dokładność i możliwa jest statystyczna ocena dokładności wyznaczenia parametru.

Z modelu Nernsta wynika, że potencjał E^0 można zmierzyć na podstawie jednego pomiaru dla aktywności jonów głównych $a_i = 1$. W praktyce, dla tak dużej aktywności jonów głównych, charakterystyka elektrody nie jest liniowa.

3.2. Granica wykrywalności

Granica wykrywalności odpowiada aktywności jonów głównych w punkcie przecięcia ekstrapolowanych liniowych odcinków krzywej wzorcowej (rys. 2.). Taka metoda wyznaczania a^0 jest zgodna z zaleceniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) [7].

$$a^0 = 10^{\frac{E_d - E^0}{S}}, \quad (6)$$

gdzie:

E_d – SEM elektrody dla aktywności jonów głównych
 $a_i \rightarrow 0$ (rys. 2).

Na wartość granicy wykrywalności ma wpływ wiele czynników; m.in. aktywność jonów w roztworze wewnętrznym elektrody i stopień rozpuszczalności membran. Typowo granica wykrywalności elektrod sięga około 10^{-7} mol/L. Niektóre elektrody w specjalnych warunkach pomiaru osiągają granice wykrywalności nawet 10^{-20} mol/L [8], co odpowiada możliwości wykrycia obecności zaledwie jednego jonu przypadającego na 10^{22} cząstek roztworu.

Jeżeli zmierzona w procedurze kalibracji granica wykrywalności jest mniejsza niż podawana przez producenta i jednocześnie jej wartość nie jest akceptowana dla danego zastosowania, to należy przede wszystkim spróbować zmienić metodykę pomiaru np. dokładniej płukać elektrodę. Woda używana do płukania elektrod może zawierać zbyt duże stężenie jonów, na które elektroda reaguje, co powoduje, że nie jest możliwe dokładne wymycie z powierzchni elektrody zaadsorbowanych jonów mających wpływ na SEM elektrody.

Parametry elektrod: czułość, potencjał odniesienia i granicę wykrywalności można wyznaczać metodami optymalizacji. Dla zbioru pomiarów SEM ogniwa, w roztworach wzorcowych z wybranego zakresu pomiarowego, dobiera się parametry modeli elektrod, tak by zminimalizować przyjęty wskaźnik błędu [10]. Do obliczania współczynników selektywności niezbędne jest w tym przypadku wykonanie dużej liczby pomiarów.

3.3. Wyznaczanie współczynników selektywności

Opisano najczęściej stosowane metody wyznaczania współczynników selektywności [7, 11, 12]. Metodą zalecaną przez IUPAC jest metoda roztworów mieszanych FIM.

Metoda roztworów mieszanych FIM

Metodą FIM (ang. Fixed Interference Method) SEM ogniwa jonoselektywnego jest mierzona w roztworze o stałej aktywności jonu zakłócającego a_j i zmieniającej się aktywności jonu głównego a_i . Na rys. 2 przedstawiono linię przerywaną przebieg zmiany SEM elektrody jonoselektywnej przy stałej aktywności jonu zakłócającego. Wyznaczany jest punkt przecięcia obu liniowych części charakterystyki i odczytywana aktywność jonów głównych a_i dla punktu przecięcia. Współczynnik selektywności obliczany jest ze wzoru:

$$K_{ij} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}}, \quad (7)$$

gdzie:

a_j – aktywność jonów zakłócających j ;
 a_i – aktywność jonów głównych wyznaczona wg opisu;
 z_i, z_j – ładunek jonu głównego i zakłócającego.

Metoda FPM

Metoda FPM (ang. Fixed Primary Ion Method) jest podobna do metody FIM z tą różnicą, że bada się zmiany SEM elektrody w roztworach o stałej aktywności jonów głównych a_i i zmieniającej się aktywności jonów zakłócających a_j . Wyznacza się punkt przecięcia obu części liniowych charakterystyk i odczytuje się a_j dla punktu przecięcia. Współczynnik selektywności K_{ij} oblicza się z tego samego wzoru (7) co dla metody FIM.

Metoda TSM

W metodzie TSM (ang. Two Solution Method) wykonuje się pomiary SEM elektrody w dwóch roztworach wzorcowych: pierwszym zawierającym tylko jony główne a_i (E_i) i drugim zawierającym mieszaninę jonów głównych o tej samej aktywności a_i jak w roztworze pierwszym i jonów zakłócających o aktywności a_j . Współczynnik selektywności wylicza się ze wzoru:

$$K_{ij} = \left(10^{\frac{E_{i+j} - E_i}{S}} - 1 \right) \cdot a_i \cdot a_j^{z_i/z_j}, \quad (8)$$

gdzie:

E_i – SEM ogniwa w roztworze zawierającym jony główne o aktywności a_i ;

E_{i+j} – EM ogniwa w roztworze zawierającym jony główne o aktywności a_i i jony zakłócające o aktywności a_j .

Metoda MPM

Metoda MPM (ang. Matched Potential Method) nie wynika z równania Nikolskiego-Eisenmana (2) [12, 13]. Nie można więc porównywać wartości współczynnika selektywności obliczonego tą metodą z pozostałymi. W metodzie tej współczynnik selektywności jest zdefiniowany jako stosunek przyrostu aktywności jonów głównych do aktywności jonów zakłócających, które spowodują powstanie takiej samej zmiany SEM ogniwa w identycznych warunkach. Przy takiej definicji jony jedno i dwuwartościowe są traktowane w ten sam sposób. Wykonuje się pomiar SEM ogniwa w roztworze zawierającym jony główne o aktywności a_i . Następnie do roztworu dodaje się pewną ilość jonów głównych i oblicza się zmianę SEM ogniwa (ΔE) dla nowej aktywności $a_i + \Delta a_i$. Następnie do roztworu dodaje się stopniowo jony zakłócające w takiej ilości by, dla aktywności jonów a_j , otrzymać taki sam przyrost SEM ogniwa jak dla roztworu z dodatkiem jonów głównych. Współczynnik selektywności oblicza się ze wzoru:

$$K_{ij} = \frac{\Delta a_i}{a_j}. \quad (9)$$

Wyprowadzając z modelu Nikolskiego-Eisenmana (2) wzór na współczynnik selektywności tą metodą pomiarową otrzymuje się:

$$K_{ij} = \frac{\Delta a_i}{a_j^{z_i/z_j}}. \quad (10)$$

Metoda roztworów rozdzielonych SSM

W metodzie SSM (ang. Separate Solution Method) wykonywane są pomiary SEM ogniwa w dwóch roztworach wzorcowych. W roztworze zawierającym tylko jony główne i o aktywności a_i oraz w roztworze zawierającym tylko jony zakłócające j o aktywności a_j . Wartość współczynnika selektywności oblicza się ze wzoru:

$$\lg K_{ij} = \frac{E_j - E_i}{S} - \frac{z_i}{z_j} \cdot \lg a_j + \lg a_i, \quad (11)$$

gdzie:

E_i, E_j – wartości SEM dla roztworów z jonami i i j ;

S – czułość elektrody;

a_i, a_j – aktywność jonów głównych i zakłócających;

z_i, z_j – wartościowości jonu głównego i zakłócającego.

Ze względu na skomplikowaną postać wzoru (11) stosowane są wersje metody SSM dla szczególnych przypadków doboru roztworów wzorcowych.

Metoda roztworów rozdzielonych SSM I ($a_i = a_j$)

Pomiary wykonuje się w dwóch roztworach. W pierwszym są tylko jony główne o aktywności a_i . W drugim tylko jony zakłócające o aktywności a_j , przy czym $a_i = a_j$. Mierzy się SEM ogniwa w obydwu roztworach, odpowiednio E_i i E_j . Współczynnik selektywności można wyliczyć ze wzoru:

$$\lg K_{ij} = \frac{E_j - E_i}{S} + \left(1 - \frac{z_i}{z_j} \right) + \lg a_i, \quad (12)$$

Metoda roztworów rozdzielonych SSM II ($E_i = E_j$)

Wykreślane są dwie charakterystyki elektrody. Pierwsza dla roztworów zawierających tylko jony główne a_i i druga dla roztworów zawierających tylko jony zakłócające a_j . Następnie do wzoru podstawia się aktywności jonów głównych a_i i zakłócających a_j , dla których SEM ogniwa jonoselektywnej są takie same.

$$K_{ij} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}}, \quad (13)$$

Procedury kalibracji w pomiarach wieloskładnikowych

W pomiarach wieloskładnikowych wykorzystywanych jest kilka elektrod selektywnych na różne jony w roztworze. Możliwe jest dzięki temu wyznaczenie, w jednej procedurze pomiarowej, aktywności kilku rodzajów jonów. Taki pomiar umożliwia także uwzględnienie wpływu jonów zakłócających na SEM elektrod, co zapewnia większą dokładność. W przypadku pomiarów wieloskładnikowych problemem jest liczba parametrów występujących w modelach elektrod. Dla n elektrod należy wyznaczyć $n^2 + 2n$ parametrów modelu Nikolskiego-Eisenmana z granicą wykrywalności (3).

W pracy [14] opisano procedury kalibracji dostosowane do pomiarów wieloskładnikowych. W procedurach tych stosowane są roztwory mieszane, zawierające jony, na które selektywne są poszczególne elektrody. W trakcie kalibracji wykonywane są pomiary SEM wszystkich ogniw w roztworach. Opisana procedura kalibracji pozwala na wyznaczenie wszystkich parametrów modelu (3). Procedura składa się z trzech etapów:

1) W pierwszym etapie wyznaczane są parametry E^0 i S . Wykonuje się pomiary SEM ogniw w n roztworach C_i , z których każdy zawiera tylko i -te jony o aktywności a_{iC_i} , jednym roztworze M zawierającym mieszaninę wszystkich jonów.

$$S_i = \frac{E_{iC_i} - E_{iM}}{\lg a_{iC_i} - \lg a_{iM}}, \quad (14)$$

$$E_i^0 = E_{iC_i} - S_i \cdot \lg a_{iC_i}, \quad (15)$$

gdzie:

- E_{iC_i} – SEM ogniwa i w roztworze C_i zawierającym tylko jony i o aktywności a_{iC_i} ;
 E_{iM} – SEM ogniwa i w roztworze M , w którym jony i mają aktywność a_{iM} .

- 2) Obliczana jest granica wykrywalności a_i^0 dla i -tej elektrody na podstawie pomiaru SEM ogniwa i w roztworze D , w którym jony mają aktywności znacznie mniejsze niż przewidywane a_i^0 elektrod.

$$a_i^0 = 10^{\frac{E_{iD} - E_i^0}{S_i}} - a_{iD}, \quad (16)$$

gdzie:

- E_i^0 , S_i – wyznaczone w pkt. 1 parametry i -tej elektrody;
 E_{iD} – SEM ogniwa i w roztworze D , w którym jony i mają aktywność a_{iD} .

- 3) Współczynniki selektywności elektrod wyznaczone są z pomiarów SEM ogniw w roztworach C_j zawierających wysokie stężenie jonów zakłócających j dla elektrody i :

$$K_{ij} = a_{jC_j}^{-z_i/z_j} \cdot \left(10^{\frac{E_i^0 - E_{iC_j}}{S_i}} - a_i^0 \right), \quad (17)$$

gdzie:

- E_i^0 , S_i , a_i^0 – wyznaczone w pkt. 1 i 2 parametry i -tej elektrody;
 E_{iC_j} – SEM ogniwa i w roztworze C_j zawierającym jony zakłócające j dla elektrody i ;
 a_{jC_j} – aktywność jonów zakłócających j w roztworze C_j ;
 z_i , z_j – ładunek jonów głównych i i zakłócających j .

Taka procedura kalibracji wymaga, dla n elektrod, wykonania po jednym roztworze M i D oraz n roztworów C_i , w sumie $n+2$ roztworów wzorcowych. Liczba $n+2$ jest najmniejszą liczbą wzorców, z których można wyznaczyć wszystkie parametry modelu (3) elektrod. Dla każdego zestawu elektrod konieczne jest zbadanie, czy jest możliwe dobranie wzorców mieszanych umożliwiających wyznaczenie poszczególnych parametrów elektrod.

Wybrane aktywności jonów głównych w roztworach wzorcowych, dla danej elektrody, muszą znajdować się w liniowej części charakterystyki elektrod (rys. 2), a aktywności jonów zakłócających dla roztworu M powinny być na takim poziomie, że ich wpływ na SEM ogniwa jest mniejszy niż dokładność pomiaru SEM.

4. Podsumowanie

Różnice w wartościach mierzonych współczynników selektywności dochodzą nawet do kilku rzędów wielkości w zależności od wybranej metody pomiaru. Na przykład w pracy [13] wyznaczano współczynnik selektywności na jony potasu szklanej elektrody sodowej $K_{Na,K}$. Otrzymano następujące wartości współczynnika: 0,018 metodą FIM; 0,27 metodą roztworów rozdzielonych SSM I ($a_i = a_j$); 0,12 metodą SSM II ($E_i = E_j$) i 0,0076 metodą MPM. Podobne porównanie dla elektrody sodowej PCW wykazywało zmienność współczynnika selektywności od $8,3 \cdot 10^{-5}$ do $7,0 \cdot 10^{-3}$. Tak znaczne różnice w wartościach współczynników selektywności jednoznacznie wskazują, że należy wybrać właściwą metodę ich wyznaczania do danych zastosowań.

Metody FIM, FPM pozwalają na kontrolę, czy w wybranych wzorcach rzeczywiście występuje wpływ jonów zakłócających. Po wykreśleniu charakterystyki elektrody widoczna jest część przebiegu, w którym SEM ogniwa nie zależy już od aktywności jonów zakłócających i część charakterystyki, w której SEM zależy tylko od aktywności jonów zakłócających. Takiej zalety nie mają metody SSM, TSM oraz procedura wieloparametrowa – pomiary w tych metodach wykonuje się w dwóch roztworach wzorcowych. Należy zatem zwrócić szczególną uwagę na dobór aktywności jonów we wzorcach, by rzeczywiście SEM ogniwa zależała od aktywności jonów zakłócających.

Im procedura wyznaczania współczynnika selektywności jest bliższa warunkami pomiaru, tym bardziej zbliżony do występującego w trakcie pomiaru będzie obliczony współczynnik selektywności. Dlatego, jeżeli w badanych próbkach stosuje się stabilizator siły jonowej, to w pomiarach współczynników selektywności należy również go stosować [8]. Jeżeli badane są próbki o małej zmienności aktywności jonu głównego, to bliższa rzeczywistym warunkom pomiaru będzie metoda FPM, w której współczynnik selektywności mierzy się przy stałej aktywności jonu głównego.

5. Literatura

- [1] E. Czarnicka-Zołek [i in]: Encyklopedia techniki. Chemia. WNT, Warszawa, 1993.
- [2] P. Siuda: Własności metrologiczne ogniw z elektrodami jonoselektywnymi w aspekcie optymalizacji procedury wzorcowania. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Instytut Automatyki, Gliwice, 1990.
- [3] A. Kozyra: Pomiar parametrów statycznych matrycy czujników jonoselektywnych. V Konferencja naukowa Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne COE'98, Jurata, 1998.
- [4] A. Kozyra, A. Wiora, J. Wiora: Ocena uproszczonej procedury kalibracji parametrów elektrod jonoselektywnych wykonywanych na potrzeby pomiarów wieloskładnikowych. Kongres Metrologii, Wrocław, 2004.
- [5] A. Kozyra: Wyznaczanie parametrów modeli elektrod jonoselektywnych dla potrzeb pomiarów wieloskładnikowych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Instytut Automatyki, Gliwice 2005;
- [6] A. Wiora: Badania elektrod jonoselektywnych dla potrzeb identyfikacji ich modeli dynamicznych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Instytut Automatyki, Gliwice 2006.
- [7] R. Buck, E. Lindner: Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes (IUPAC Recommendations 1994). Pure Appl. Chem., nr 66(12) 1994.
- [8] K. Cammann: Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. WNT, Warszawa, 1977.
- [9] Fluka Chemie AG: Selectophore Ionophores, Membranes, Mini-ISE, 1996.
- [10] P. Kane, D. Diamond: Determination of ion-selective electrode characteristics by non-linear curve fitting. Talanta, nr 44(4) 1997.
- [11] D. Amman: Ion-Selective Microelectrodes. Springer-Verlag, Berlin 1986.
- [12] IUPAC: Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes. Part I. Inorganic Cations (Technical Report). Pure Appl. Chem., nr 72(10) 2000.
- [13] V. Gadzekpo, G. Christian: Determination of selectivity coefficients of ion-selective electrodes by a matched-potential method. Analytica Chimica Acta, nr 164 1984.
- [14] A. Kozyra, A. Wiora, J. Wiora: Szacowanie niepewności w pomiarach potencjometrycznych, PAN, Oddział w Katowicach, Katowice 2007.