

ELEKTROCHEMICKÉ ELIMINAČNÍ METODY

LIBUŠE TRNKOVÁ

Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: libuse@chemi.muni.cz

Došlo dne 8.XII.2000

Klíčová slova: polarografie, voltametrie, eliminační polarografie, eliminační voltametrie, difuzní, kinetický a kapacitní proud, kinetika elektrodového procesu, elektroanalýza

Obsah

1. Úvod
2. Eliminační metody a jejich podstata
3. Eliminační polarografie (Elimination Polarography – EP)
 - 3.1. Teorie EP
 - 3.2. Experimentální realizace EP
 - 3.3. Eliminace kapacitního proudu
 - 3.4. Implementace EP na Eko-Tribo polarografu
 - 3.5. Studium elektrodového procesu pomocí EP
4. Eliminační voltametrie (Elimination Voltammetry with Linear Scan – EVLS)
 - 4.1. Teorie EVLS
 - 4.2. Experimentální verifikace EVLS
 - 4.3. Analytická aplikace EVLS
 - 4.4. Studium elektrodového procesu pomocí EVLS
 - 4.5. EVLS adsorbovaného depolarizátoru
5. Význam eliminačních metod
 - 5.1. Výhody a nevýhody EP a EVLS
 - 5.2. Možnosti aplikací eliminačních metod
6. Závěr

1. Úvod

V rámci široké škály dynamických elektrochemických metod můžeme v zásadě rozlišit dvě třídy metod, a to dle toho, zda je kontrolujícím parametrem potenciál nebo proud. Jednotlivé metody jsou v každé třídě popisovány terminologií skládající se z nezávisle proměnné (excitační signál) sledované závisle proměnnou (měřený signál)^{1,2}. Netradiční, relativně nové elektrochemické metody – eliminační polarografie (Elimination Polarography, EP) a eliminační voltametrie (Elimination Voltammetry with Linear Scan, EVLS) – vycházejí z metod, kde kontrolujícím parametrem je potenciál. Mohou být úspěšně aplikovány jak v oblasti chemické analýzy anorganických i organických depolarizátorů, tak v oblasti studia elektrochemických procesů. O eliminačních metodách, jakož i o jejich teoretických základech vyšlo několik sdělení, převážně však v zahraničních časopisech. Tento příspěvek si

klade za cíl prezentovat obě eliminační metody v českém periodiku, vzájemně je porovnat, poukázat na jejich výhody či nevýhody a na možnosti jejich aplikace.

2. Eliminační metody a jejich podstata

Eliminační metody, teoreticky navržené O. Dračkou^{3–5}, jsou založeny na originálním principu eliminace proudů různého charakteru. Potenciálem kontrolované elektrochemické metody poskytují celkový proud, který lze považovat za sumu jednotlivých dílčích proudů. Požadavek některé proudy vyrušit a jiné zachovat vyvolal jiný přístup k řešení problému, než je pouze eliminace kapacitního proudu, jakou známe např. u pulsních metod. Výsledkem nového přístupu byla skutečnost, že prezentované eliminační metody umožňují eliminovat nejen proudy kapacitní, ale jakékoliv vybrané proudy, a jsou dokonce schopné eliminovat několik vybraných proudů současně.

Podstata obou metod tedy spočívá v tom, že výsledný proud, složený z proudů parciálních, lze za použití specifického postupu, příslušného každé metodě, převést na proudovou eliminační funkci, která požadované dílčí proudy eliminuje, jiné zachovává. Eliminační procedurou společnou oběma metodám je transformace celkového proudu do vhodné lineární kombinace, využívající buď rozdílných závislostí proudů na čase (eliminační polarografie), nebo rozdílných závislostí proudů na rychlosti polarizace (eliminační voltametrie). Eliminace vybraného nebo vybraných proudů umožňuje z polarografických a voltametrických záznamů získat o elektrodovém procesu další zajímavé a užitečné informace. Eliminace, ve kterých se eliminuje kapacitní proud, dovolují snížení detekčního limitu, a tím přispívají k elektroanalytickému stanovení některých studovaných látek.

První monografická zmínka o eliminační polarografii (EP), jako o metodě schopné separovat kapacitní a faradayickou komponentu proudu, je v knize Z. Galuse⁶. Druhá elektrochemická eliminační metoda, EVLS, se zrodila později⁵.

3. Eliminační polarografie (EP)

3.1. Teorie EP

Eliminační polarografie³ využívá pro svou eliminaci dvou skutečností. Jednou je fakt, že celkový polarografický proud je dán součtem dílčích (parciálních) proudů i_p :

$$i = \sum_p i_p \quad (1)$$

Druhou skutečností je rozdílná časová závislost dílčích proudů, kterou lze pro řadu proudů obecně vyjádřit jako:

$$i_p = A_p t^x = \text{konst. } t^x \quad (2)$$

kde A_p je parametr nezávislý na čase a x je konstanta různá pro rozdílné i_p . Pokud se celkový naměřený polarografický proud i skládá ze tří komponent, kapacitního proudu i_c (charging current), difuzního proudu i_d (diffusion current) a kinetického proudu i_k (kinetic current), pak:

$$i = i_c + i_d + i_k \quad (3)$$

Konkrétnější podobu nabývá tento výraz s vyjádřením rozdílné časové závislosti proudů⁷ pomocí exponentu x : např. pro kapacitní proud $-1/3$, difuzní proud $1/6$ a kinetický proud $2/3$.

$$i = A_c t^{-1/3} + A_d t^{1/6} + A_k t^{2/3} \quad (4)$$

Koeficient A_c je úměrný integrální kapacitě elektrody, A_d koncentraci depolarizátoru, zatímco koeficient A_k je závislý na povaze kinetického procesu a na koncentraci depolarizátoru. Žádané eliminace vybrané nebo vybraných komponent polarografického proudu dosáhneme eliminační funkcí $f(i)$, která obsahuje kromě časových derivací a integrálů i celkový okamžitý proud:

$$f(i) = a_i + \sum_m a_m t^m \frac{d^m i}{dt^m} + \sum_n a_n \frac{1}{t^n} \int \dots \int i(dt)^n \quad (5)$$

a pro kterou současně platí:

$$f(i_p) = \beta_{EP} i_p \quad (6)$$

kde β_{EP} je polarografický eliminační koeficient. Volbou koeficientů a_p , a_m a a_n pro danou hodnotu x může být dosaženo $\beta_{EP} = 0$, což pak znamená eliminaci daného proudu.

Dosadíme-li vztahy pro i_c , i_d a i_k do výše uvedených proudových funkcí, je některý z proudů eliminován, jiný zachován, některý může být zkreslen. Pro praktické účely je vhodnější vyčíslit hodnoty eliminační funkce v určitém, stále konstantním čase t , kdy je možné mocniny t v rovnici (5) zahrnout do konstant a eliminační rovnici zjednodušeně napsat ve tvaru:

$$f(i) = ai \pm b \int_0^t i dt \pm c \frac{di}{dt} \pm d \int_0^t \int_0^t i dt^2 \pm \dots \quad (7)$$

kde a , b , c , d jsou experimentálně získané eliminační koeficienty, i je celkový okamžitý proud, t je čas od vzniku kapky rtuti do okamžiku měření.

Současným (simultánním) provedením derivací a integrálů se naskytá možnost získat záznam několika polarogramů s různými složkami polarografického proudu. Příklady různých eliminačních kombinací jsou uvedeny v práci³, aplikované eliminační funkce složené z jednoduchých časových integrálů, dvojnásobných integrálů a derivací jsou popsány v publikacích⁸⁻¹². Simultánní eliminace kapacitního a kinetického proudu umožňuje citlivé stanovení různých látek i v takové oblasti potenciálu, kde dochází k překrytí signálu velkým signálem jiného depolarizátoru, například základního elektrolytu. Eliminační procedura není omezena jen na reverzibilní proudy, lze jí s úspěchem využívat i pro proudy ireverzibilní⁴.

Pokud je závislost proudu na čase vyjádřena jinou časovou funkcí (např. pro difuzní proud⁷ jiný exponent x než $1/6$), pak se tato odlišnost v eliminaci projeví jinou hodnotou empirických koeficientů (a , b , c , d ...).

3.2. Experimentální realizace EP

Teoretické polarografické eliminační funkce různých typů jsou podrobně uvedeny v práci^{3,4}. Pro experimentální verifikaci EP byla zvolena eliminační funkce složená z celkového okamžitého proudu, jeho jednoduchého časového integrálu a první časové derivace:

$$f(i) = ai + b \int_0^t i dt + c \frac{di}{dt} \quad (8)$$

kde a , b , c jsou koeficienty eliminační funkce. Z experimentálního hlediska úspěšná eliminace spočívá v nastavení těchto koeficientů pro vybraný čas t (tast mode). K praktické realizaci EP lze použít zařízení umožňující kvalitní měření i - t křivek a následné určení jejich derivací a integrálů.

Experimentální implementace EP může být dosažena analogovou technikou⁸. Za tímto účelem byl zkonstruován analogový adaptér k polarografu OH-105, který vzorkuje protékající proud a pomocí obvodů s operačními zesilovači analogově určuje jeho derivace a integrály. Výsledná hodnota proudové funkce vytvořené z lineární kombinace proudu, jeho integrálu a derivace je pak na zapisovači polarografu vynesena v závislosti na potenciálu jako eliminační polarogram. Adaptér je vybaven otočnými potenciometry se stupnicí pro nastavení eliminačních koeficientů a časovačem pro řízení klepátka. Experimentální nastavení koeficientů vyžaduje speciální kalibraci na známém elektrochemickém systému. Např. pro eliminaci kapacitního proudu může být experimentální nastavení koeficientů prováděno pomocí nárůstu kapacitního proudu základního elektrolytu v rozsahu potenciálového okna kolem 400 mV. Takto nastavené koeficienty v sobě zahrnují experimentální odchylky od teoretické proudo-časové závislosti, a proto se na experimentální nastavení koeficientů může poohlížet jako na speciální kalibraci daného systému.

Ověřovací série měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení, kde pracovní elektrodou byla rtuťová kapková elektroda, referenční elektrodou byla kalomelová elektroda a pomocnou elektrodou bylo rtuťové dno. Testovacími roztoky byly roztoky Cd(II) a Ni(II) v amoniakálním pufru, přičemž byl eliminován kapacitní proud^{8,9}.

3.3. Eliminace kapacitního proudu

Je známo, že kapacitní proud v polarografii limituje analytické využití metody. Eliminaci kapacitního proudu se zabývá mnoho metod a postupů, počínaje lineární kompenzací¹³, měřením okamžitého proudu na konci doby kapky^{14,15}, integrací polarografického proudu¹⁶, až po měření elektrodové kapacity střídavou polarografií s využitím elektronické kompenzace¹⁷ a konče metodami pulsními, které spolu s akumulací elektroaktivního materiálu na povrchu elektrody posunuly analytické využití polarografie až na úroveň optických metod¹⁸⁻²⁰.

EP dovoluje eliminaci kapacitního proudu dvěma způso-

by, a to pomocí časové derivace nebo pomocí časového integrálu. Oba způsoby byly experimentálně ověřeny^{8,9}.

Eliminace kapacitního proudu derivací

Při požadavku eliminace i_c pomocí derivace z rovnice (4) vyplývají vztahy:

$$\frac{di}{dt} = -\frac{1}{3} A_c t^{-\frac{1}{3}-1} + \frac{1}{6} A_d t^{\frac{1}{6}-1} + \frac{2}{3} A_k t^{\frac{2}{3}-1} \quad (9)$$

resp.

$$t \frac{di}{dt} = -\frac{1}{3} i_c + \frac{1}{6} i_d + \frac{2}{3} i_k \quad (10)$$

Sečtením s rovnici (3) a úpravou získáme konečný vztah pro eliminaci kapacitního proudu derivací:

$$\frac{2}{3} \left(i + 3t \frac{di}{dt} \right) = i_d + 2i_k \quad (11)$$

Eliminace kapacitního proudu integrálem

Při požadavku eliminace i_c pomocí integrálu, z rovnice (4) vyplývají vztahy:

$$\int_0^t i dt = \frac{3}{2} A_c t^{2/3} + \frac{6}{7} A_d t^{7/6} + \frac{3}{5} A_k t^{5/3} \quad (12)$$

resp.

$$-\frac{2}{3t} \int_0^t i dt = -A_c t^{-1/3} - \frac{4}{7} A_d t^{1/6} - \frac{2}{5} A_k t^{2/3} \quad (13)$$

či

$$-\frac{2}{3t} \int_0^t i dt = -i_c - \frac{4}{7} i_d - \frac{2}{5} i_k \quad (14)$$

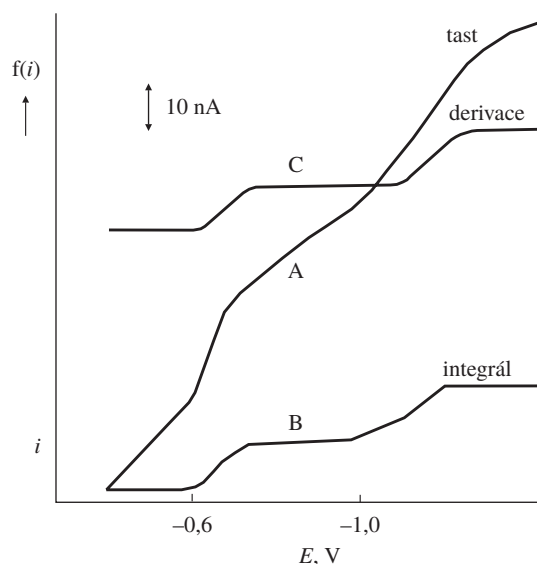
Sečtením s rovnici (3) a úpravou dostáváme konečný vztah pro eliminaci kapacitního proudu integrálem:

$$\frac{7}{3} \left(i - \frac{2}{3t} \int_0^t i dt \right) = i_d + \frac{7}{5} i_k \quad (15)$$

Výsledky eliminací kapacitního proudu podle (11) a (15) byly publikovány⁷ a současně prezentovány na Heyrovského kongresu v roce 1990 v Praze⁹ (obr. 1).

3.4. Implementace EP na Eko-Tribo polarografu

Pomocí analogového zařízení bylo dosaženo vcelku reprodukovatelných výsledků, ale měření bylo časově velmi ná-



Obr. 1. **Eliminační polarografie anorganických depolarizátorů.** Eliminace kapacitního proudu v EP pomocí časového integrálu (B) a časové derivace (C) při redukci kadmátových a nikelnatých iontů na rtuti. A – tast polarogram Cd(II), Ni(II) v amoniakálním pufru; referenční elektroda – nasycená kalomelová elektroda, pomocná elektroda – rtuťové dno; podrobně viz práce^{8,9}

ročné. Z důvodu delších měřicích časů (až hodiny) mohlo dojít k chybám a opakováním experimentu se doba měření neúnosně prodlužovala. Tím vyvstal požadavek vytvořit pro EP rychlejší, spolehlivější a přesnější zařízení.

Prvním pokusem získat zařízení pro záznam eliminačních polarogramů na digitální bázi bylo použití AD/DA převodníkové karty Axiom AX 5411. Tato karta byla použita jako potenciostat i jako zařízení pro měření protékajícího proudu. Ukázalo se, že převodníková karta pro funkci potenciostatu nestačí a její proudová citlivost je malá. Navíc na vzorkovaný signál byl často ze sítě superponován signál 50 Hz. Druhým pokusem byla implementace eliminační polarografie na elektrochemickém analyzátoru Eko-Tribo polarografu – ETP firmy Polaro Sensors, Praha¹⁰. ETP pracuje s tzv. tužkovou elektrodou, jejíž klepátko a jehla ovládaná elektromagnetem zaručuje obnovitelnou rtuťovou kapku a doba otevření ventilu určuje velikost této kapky. Pro EP byla tužková elektroda nahrazena polarografickou kapilárou. Nejdůležitější z hlediska využití ETP pro eliminační polarografii byl záznam i - t křivek a jejich export¹⁰. Výsledek aplikace hardwarového i softwarového vybavení EP pro studium redukčního procesu purinového derivátu inosinu (hypoxanthin-9- β -D-ribofuranosid) na rtuti je ukázán v práci¹¹.

3.5. Studium elektrodového procesu pomocí EP

Teorie předpovídala, že eliminačními metodami lze dosáhnout řady výsledků, kterých nelze dosáhnout žádnou jinou elektrochemickou metodou. Prostřednictvím eliminace vybraného dílčího proudu lze lépe studovat elektrodové procesy. Výsledky aplikace EP na elektrodový proces kyseliny fenylglyoxylové ukazuje práce¹², kde byla kromě EP použita klasická (dc) polarografie, střídavá (ac) polarografie a dc polaro-

grafie s derivací podle potenciálu. Elektrodoový proces kyseliny fenylglyoxylové (PGOA) probíhá v rozsahu pH od 4,8 do 12 ve dvou redukčních vlnách, přičemž první vlna odpovídá redukci nedisociované molekuly a má kinetický charakter⁷. Ve druhé vlně se redukuje anion PGOA a její limitní proud má difuzní charakter. Eliminace difuzního proudu při zachování proudu kinetického a kapacitního byla prováděna pomocí derivace a pomocí integrálu. Jestliže je celkový proud opět vyjádřen sumou tří proudů – proudu kapacitního, difuzního a kinetického, pak je možné tyto eliminační funkce odvodit následujícím způsobem:

V případě eliminace difuzní složky proudu pomocí derivace lze vycházet z rovnice (9):

$$6t \frac{di}{dt} = -2i_c + i_d + 4i_k \quad (16)$$

Po odečtení celkového proudu a po úpravě bude platit:

$$2t \frac{di}{dt} - \frac{1}{3}i = i_k - i_c \quad (17)$$

neboli

$$\frac{1}{3} \left(i - 6t \frac{di}{dt} \right) = i_c - i_k \quad (18)$$

V případě eliminace difuzní složky proudu pomocí integrálu lze vycházet z rovnice (12):

$$t \int_0^t idt = \frac{3}{2}i_c + \frac{6}{7}i_d + \frac{3}{5}i_k \quad (19)$$

Po úpravě a odečtení celkového proudu $i = i_c + i_d + i_k$ bude platit:

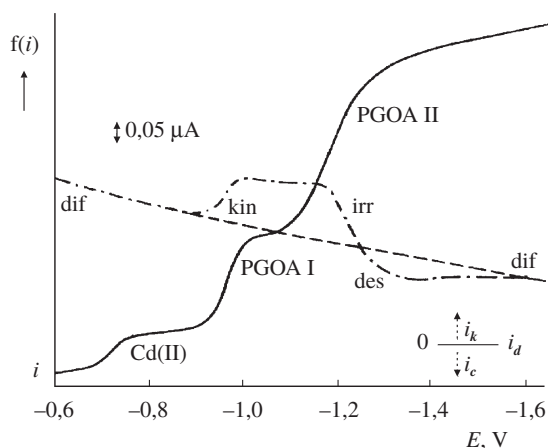
$$\frac{7}{6t} \int_0^t idt - i = \frac{3}{4}i_c - \frac{4}{10}i_k \quad (20)$$

resp.

$$\frac{4}{3} \left(\frac{7}{6t} \int_0^t idt - i \right) = i_c - \frac{2}{5}i_k \quad (21)$$

kde t je čas snímání proudu.

Hodnoty koeficientů v těchto vztazích jsou odvozeny teoreticky pro případ „ideální“ proudu-časové závislosti, avšak eliminace je dosažena i pro experimentálně získanou i - t závislost, která může vzhledem k teoretické funkci obsahovat určité odchylky. Ty se opět projeví ve velikosti eliminačních koeficientů. Eliminaci difuzního proudu podle (18) a (21) bylo potvrzeno nejen kinetické řízení redukce nedisociované molekuly PGOA, ale byly odhaleny další důležité skutečnosti. Ty jsou patrné z obr. 2, kde je ukázána eliminace difuzního proudu PGOA pomocí derivace (18): a) kinetický proud, který je



Obr. 2. **Eliminační polarografie kyseliny fenylglyoxylové (PGOA).** Tast a eliminační polarografie PGOA v prostředí fosfátového pufru ($(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2HPO_4$, pH 7,59) s eliminací difuzního proudu. tast polarogram, - - - - - eliminační polarogram pufru, - . - . - eliminační polarogram PGOA a Cd(II). Eliminační polarogram ukazuje eliminaci difuzního proudu kadmia, kde eliminační funkce splývá s eliminační křivkou základního elektrolytu (dif); eliminace první redukční vlny PGOA upozorňuje na kineticky řízený elektrodoový proces (kin), zasahující do oblasti druhé redukční vlny, zpětný chod eliminační funkce potvrzuje ireverzibilní charakter daného procesu (irr), průběh eliminační funkce pod základní elektrolyt odhaluje desorpční proces PGOA (des); podrobně viz práce¹²

zobrazen nad eliminační křivkou pufru, zasahuje do oblasti druhé polarografické vlny, b) proudová komponenta s kinetickým charakterem klesá a její pokles začínající již v blízkosti půlvlnového potenciálu druhé vlny indikuje ireverzibilní proces, c) redukční produkt PGOA podléhá desorpci. Eliminační polarogram tedy odhaluje kinetický charakter první vlny, difuzní charakter druhé vlny a změnu v povrchové vrstvě elektrody při druhém stupni redukce PGOA. Kladná hodnota proudové funkce (zobrazení nad křivkou základního elektrolytu), odpovídající kinetickému proudu, a záporná hodnota proudové funkce (zobrazení pod křivkou základního elektrolytu), odpovídající kapacitnímu proudu, jsou znaménkově ve shodě s rovnicí (17).

Zatímco pro studium elektrodoového procesu kyseliny fenylglyoxylové bylo využíváno analogové techniky, pro studium purinového derivátu inosinu (hypoxanthin-9- β -D-ribofuranosid) bylo použito techniky digitální¹¹. Redukční proces inosinu ve vodném kyselém prostředí (1,4–2,5 pH) na rtuťové elektrodě je měřitelný jen pomocí diferenční pulsní polarografie (DPP) a eliminační polarografie (EP). Obou metod bylo využito ke sledování elektrodoového děje v blízkosti vylučování vodíku. Zatímco DPP registruje celkový proud, do něhož se promítá jak redukce inosinu, tak i katalytické vylučování vodíku způsobené touto bází, EP svou eliminací nabíjecího a kinetického proudu dovede separovat katalytický proud, a tím odhalit redukční signál inosinu. Eliminační polarogram inosinu je ukázán na obr. 3. Pomocí výsledků z EP a z potenciostatické elektrolyzy s detekcí elektrolytického produktu pomocí NMR bylo navrženo redukční schéma inosinu. Díky EP bylo zjištěno, že za katalytickou redukci vodíku je zodpovědný zejména asociát inosinu. Byl navržen mechanismus

rychlého přeskočení vodíkových atomů podél celého řetězce asociovaných (vlivem interakcí navrstvených) molekul inosinu a rekombinace těchto atomů na molekulu vodíku. Podobný proces katalýzy se může předpokládat u celé řady bází, které podléhají tomuto typu asociace (stacking), svým charakterem je podobný fázovému přechodu. K eliminaci nabíjecího a kinetického proudu bylo použito jednoduchého a dvojnásobného integrálu v případě prvního typu eliminace a jednoduchého integrálu a derivace v případě druhého typu eliminace¹¹.

$$f(i) = -ai + b \int_0^t i dt - c \int_0^t \left(\int_0^t i dt \right) dt \quad (22)$$

$$f(i) = ai - b \int_0^t i dt - c \frac{di}{dt} \quad (23)$$

Eliminace odhalila nejen minoritní proces v majoritním procesu vylučování vodíku zvětšeném ještě o katalytický efekt inosinu, ale pomohla též k určení mechanismu zkoumaného elektrodového procesu¹¹.

4. Eliminační voltametrie s lineárním scanem (EVLS)

4.1. Teorie EVLS

Souběžně s eliminační polarografií (EP) se začala rozvíjet i eliminační voltametrie (EVLS). Metoda je nadějnější v tom, že pracuje na jednodušší základě, je rychlejší a lze ji aplikovat i na pevné elektrody. U eliminační voltametrie není nezávisle proměnnou čas, ale rychlost polarizace elektrody. V případě proudu-napěťových křivek jak v cyklické voltametii (CV), tak i v „lineární sweep“ voltametii (LSV) čas ztrácí svou nezávislost, protože je spojen s elektrodovým potenciálem E podle rovnice:

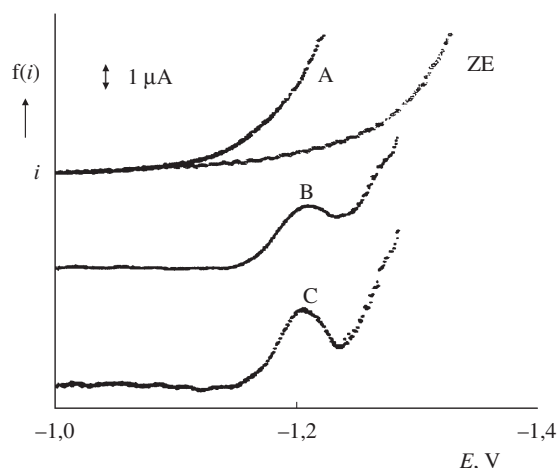
$$E = E_i - vt \quad (24)$$

kde E_i je počáteční potenciál. Tato rovnice může být považována za určitou transformaci nabízející novou proměnnou místo času t , a sice rychlost polarizace v . V EVLS je dosaženo eliminace vybraného dílčího nebo vybraných dílčích proudů z naměřených proudu-napěťových křivek získaných v cyklické voltametii nebo v „lineární sweep“ voltametii vytvořením proudové funkce pomocí lineární kombinace celkových proudů měřených při různých rychlostech polarizace.

Teoretickým základem EVLS se podrobně zabývá práce⁵. První podmínkou pro eliminaci je, že eliminovaný proud lze vyjádřit jako součin dvou na sobě nezávislých funkcí – funkce rychlosti polarizace, $W_j(v)$ a funkce potenciálu, $Y_j(E)$:

$$I_j = W_j(v)Y_j(E) \quad (25)$$

Tuto podmínku splňují proudy: difúzní proud pro látku transportovanou k elektrodě pouze lineární difúzí (I_d) s rychlostním koeficientem $x = 1/2$, nabíjecí proud (I_c) s $x = 1$ a kinetický proud (I_k) s $x = 0$, které lze vyjádřit podle (25):



Obr. 3. **Eliminační polarografie inosinu.** Tast a eliminační polarografie inosinu ($5 \cdot 10^{-4}$ M) v prostředí fosfátového pufru ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$, pH 2,00) s eliminací kinetického a kapacitního proudu. A – tast polarogram, ZE – tast polarogram základního elektrolytu, B – eliminace i_k a i_c pomocí časového integrálu a dvojnásobného časového integrálu, C – eliminace i_k a i_c pomocí časového integrálu a časové derivace; podrobně viz práce¹¹.

$$I_d = v^{1/2}Y_d(E) \quad I_c = v^1Y_c(E) \quad I_k = v^0Y_k(E) \quad (26)$$

Druhou podmínkou pro eliminaci je podobně jako v EP vyjádření celkového proudu jako sumy dílčích proudů: $I = I_d + I_c + I_k + \dots$ Jedna vybraná rychlost polarizace je referenční v_{ref} , další rychlosti polarizace jsou vybírány tak, aby byly násobky této referenční polarizační rychlosti (nejčastěji na základě dvou nebo čtyř). Potom referenční proud bude mít tvar předešlé rovnice, zatímco ostatní budou mít tvar ovlivněný poměrem v/v_{ref} :

$$I_{v/v_{ref}} = (v/v_{ref})^{1/2} I_d + (v/v_{ref}) I_c + I_k \dots \quad (27)$$

Eliminační voltametrická funkce vycházející z násobku rychlosti polarizace 2 má lineární kombinaci proudů:

$$f(I) = AI(v_{ref}) + BI(v_{1/2ref}) + CI(v_{2ref}) \quad (28)$$

kde A, B, C jsou koeficienty lineární kombinace v EVLS, $I(v_{ref})$ je označován referenční proud při určité zvolené (referenční) rychlosti polarizace, $I(v_{1/2ref})$ popř. $I(v_{2ref})$ je proud při poloviční, popř. při dvojnásobné hodnotě rychlosti polarizace, než je referenční polarizační rychlost. V eliminační voltametii jsou tedy eliminovány proudy, které lze vyjádřit ve tvaru:

$$I = Y(E) \cdot v^x = \text{konst.} \cdot v^x \quad (29)$$

Stejně jako v EP pro eliminační funkci v EVLS platí:

$$f(I_j) = \beta_{EVLS} I_j \quad (30)$$

kde β_{EVLS} je voltametrický eliminační koeficient. Volbou koeficientů A, B, C v lineární kombinaci může být pro danou hodnotu x dosaženo $\beta_{EVLS} = 0$ což znamená eliminaci daného proudu v EVLS.

Jako ilustrativní příklad je ukázán výpočet eliminační funkce pro současnou eliminaci nabíjecího a kinetického proudu se zachováním proudu difuzního s použitím rychlostí polarizace, $v/4$, v , $4v$ (např. 20, 80 a 320 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Pro jednoduchost je vynechán index u v_{ref} , kterým je označován proud referenční. Celkové proudy pro vybrané rychlosti polarizace lze napsat:

$$I_{v/4} = Y_d(E)(1/2)v^{1/2} + Y_c(E)(1/4)v^1 + Y_k(E)v^0 \quad / .a_{v/4}$$

$$I_v = Y_d(E)v^{1/2} + Y_c(E)v^1 + Y_k(E)v^0 \quad / .a_v$$

$$I_{4v} = Y_d(E)2v^{1/2} + Y_c(E)4v^1 + Y_k(E)v^0 \quad / .a_{4v}$$

Pro proudové funkce při stejném potenciálu bude platit:

$$a_{v/4}I_{v/4} = Y_d(E)a_{v/4}(1/2)v^{1/2} + Y_c(E)a_{v/4}(1/4)v + Y_k(E)a_{v/4}$$

$$a_v I_v = Y_d(E)a_v v^{1/2} + Y_c(E)a_v v + Y_k(E)a_v$$

$$a_{4v} I_{4v} = Y_d(E)a_{4v} 2v^{1/2} + Y_c(E)a_{4v} 4v + Y_k(E)a_{4v}$$

požadavek: $\underbrace{\quad}_{=I_d} \quad \underbrace{\quad}_{=0} \quad \underbrace{\quad}_{=0}$

Potom konečná trojice rovnic o třech neznámých je:

$$Y_d(E)v^{1/2}[1/2)a_{v/4} + a_v + 2a_{4v}] = Y_d(E)v^{1/2}$$

$$Y_c(E)v[1/4)a_{v/4} + a_v + 4a_{4v}] = 0$$

$$Y_k(E)[a_{v/4} + a_v + a_{4v}] = 0$$

Řešením této soustavy rovnic jsou hodnoty koeficientů $a_{v/4} = -4$, $a_v = 5$ a $a_{4v} = -1$. Výsledný tvar lineární kombinace tedy je:

$$f(I) = -4I_{v/4} + 5I_v - I_{4v} \quad (31)$$

Podobně jsou počítány všechny eliminační funkce, které jsou uvedeny v teoretické práci⁵ a v práci týkající se experimentální verifikace EVLS (cit.²¹).

4.2. Experimentální verifikace EVLS

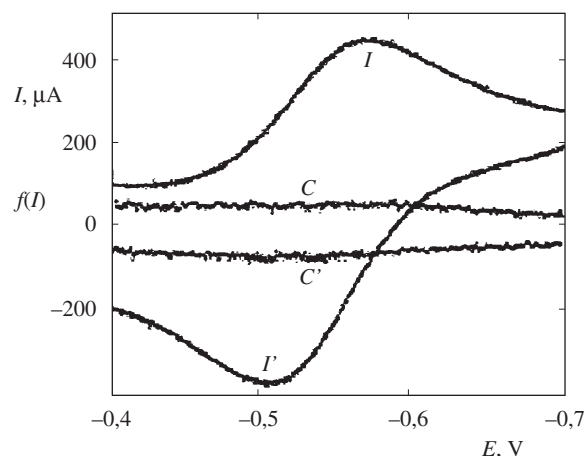
Teoretické výsledky EVLS byly experimentálně verifikovány pro případ reverzibilních, kvazireverzibilních a ireverzibilních procesů probíhajících na rtuťové elektrodě. Bylo testováno celkem šest typů eliminací. Tři typy se týkaly eliminací jednoho ze tří uvažovaných proudů (difuzní, kapacitní a kinetický) a další tři typy eliminací se týkaly současné eliminace dvou vybraných proudů. Simultánní eliminace difuzního a kinetického proudu se zachováním proudu kapacitního podle vztahu:

$$f(I) = 3,4142I_2 + 4,8284I_{1/2} - 8,2426I \quad (32)$$

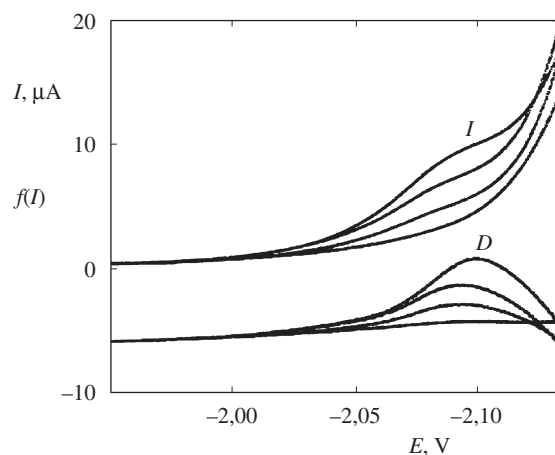
je ilustrována na obr. 4. K eliminaci byla využita kombinace proudů naměřených při dvojnásobné I_2 a poloviční rychlosti polarizace $I_{1/2}$, než je referenční polarizační rychlost I .

4.3. Analytická aplikace EVLS

Výše popsany typ eliminace (32) indikuje ztrátu reverzibility elektrodového procesu a může být použit pro rozlišení



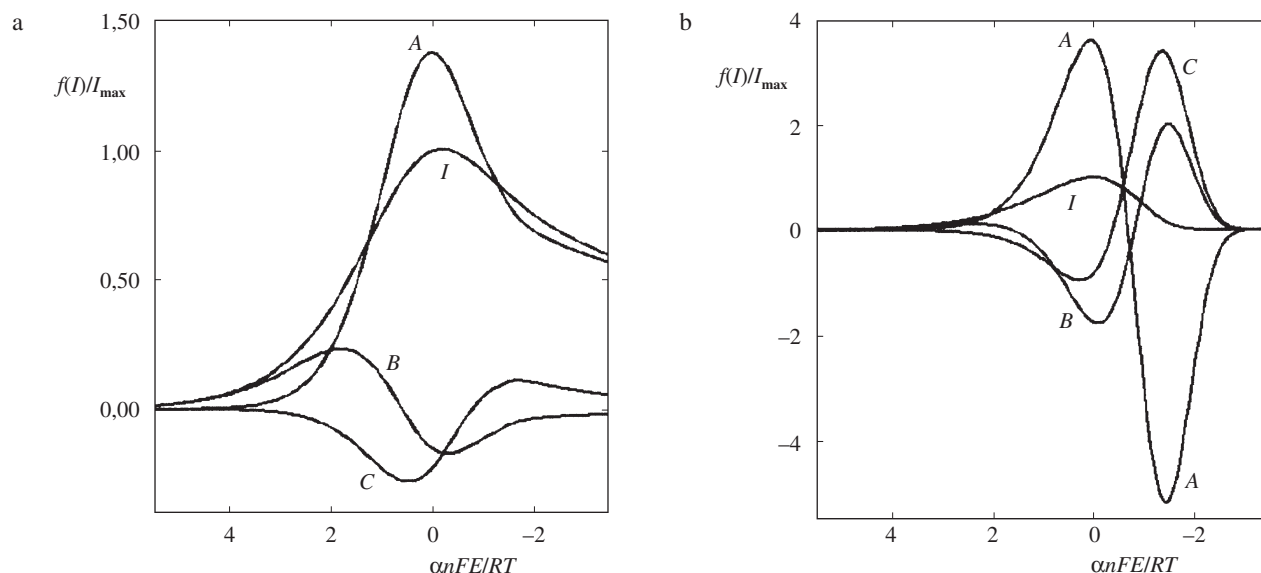
Obr. 4. Experimentální verifikace eliminační voltametrie. Cyklický a eliminační voltamogram Tl (I) ($5 \cdot 10^{-5}$ M) v 0,1 M-KCl s eliminací difuzního proudu; I a I' – referenční proudy thallia snímané při rychlosti polarizace elektrody $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; C a C' – eliminační křivky pro oba dva směry polarizace elektrody; viz práce²¹



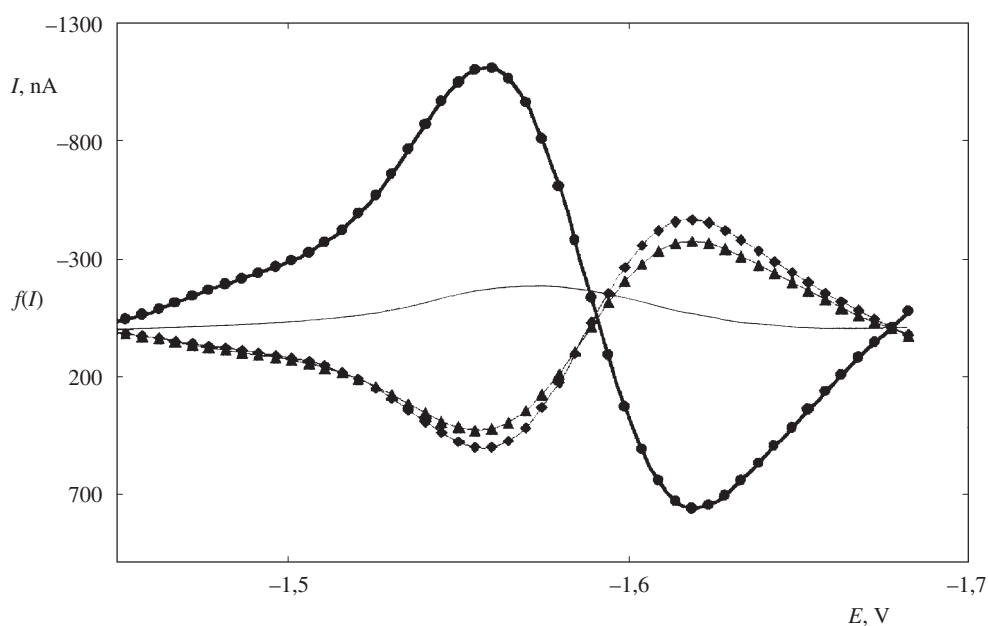
Obr. 5. Analytická aplikace eliminační voltametrie. Katodická větve cyklického voltamogramu Sr (II) o různé koncentraci v nadbytku vápenaté soli jako základního elektrolytu; I – referenční proudy o různé koncentraci Sr (II) ($160 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), D – odpovídající proudové funkce po eliminaci kinetického proudu, koncentrace stroncia – 0, 0,5, 0,25, 0,125 mM; pro lepší rozlišení jsou jednotlivé eliminační křivky v proudové ose posunuty; podrobně viz práce²¹

i kvantifikaci ireverzibilního elektrodového procesu v přítomnosti procesu reverzibilního¹². Eliminace kapacitního proudu zvyšuje citlivost měření při nízkých koncentracích depolarizátoru²⁴. Všechny typy eliminací, při kterých je eliminován kinetický proud, umožňují zvětšení rozsahu měřených potenciálů (potenciálové okno). Příkladem může být odkrytí procesu redukce stronnatých iontů v přebytku vápenaté soli²¹, jak je ukázáno na obr. 5, neboť katodický ireverzibilní proces vápenatých iontů má v počáteční fázi charakter kinetického proudu⁷.

Analytickému využití EVLS byla věnována pozornost i v případě elektrochemického stanovení hliníku, adeninu a cytosinu, jejichž redukce probíhá v oblasti negativních poten-



Obr. 6. Teoretická transformace ireverzibilních proudonapěťových křivek v EVLS; a – pro elektroaktivní látku transportovanou k planární elektrodě difuzí, b – pro elektroaktivní látku předem naadsorbovanou na elektrodě; I – referenční proud, A – simultánní eliminace kinetického a kapacitního (nabíjecího) proudu se zachováním proudu difuzního, B – simultánní eliminace difuzního a kapacitního (nabíjecího) proudu se zachováním proudu kinetického, C – simultánní eliminace kinetického a difuzního proudu se zachováním proudu kapacitního (nabíjecího), hodnoty na ose y jsou bezrozměrné a symboly označující osu x mají svůj obvyklý význam



Obr. 7. Eliminační voltamogram denaturované DNA (calf thymus). Redukční pík adeninových a cytosinových zbytků v DNA ($100 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$), prostředí fosfátového pufru, — referenční křivka (akumulační potenciál $-0,1 \text{ V}$, akumulační čas 60 s), ● simultánní eliminace kinetického a kapacitního (nabíjecího) proudu se zachováním proudu difuzního (v obr. 6b – A), ◆ simultánní eliminace difuzního a kapacitního (nabíjecího) proudu se zachováním proudu kinetického (v obr. 6b – B), ▲ simultánní eliminace kinetického a difuzního proudu se zachováním proudu kapacitního (v obr. 6b – C); podrobněji viz práce²²

ciálů, často ovlivněných redukčními procesy základního elektrolytu²⁴. Velkou výhodou EVLS, podobně jako EP, je eliminace konkurenčního redukčního procesu vodíkových iontů (eliminace kinetického proudu) a možnost přímého elektro-

chemického stanovení iontů hliníku na rtuťové elektrodě při velmi negativních potenciálech ($-1,8$ až $-1,9 \text{ V}$). Podobná situace vzniká při studiu elektrodového procesu purinových a pyrimidinových bází²³.

4.4. Aplikace EVLS při studiu elektrodového procesu

Eliminační koeficient β_{EVLS} ve vztahu pro eliminační funkci (30) závisí na rychlostním koeficientu x a na použité eliminační funkci²⁵. Hodnota $\beta_{\text{EVLS}} = 0$ odpovídá eliminaci daného vybraného proudu, $\beta_{\text{EVLS}} = 1$ odpovídá jeho zachování. Mezi těmito hodnotami nabývá β_{EVLS} různých hodnot a podle jeho závislosti na x je možné v prvním přiblížení testovat charakter daného proudu²⁵. Aplikace různých typů eliminací na stejný studovaný systém může pomoci při řešení sporných otázek, jaký proces na elektrodě v dané oblasti potenciálu probíhá, nebo odkrytí proces, který je svou velikostí minoritní.

4.5. EVLS adsorbovaného depolarizátoru

Poměrně velkého zcitlivění redukčního nebo oxidačního signálu je dosaženo pomocí EVLS v případě adsorbované částice (teoretické křivky jsou na obr. 6, aplikace na obr. 7). Bylo ukázáno, že EVLS může značnou měrou přispět ke zvýšení citlivosti v adsorptivní rozpouštěcí voltametii²². Pro tři simultánní eliminace dvou proudů:

A – simultánní eliminace kinetického a nabíjecího proudu se zachováním proudu difuzního, což může být vyjádřeno jako $f(I_k) = 0$, $f(I_c) = 0$ a $f(I_d) = I_d$. Pro tuto eliminaci platí lineární kombinace:

$$f(I) = 17,485I - 11,657I_{1/2} - 5,8584I_2 \quad (33)$$

B – simultánní eliminace difuzního a nabíjecího proudu se zachováním proudu kinetického, což může být vyjádřeno jako $f(I_d) = 0$, $f(I_c) = 0$ a $f(I_k) = I_k$. Těto eliminace je dosaženo lineární kombinací:

$$f(I) = 2,4142I_2 + 6,8284I_{1/2} - 8,2426I \quad (34)$$

C – simultánní eliminace difuzního a kinetického proudu se zachováním proudu nabíjecího, což může být vyjádřeno jako $f(I_d) = 0$, $f(I_k) = 0$ a $f(I_c) = I_c$. Těto eliminace je dosaženo lineární kombinací (32), kde $I_{1/2}$ a I_2 je celkový proud odpovídající poloviční a dvojnásobné hodnotě rychlosti polarizace, než je referenční rychlost polarizace použita pro proud I . Teoretické křivky byly počítány stejným způsobem, jako je uvedeno v práci⁵. Transformace ireverzibilních proudů do lineární kombinace pro elektroaktivní částici předem adsorbovanou na povrchu elektrody byly provedeny pomocí vztahů²:

$$i = nFSk\Gamma_0 \exp\left[-\left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right)\left(\frac{k}{v}\right)\right], \text{ kde } k = k_i \exp\left(-\frac{\alpha n_a FE}{RT}\right) \quad (35)$$

kde i je proud, n je celkový počet přenášených elektronů, S je plocha elektrody, k je heterogenní rychlostní konstanta ireverzibilního procesu, (k_i – počáteční), Γ_0 je počáteční povrchový nadbytek elektroaktivní substance (před začátkem polarizace elektrody), α je koeficient přenosu náboje, n_a je počet elektronů, účastnících se kroku určujícího rychlost, v je rychlost polarizace, F , R a T reprezentují známé symboly. Výpočty byly provedeny pouze za předpokladu, že hodnota Γ_0 je

během polarizace elektrody konstantní, to znamená, že elektroaktivní částice podléhá pouze elektrodové redukci.

Nejprve byly zpracovány eliminační funkce A, B a C pro případ, kdy se elektroaktivní částice k elektrodě dostává pouze difuzí (obr. 6a), a pak pro případ, kdy je tato částice na elektrodě předem adsorbovaná (obr. 6b). Zatímco eliminace A (eliminace kinetického a nabíjecího proudu se zachováním difuzního proudu) pro částici transportovanou difuzí poskytuje mírné zvýšení signálu, tak eliminace A pro adsorbovaný depolarizátor dává eliminační funkci v podobě dobře odečitatelných protilehlých maxim (pík–protipík). Dvě zbývající eliminace (B a C), na rozdíl od případu difuzně transportované částice, mají velmi podobný průběh.

Pro potvrzení teoretických výsledků, jak ukazuje obr. 6b, byla vybrána DNA telecího brzlíku. Po tepelné denaturaci byla DNA z roztoku fosfátového pufru na rtuťové elektrodě adsorbována (akumulační čas 60 sekund, akumulací potenciál $-0,1$ V). Redukční pík, poskytovaný zbytky adeninu a cytosinu, byl měřen při třech různých rychlostech polarizace. Bylo zjištěno, že EVLS signál v eliminaci A je pro adsorbovanou DNA na rtuťové elektrodě jeden a půl krát vyšší než voltametrický signál v modu square wave voltametrie (SWV)²². Navíc odečtení vzdálenosti dvou protilehlých maxim v signálu tvaru pík–protipík je jednoznačnější a nevyžaduje žádnou korekci na zbytkový proud (baseline correction). Eliminace B a C, podobně jak předpovídala teorie, jsou si velmi blízké.

5. Význam eliminačních metod

5.1. Výhody a nevýhody EP a EVLS

Z naměřených polarografických/voltametrických křivek jsou eliminační metody schopny vytvořit různě volené eliminační funkce, které mohou experiment a jeho interpretaci posunout dál než v případě metod, ze kterých vycházejí²⁵. Pochopitelně, jako všechny metody, mají EP a EVLS svoje výhody a nevýhody. Kromě jednoduchosti a časové nenáročnosti pokusu spočívají jejich výhody v možnostech:

- zvětšení rozsahu měřících potenciálů (rozšíření potenciálového okna),
- zvýšení citlivosti (využití v elektroanalýze),
- odkrytí minoritního procesu v procesu majoritním.

Úspěšnou eliminaci přesně odrážející teoretické výsledky lze očekávat jen u takových proudů, u kterých nedochází ke vzájemné interakci. Je to sice nevýhoda eliminačních metod, ale na druhé straně, pokud eliminovaný parciální proud přesně neodpovídá teoretické závislosti na čase (u EP) nebo závislosti na rychlosti polarizace (u EVLS), je eliminací zkreslen. V některých případech lze tohoto zkreslení analyticky využít^{22,24}.

Nejednoznačnost jednoho eliminačního experimentu můžeme vyloučit prováděním jednoho typu eliminací za různých experimentálních podmínek a různých typů eliminací za stejných experimentálních podmínek. Tímto způsobem se nám může podařit nahlédnout mnohem hlouběji do procesů, probíhajících na povrchu elektrody²⁵.

Z experimentálního hlediska je jedním ze základních požadavků eliminačních metod výkonný potenciostat a možnost exportu naměřených dat (proudo-časových křivek v EP a proudo-napěťových křivek v EVLS). Počítačová technika umožnila nejen vznik těchto dvou metod, ale celkově uskutečnila

v elektrochemických metodách pokrok, spočívající v rychlejších a preciznějších provedení experimentu s možností volby daleko větší škály proměnných parametrů.

5.2. Možnosti aplikací eliminačních metod

Obecnou tendencí elektrochemického výzkumu je preferovat takové metody, které poskytnou další informaci o daném elektrodovém ději nebo které umožňují rychlé analytické stanovení. Eliminační metody poskytují obojí. Rovněž simultánní eliminaci více proudových komponent není schopna uskutečnit žádná jiná metoda. Eliminace a zachování vybrané proudové komponenty v EP a v EVLS poskytuje řadu důležitých a významných aplikací, které znamenají další rozvoj polarografických a voltametrických metod^{26–29}. Současná eliminace kapacitního a kinetického proudu u obou metod dovozuje určit stopová množství substancí v přítomnosti různých depolarizátorů, jejichž koncentrace je mnohonásobná.

Jedním z nejdůležitějších přínosů eliminačních metod je možnost objasnění některých dosud sporných problémů týkajících se elektrochemických procesů látek, jejichž redukce probíhá při velmi negativních potenciálech, často skrytá v procesu redukce základního elektrolytu. Experimentální práce potvrdily, že eliminační metody jsou schopny s eliminací kinetického proudu rozšířit měřené potenciálové okno^{11,21,23,24,26}, což pulsní metody nedokázaly. Protože purinové a pyrimidinové deriváty se redukují při poměrně negativních potenciálech a jejich proces je maskován proudem redukce základního elektrolytu, nabízí se zde myšlenka tento majoritní proud ZE eliminovat, a tím odhalit minoritní proces báze²³.

Eliminace kinetického proudu umožňuje stanovení substance, která poskytuje ireverzibilní polarografickou vlnu v nadbytku depolarizátoru, který dává reverzibilní signál při téže potenciálu, což by se dalo využít při studiu interakcí elektrochemicky aktivních organických látek s kovy.

Výsledek eliminace kinetického a kapacitního proudu se zachováním proudu difuzního pro adsorbovanou částici v EVLS může mít obecně velký význam v analýze adsorbované částice. Takovou silně adsorbovanou částicí je DNA (cit.²²). Podobně při velmi negativních hodnotách potenciálu eliminace A (33) odhaluje na rtuti redukční signál hliníku ve tvaru protilehlých maxim, a proto se dá předpokládat, že redukční proces hliníku probíhá v adsorbovaném stavu^{24,29}.

Prezentované eliminační metody byly aplikovány především na rtuťových elektrodách, které mají svoje obrovské přednosti, jako je lehce obnovitelný povrch s možností rychlé změny jeho velikosti a velké přepětí vodíku. Zatímco EP je omezena na rtuťovou kapkovou elektrodu, EVLS lze rozšířit i na pevné elektrody s možností celé řady netradičních aplikací³⁰.

6. Závěr

Eliminační polarografie (Elimination Polarography – EP) a eliminační voltametrie s lineárně se měnícím napětím (Elimination Voltammetry with Linear Scan – EVLS) jsou nekonvenční, relativně nové elektrochemické metody, které jsou schopny některé dílčí proudy eliminovat, jiné zachovávat. Jsou založeny na novém teoretickém principu, pomocí něhož

lze dosáhnout takových výsledků, které nelze získat žádnou jinou existující elektrochemickou metodou. Oběma metodám je společná myšlenka: a) existence sumy parciálních (dílčích) proudů, z nichž se celkový proud skládá a b) vytvoření eliminačních funkcí pomocí lineární kombinace určitých členů. Rozdíl je však v tom, že eliminační funkce v EP využívá rozdílné závislosti parciálního proudu na čase a eliminační funkce v EVLS využívá rozdílné závislosti parciálního proudu na rychlosti polarizace.

Žádná metoda není univerzální, ale časem se ukáže těžiště výhod eliminačních metod, kterým pak bude přisouzeno místo mezi metodami klasickými³⁰. Již dnes je zřejmé, že EP a EVLS přispívají k analytickému stanovení elektroaktivních látek i k interpretaci jejich komplexního elektrodového procesu, probíhajícího na fázovém rozhraní elektroda/roztok.

Seznam symbolů

a, b, c , resp.	koeficienty lineární kombinace v EP, resp. v EVLS
A, B, C	
DNA	deoxyribonukleová kyselina (Deoxyribonucleic Acid)
DPP	diferenční pulsní polarografie (Differential Pulse Polarography)
E_i	počáteční potenciál
EP	eliminační polarografie (Elimination Polarography)
ETP	Eko-Tribo polarograf
EVLS	eliminační voltametrie (Elimination Voltammetry with Linear Scan)
$f(i)$, resp. $f(I)$	eliminační funkce v EP, resp. v EVLS
i_c, I_c	kapacitní proud
i_d, I_d	difuzní proud
i_k, I_k	kinetický proud
k	heterogenní rychlostní konstanta
n	celkový počet přenesených elektronů
n_a	počet elektronů, účastnících se kroku určujícího rychlost
PGOA	kyselina fenylglyoxylová (phenylglyoxylic acid)
S	plocha elektrody
SWV	voltametrie s pravouhlým střídavým napětím
α	koeficient přenosu náboje
β_{EP}	polarografický eliminační koeficient (EP)
β_{EVLS}	voltametrický eliminační koeficient (EVLS)
Γ_0	počáteční povrchový nadbytek
ν	rychlost polarizace elektrody (scan rate)

V letech 1994–1996 byl výzkum elektrochemických eliminačních metod a jejich aplikací podporován grantem GA ČR 203/94/0520 a v současné době je podporován komplexním grantem GA ČR 204/97/K084. Proto poděkování bezesporu patří Grantové agentuře ČR. Samozřejmě velký dík je adresován i prof. Oldřichu Dračkovi, DrSc., bez kterého by tato práce nevznikla.

LITERATURA

1. Kissinger P. T., v knize: *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (Kissinger P. T., Heineman W. R., ed.), 2. vyd. Marcel Dekker, New York 1996.

2. Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical Methods*, 2. vyd. Wiley, New York 1980.
3. Dračka O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 51, 288 (1986).
4. Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 296, 405 (1990).
5. Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 402, 19 (1996).
6. Galus Z.: *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, str.127. Ellis Horwood, New York a Polish Sci. Publ. PWN, Warsaw 1994.
7. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. ČSAV, Praha 1962.
8. Kořenek K., Trnková L., Dračka O.: Chem. Pap. 44, 527 (1990).
9. Dračka O., Trnková L.: *J. Heyrovsky Centennial Congress on Polarography, 41st Meeting of International Society of Electrochemistry, Prague 1990*, Tu-34.
10. Havran L.: Chem. Listy 91, 122 (1997).
11. Havran L., Trnková L., Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 454, 65 (1998).
12. Trnková L., Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 348, 265 (1993).
13. Ilkovič D., Semerano G.: Collect. Czech. Chem. Commun. 4, 176 (1932).
14. Wåhlin E., Bresle A.: Acta Chem. Scand. 10, 935 (1956).
15. Kronenberger K., Strehlow H., Ebel A. W.: Polarogr. Ber. 5, 62 (1957).
16. Kalvoda R.: Chem. Listy 71, 530 (1977).
17. Poojary R., Rajagopalan S. R.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 62, 51 (1975).
18. Smith D. E.: Anal. Chem. 35, 1811 (1963).
19. Barker G. C., Jenkins J. L.: Analyst (London) 77, 685 (1952).
20. Barker G. C., Gardner A. W.: Fresenius' J. Anal. Chem. 173, 79 (1960).
21. Trnková L., Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 413, 123 (1996).
22. Trnková L., Kizek R., Dračka O.: Electroanalysis, 12, 905 (2000).
23. Trnková L.: Clin. Biochem. Metab. 3, 182 (1998).
24. Trnková L., Friml J., Vévodová J., Dračka O.: *Deauville Conference 98, Valencia, 22–24 June 1998, 6th Symposium on Analytical Science, Valencia 1998*, C 215.
25. Trnková L., Dračka O.: J. Electroanal. Chem., v tisku.
26. Trnková L., Friml J., Dračka O.: *Modern Electroanalytical Methods, An International Conference to Mark the 40th Anniversary of the Award of the Nobel Prize to Professor Jaroslav Heyrovský, 19.–23. September 1999, Seč. Book of Abstracts, PO/40*.
27. Trnková L., Kosour D.: *Biochemie a molekulární biologie na prahu nového tisíciletí, IV. Pracovní setkání biochemiků a molekulárních biologů, Brno, 3. února 1999. Sborník příspěvků*, str. 31.
28. Trnková L.: *Fyzikální chemie a elektrochemie na konci druhého tisíciletí, II. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků, Brno, 10. února 2000. Sborník příspěvků*, str. 21 a 38.
29. Trnková L., Kizek R., Dračka O.: *Electroanalysis, ESEAC 2000 SEAC, Bonn, 11.–15. July 2000. Abstracts* (Emons H., Ostapczuk P., ed.), D 27.
30. Kalvoda R.: Chem. Listy 94, 2 (2000).

L. Trnková (Department of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno):
Electrochemical Elimination Methods

The article reviews two non-conventional electrochemical methods – elimination polarography (EP) and elimination voltammetry with linear scan (EVLS). The two methods enable elimination of selected particular currents, contributing to the measured total current. The most frequently eliminated particular currents are the charging current (I_c), the diffusion current (I_d), and the kinetic current (I_k). In EP, eliminated currents are expressed as $I = \text{const. } t^x$, and elimination is achieved by a function obtained by linear combination of the direct current and its time derivative and/or time integral. In EVLS, eliminated currents are expressed as $I = \text{const. } v^x$, and elimination is achieved by a function obtained by linear combination of total currents measured at different scan rates v . The theory of EP and EVLS has been verified experimentally. In comparison with d.c. polarography and linear sweep voltammetry, both elimination methods have the following advantages: (a) an expanded available electrode potential range, (b) increased current sensitivity and (c) improved signal resolution. In EVLS, (b) and (c) result from the fact that the elimination of I_c and I_k currents decreases the irreversible current width and increases the peak height. This effect is particularly pronounced in the case of an adsorbed substance. Application of EP and EVLS enables detection of minor electrode processes overlapped by a major one, such as desorption process during reduction, or the formation of associates which influence the process of hydrogen evolution. In addition, both methods improve the sensitivity of determination of electroactive substances, and may contribute to solving problems associated with complex electrode processes.