

# DOZAREA CRONOVOLTAMETRICĂ INDIRECTĂ A METALELOR ALCALINO-PĂMÂNTOASE. CONTRIBUȚIA SAVANTULUI CHIMIST ION VATAMANU LA DEZVOLTAREA METODELOR ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

CZU: 001.891:54(478)(092)

<https://doi.org/10.52673/18570461.22.1-64.10>Profesor cercetător **Igor POVAR**

E-mail: ipovar@yahoo.ca

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2536-6706>Cercetător științific **Boris PINTILIE**

E-mail: borispintilie@yahoo.com

Cercetător științific **Oxana SPÎNU**

E-mail: oxana\_spinu@yahoo.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3166-1931>

Institutul de Chimie, Centrul Chimie Ecologică și Protecție a Mediului Ambient

## INDIRECT CHRONOVOLTAMETRIC DOSAGE OF ALKALINE EARTH METALS. THE CONTRIBUTION OF THE CHEMIST ION VATAMANU TO THE DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL METHODS OF ANALYSIS

**Summary.** The paper presents the results of a series of investigations on the indirect chronovoltametric dosing of alkaline earth metals, carried out in the Laboratory of the Analytical Chemistry at the Institute of Chemistry, currently called the Laboratory of Physicochemical Methods of Research and Analysis, conducted in 1971–1993 by the doctor of chemical sciences Ion Vatamanu. During the elaboration of the presented polarographic methods for determining the ions of alkaline-earth metals, a series of techniques were used to increase the sensitivity and selectivity of the determination. Based on two indirect polarographic methods for measuring alkaline earth metals, developed by Ion Vatamanu and coworkers and analyzed in this paper, two fundamental physicochemical principles were applied: (I) anion-induced adsorption of ligands adsorbed on the electrode surface and (II) thermodynamic determination of the optimal dosing conditions by calculating the conditional constants or the equilibrium chemical composition of complex reactant systems. The developed methods were used in the electrochemical analysis of standard alloy samples based on various metals, in the analysis of semiconductor systems, ferrous metals, nickel electrolytes, copper plating, cadmium plating, chromium plating, aluminum oxidation, wastewater analysis in galvanic baths, clays and limestones from Moldovan deposits, determination of pesticides, tanning extracts, dyes for the textile industry, etc.

**Keywords:** alkaline earth metals, anion-induced adsorption, indirect chronovoltametry, polarography, thermodynamics of complex chemical equilibria.

**Rezumat.** În lucrare sunt expuse rezultatele unui ciclu de investigații privind dozarea cronovoltametrică indirectă a metalelor alcalino-pământoase, efectuate în Laboratorul de Chimie Analitică al Institutului de Chimie (în prezent Laboratorul Metode Fizicochimice de Cercetare și Analiză), condus în anii 1971–1993 de doctorul în științe chimice Ion Vatamanu. La elaborarea metodelor polarografice de dozare a ionilor metalelor alcalino-pământoase prezentate au fost utilizate un șir de tehnici de ridicare a sensibilității și a selectivității de determinare. La baza a două metode polarografice indirecte de dozare a metalelor alcalino-pământoase, elaborate de Ion Vatamanu și prezentate în această lucrare, au fost aplicate două principii fizico-chimice fundamentale: (I) adsorbția anion-indusă a liganzilor adsorbiți pe suprafața electrodului și (II) determinarea termodinamică a condițiilor optime de dozare prin intermediul calculului constantelor condiționale și a compoziției chimice de echilibru a sistemului complex reactant. Metodele elaborate au fost folosite în analiza electrochimică a probelor standard de aliaje pe baza diverselor metale; a sistemelor semiconductoare, metalelor feroase, electroliților de nichelare; a apelor uzate din băile de galvanizare, argilelor și calcarelor din zăcămintele moldovenești; precum și în placare cu cupru și cadmiu, în cromare, în oxidarea aluminiului, în determinarea pesticidelor, a extractelor bronzante, coloranților pentru industria textilă etc.

**Cuvinte-cheie:** adsorbție anion-indusă, cronovoltametrie indirectă, metale alcalino-pământoase, polarografie, termodinamica echilibrelor chimice complexe.

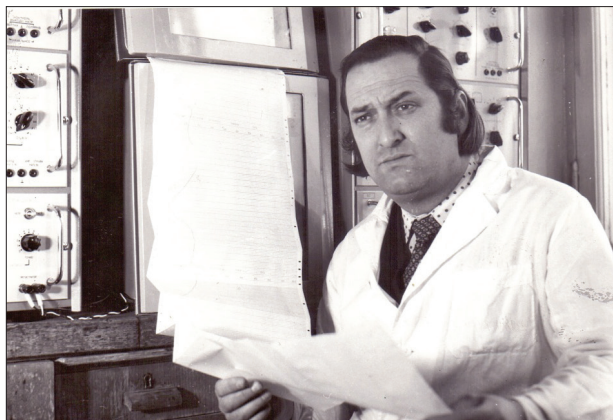
## INTRODUCERE

Pe data de 1 mai 2022, dr. Ion Vatamanu (foto 1), șef al Laboratorului de Chimie Analitică din cadrul Institutului de Chimie în anii 1971–1993, ar fi împlinit 85 de ani. Cu acest prilej ne-am propus o incursiune retrospectivă în realizările sale cele mai importante, precum și o analiză detaliată a unuia dintre cele mai valoroase cicluri de lucrări pe care le-a realizat – privind dozarea polarografică indirectă a metalelor alcalino-pământoase.

Polarografia oscilografică cu variație liniară a potențialului electrodului a constituit o temă prioritară în activitatea dr. Ion Vatamanu de-a lungul anilor [1-16]. Interesul sporit al cercetătorilor față de metoda dată se explică prin posibilitățile ce le oferă aceasta în studiul cineticii proceselor electrochimice, cum ar fi sensibilitatea ridicată și capacitatea de înaltă rezoluție. Utilizarea compușilor capabili să formeze complecși cu unii ioni metalici ca fundal în polarografia oscilografică permite creșterea rezoluției metodei, ajustarea influenței reciproce a ionilor și facilitează surmontarea dificultăților care apar inevitabil în analiza amestecurilor de substanțe. Dr. Ion Vatamanu a studiat compoziția și stabilitatea complecșilor ionilor metalici cu o serie de liganzi anorganici și organici, precum și cinetica descărcării lor pe electrod [17-30].

Utilizarea de către I. Vatamanu și colegii săi (V. Merean, L. Chiriac, B. Pintilie, I. Grama ș.a.) a tetrabutylamonului în calitate de inhibitor și a ionului de iodură ca accelerator pentru determinarea polarografică a cadmiului în prezența paladiului și indiului, precum și a plumbului în prezența staniuului a inhibat descărcarea cadmiului, plumbului, staniuului, paladiului și indiului, iar ionul de iodură s-a dovedit a fi un accelerator eficient pentru dozarea unor metale în prezența altora [10; 20; 21]. Sistemul ion cadmiu-plumb-iodură s-a caracterizat printr-o adsorbție indusă de anioni, generând o descărcare accelerată de cadmiu și plumb. Totodată, fiind o accelerare de natură cantitativă, aceasta a permis elaborarea unei metode rapide, simple și sensibile de determinare a unui șir de metale în prezența unor cantități mari de alte metale. De asemenea, Ion Vatamanu a elaborat un set de expresii matematice care utilizează datele experimentale pentru determinarea vitezei curentului de schimb și a potențialelor de echilibru. Ulterior, ecuațiile deduse au fost aplicate în studiul proprietăților complecșilor aflați în soluție și în cinetica descărcării acestora pe electrod.

Dr. Ion Vatamanu și colegii săi (foto 2-5) au contribuit semnificativ la dezvoltarea metodelor polarografice și a altor metode electrochimice de analiză, iar principiile și conceptele elaborate de ei au condus la progrese substanțiale în chimia analitică. Polarografia, în special



**Foto 1.** Doctor în chimie Ion VATAMANU  
(1.05.1937–9.08.1993).

versiunile oscilografice și de curent alternativ, ca metodă de cercetare deține un loc distinctiv printre metodele electrochimice. În prezent, cercetătorii se concentrează pe dezvoltarea a noi metode de analiză pentru obiecte tehnice complexe și pe implementarea celor mai noi elaborări experimentale la scară industrială.

Ion Vatamanu i-a îndrumat pe cercetătorii Laboratorului de Chimie Analitică (V. Merean, L. Chiriac, L. Copansaia, B. Pintilie, I. Grama ș.a.) în realizarea unor studii importante a proceselor de adsorbție pe electrozi cu implicarea complecșilor cu liganzi organici și numeroși ioni metalici: arsen, bismut, staniu, plumb etc. [22-25]. Astfel, au fost obținute date valoroase privind cinetica descărcării între speciile complexe adsorbite. Selectarea liganzilor ce favorizează formarea complecșilor cu ionii metalici a contribuit și la dezvoltarea metodelor analitice de înaltă sensibilitate și selectivitate. Aceste metode au fost aplicate la analiza compoziției chimice și la certificarea aliajelor-standard pe bază de cupru (bronz, alamă) rezultatele fiind rezumate în monografia *Polarografia în analiza tehnică* (1979), găsindu-și aplicare practică în controlul calității materiei prime și producției inițiale la mai multe uzine din fosta URSS.

Ion Vatamanu a avut o contribuție esențială în dezvoltarea metodelor teoretice destinate optimizării condițiilor de efectuare a analizelor chimice (împreună cu dr. I. Fishtik, dr. I. Povar, dr. T. Spătaru și B. Pintilie) [31-38]. Rezultatele investigațiilor au fost generalizate într-o monografie semnată de dr. Ion Vatamanu și dr. Ilie Fishtik [31]. În ultimii ani ai activității științifice Ion Vatamanu, în colaborare cu dr. Tudor Spătaru, au aplicat calcule cuanto-mecanice pentru estimarea compoziției complecșilor formați în soluție și descărcați pe electrod.

Rezultatele cercetărilor științifice ale dr. Ion Vatamanu au fost publicate în reviste științifice naționale și internaționale de prestigiu.





**Foto 2.** Antrenați într-un experiment de laborator: Ion Vatamanu, Vladlena Homenco, Sima Mașinscaia, Ion Grama, Boris Pintilie.

În această lucrare este prezentată în mod succint una dintre direcțiile prioritare de cercetare ale lui I. Vatamanu, punându-se accent pe ideile și principiile fundamentale care au stat la baza elaborării unor noi metode de dozare electrochimică a ionilor metalici.

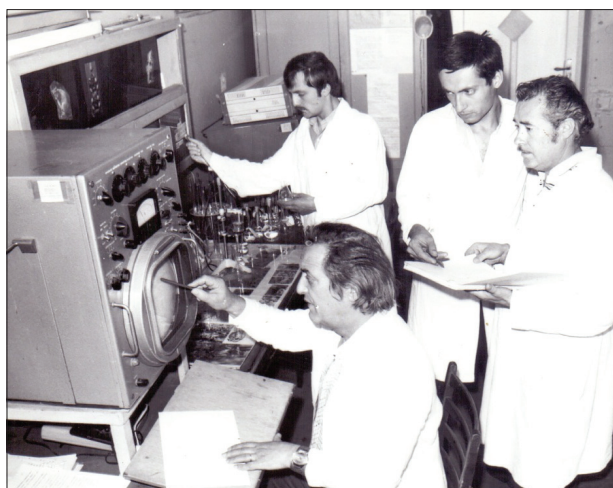
Polarografia ca metodă de cercetare științifică a fost și continuă să fie focalizată pe elaborarea metodelor de analiză a obiectelor tehnice complexe și de mediu, acestea urmând să fie implementate în laboratoarele industriale. Cerințele de bază față de metodele polarografice sunt sensibilitatea și selectivitatea înaltă, reducerea timpului de operare și lejeritatea implementării.

Semnalul analitic înregistrat în polarografie se prezintă prin ecuația:

$$i = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 C,$$



**Foto 4.** Colegii de laborator: de la stânga la dreapta, rândul de jos – Marina Esinencu, Ilie Fishtik, Ion Vatamanu, Lidia Madan; rândul de sus – Ludmila Chiriac, Ion Grama, Boris Pintilie, Vasile Merean, Igor Povar.



**Foto 3.** Ion Vatamanu, Valeriu Voroniuc, Igor Povar și Vasile Merean exercitând dozarea voltametrică indirectă a metalelor alcalino-pământoase.

unde:  $K_1$  este coeficientul asociat cu natura depolarizatorului;  $K_2$  este coeficientul care depinde de tipul și de natura electrodului de lucru;  $K_3$  este coeficientul care depinde de condițiile de polarografie;  $K_4$  este coeficientul care depinde de natura procesului;  $K_5$  este coeficientul care depinde de metoda aplicată;  $C$  este concentrația depolarizatorului.

Prin urmare, semnalul analitic depinde într-o mare măsură de natura procesului de electrod reprezentat prin coeficientul  $K_4$ . Pe lângă procesele de difuziune reversibile și ireversibile există și procese afectate de alte fenomene, inclusiv de cele de adsorbție. După cum au demonstrat cercetările electrochimice recente, curenții de adsorbție pot servi în calitate de semnal analitic, dat fiind faptul că în anumite intervale de concentrație între curent și concentrația depolarizatorului există o dependență direct proporțională.



**Foto 5.** Ion Vatamanu și Ilie Fishtik discută datele din diagrama constantelor de stabilitate condiționale în funcție de pH.

onală. Într-o serie de publicații [27-29] s-a semnalat existența unor sisteme în care natura variației vitezei proceselor de electrod nu poate fi explicată numai din punctul de vedere al interacțiunilor electrostatice. Astfel, substanțele tensioactive influențează asupra vitezei reacției electrochimice prin formarea unor compuși chimici. Totodată, această interacțiune poate avea loc atât în soluție, cât și în starea de adsorbție pe suprafața electrodului. De o importanță deosebită este adsorbția anion-indusă, sau așa-numitul efect de formare suplimentară a complexului. În urma acestui tip de adsorbție se accelerează procesele de electrod în prezența complexilor ionilor metalici. Dr. I. Vatamanu și echipa sa [11; 20-24] au demonstrat că efectul de adsorbție anion-indusă se manifestă în sistemele chimice complexe în care ionii metalici  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $In(III)$  ș.a. sunt prezenți în soluție sub forma unor compuși complecși cu unul sau câțiva liganzi ( $I$ ,  $Br$ ,  $Cl$ ,  $CNS$ ,  $NO_3^-$  etc.), aceștia din urmă posedând concomitent proprietăți de agent de complexare și de substanță tensioactivă. De exemplu, în sistemul *cadmiu – iodură* ionii de cadmiu formează în soluție următoarele specii:  $Cd^{2+}$ ,  $CdI^+$ ,  $CdI_2$ ,  $CdI_3^-$  și  $CdI_4^{2-}$ .

În cercetările menționate utilizarea fenomenelor de adsorbție s-a derulat în câteva direcții:

1) Elucidarea argumentată a condițiilor de realizare a efectului de adsorbție anion-indusă în sistemul *ion metalic – ligand activ* (semnalul analitic crește cu 1-1,5 ordine, iar selectivitatea crește din contul participării selective a ligandului tensioactiv în reacția de formare a complexilor);

2) Elucidarea argumentată a condițiilor de formare în starea adsorbită a asociațiilor ionice în sistemul *ion metalic – ligand (SSA) – substanța organică tensioactivă* (semnalul analitic crește cu un ordin, iar selectivitatea sporește din cauza condițiilor specifice de formare a compușilor indicați);

3) Aplicarea argumentată a reactivilor de accelerare a acțiunii în combinație cu reagenți cu proprietăți de inhibiție (atunci când reactivul-inhibitor exercită o acțiune de frânare asupra ionilor metalici prezenți în soluție, iar prin introducerea agenților de accelerare a acțiunii se realizează accelerarea selectivă și cantitativă a unor ioni metalici în prezența altora).

Metodele polarografice de analiză elaborate în baza rezultatelor științifice obținute în Laboratorul de Chimie Analitică condus de dr. I. Vatamanu s-au dovedit a fi eficiente în mediul de producție, satisfăcând cerințele de sensibilitate și de selectivitate la determinarea unui șir de elemente chimice, precum și față de timpul necesar de operare. Aceste metode au fost folosite în analiza electrochimică a probelor de aliaje-standard de diverse metale; a sistemelor semiconductoare,

metalelor feroase, electroliților de nichelare; a apelor uzate din băile de galvanizare, a argilelor și calcarelor din zăcămintele moldovenești, precum și în placarea cu cupru și cadmiu, în cromare, în oxidarea aluminiului, în determinarea pesticidelor, a extractelor bronzante, a coloranților pentru industria textilă etc.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

În continuare sunt prezentate metode de dozare polarografică indirectă a ionilor metalelor alcalino-pământoase în care s-au utilizat două procedee termodinamice de determinare a condițiilor optime: cel al constantelor condiționale și calculul compoziției chimice de echilibru a sistemului reactant.

### DOZAREA CRONOVOLTAMETRICĂ INDIRECTĂ A CALCIULUI ȘI A MAGNEZIULUI ÎN PREZENȚA LOR COMUNĂ

În lucrarea [4] dr. I. Vatamanu și colegii au elaborat o metodă cronovoltametrică indirectă de determinare a calciului și a magneziului în prezența lor comună, utilizând reacția de substituție a ionilor de cadmiu în complexul său cu *EDTA* prin ionii de calciu și magneziu în mediul alcalin. Autorii au studiat și stabilit condițiile optime de determinare cronovoltametrică indirectă a calciului în prezența unor cantități mari de magneziu și invers, precum și de reducere a limitei de detecție prin crearea unor condiții specifice de formare a complexilor activi de suprafață a cadmiului cu ionii de iodură, a căror descărcare este facilitată și provine din starea de adsorbție, supunându-se așa-numitului efect de adsorbție indusă a anionilor. Totodată, a fost demonstrată accelerarea cantitativă de reducere a ionilor metalici la introducerea ionilor de iodură.

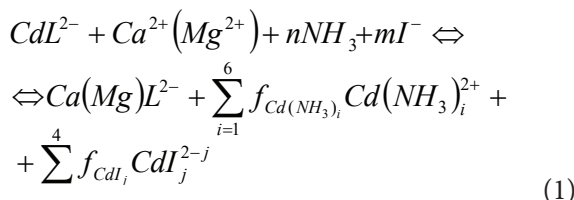
Reducerea ionilor de calciu și magneziu în domeniul potențialelor negative complică determinarea lor polarografică directă din mai multe motive: regiunea îngustă a pH-ului mediului, reproductibilitatea insuficientă a rezultatelor măsurătorilor din cauza funcționării instabile a capilarului picurător la potențiale negative, numărul mic de soluții de fond pozitive etc.

Mai promițătoare s-a dovedit a fi determinarea polarografică indirectă a acestor elemente, care poate fi realizată în două moduri: prin înregistrarea unei scăderi a înălțimii unde de oxidare a *EDTA* în prezența calciului și magneziului [3] sau prin formarea complexilor și înlocuirea calciului și magneziului în complexii lor cu acidul diaminciclohexantetraacetic (*DCTA*) și *EDTA* pe ionii de  $Cu$ ,  $Cd$ ,  $Pb$  și  $Zn$  [4; 5].

Totuși, aceste metode de determinare indirectă a calciului și magneziului nu sunt lipsite de dezavanta-

je semnificative. Astfel, este imposibilă determinarea separată a calciului în prezența magneziului și invers, deoarece pe voltamogramă se înregistrează semnalul total. Din cauza instabilității pH-ului mediului, limita de detecție este mult diminuată ( $\approx 10^{-4}$  mol/L), iar reproductibilitatea rezultatelor este de asemenea redusă.

Substituția ionilor de cadmiu prin ionii de calciu și magneziu în complexii  $CdL^{2-}$ , unde  $L^{4-}$  prezintă anionii acizilor DCTA, dietilentriaminpentaacetic (DTPA), iminodiacetic (IDA) și EDTA are loc în conformitate cu reacția:



unde cu  $f_{Cd(NH_3)_i}$  și  $f_{CdI_j}$  sunt notate fracțiile molare ale complexșilor respectivi.

$$\begin{aligned} f_{Cd(NH_3)_i} &= \frac{[Cd(NH_3)_i^{2+}]}{\sum_{i=0}^6 [Cd(NH_3)_i^{2+}] + \sum_{j=1}^4 [CdI_j^{2-j}]} = \\ &= \frac{\beta_{Cd(NH_3)_i^{2+}} [NH_3]_i}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_{Cd(NH_3)_i^{2+}} [NH_3]_i + \sum_{j=1}^4 \beta_{CdI_j^{2-j}} [I]^j} \\ f_{CdI_j} &= \frac{[CdI_j^{2-j}]}{\sum_{i=0}^6 [Cd(NH_3)_i^{2+}] + \sum_{j=1}^4 [CdI_j^{2-j}]} = \\ &= \frac{\beta_{CdI_j^{2-j}} [I]^j}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_{Cd(NH_3)_i^{2+}} [NH_3]_i + \sum_{j=1}^4 \beta_{CdI_j^{2-j}} [I]^j} \end{aligned}$$

Totodată:

$$\sum_{i=0}^6 f_{Cd(NH_3)_i^{2+}} + \sum_{j=1}^4 f_{CdI_j^{2-j}} = 1,$$

unde  $\beta_{Cd(NH_3)_i^{2+}}$  și  $\beta_{CdI_j^{2-j}}$  sunt constantele de formare globale ale complexșilor respectivi.

În funcție de pH-ul mediului și concentrația amoniului, în soluție pe echilibrul de bază de formare a complexonului ionului metalic se suprapun reacțiile secundare concurente, cum sunt, de exemplu, protonarea ligandului, formarea complexșilor cadmiului cu amoniac, cu ionii de iodură și cu hidroxil. Este evident că procesele concurente secundare reduc stabilitatea relativă a complexonului  $CdL^{2-}$ .

Stabilitatea relativă a complexonațiilor în condițiile experimentului a fost estimată cu ajutorul ecuației [3; 4; 31-33]:

$$\log K_{ML}^{cond} = \log \beta_{ML} + \log \alpha_{ML} - \log \alpha_M - \log \alpha_L$$

unde  $\alpha_{ML}$ ,  $\alpha_M$  și  $\alpha_L$  sunt coeficienții reacțiilor secunda-

re ale complexonului, ionului metalic și complexonului.

Pentru sistemul studiat, acești coeficienți au următoarea formă, unde  $Me$  simbolizează ionii de  $Ca^{2+}$  și  $Mg^{2+}$ :

$$\begin{aligned} \alpha_{CdL} &= 1 + K_{CdHL} [H^+], \quad \alpha_{MeL} = 1 + K_{MeHL} [H^+] \\ \alpha_L &= 1 + \sum_{n=1}^6 \beta_{H_nL} [H^+], \quad \alpha_{Me} = 1 + \beta_{Me} [OH^-] \\ \alpha_{Cd} &= 1 + \sum_{k=1}^4 \beta_{Cd(OH)_k} [OH^-]^k + \sum_{j=1}^4 \beta_{CdI_j} [I]^j + \\ &+ \sum_{i=1}^6 \beta_{Cd(NH_3)_i} [NH_3]^i \end{aligned}$$

unde

$$\begin{aligned} K_{CdHL} &= \frac{\beta_{CdHL}}{\beta_{CdL}}, \quad K_{MeHL} = \frac{\beta_{MeHL}}{\beta_{MeL}}, \quad [I] = C_I \\ [NH_3] &= \frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3}}, \quad \alpha_{NH_3} = 1 + \beta_{NH_4} [H^+], \end{aligned}$$

iar  $C_I$  și  $C_{NH_3}$  reprezintă concentrațiile totale ale ionului de iodură și amoniac.

Sensul de deplasare a echilibrului (1) se stabilește din raportul

$$K_{eq} = \frac{K_{MeL}^{cond}}{K_{CdL}^{cond}},$$

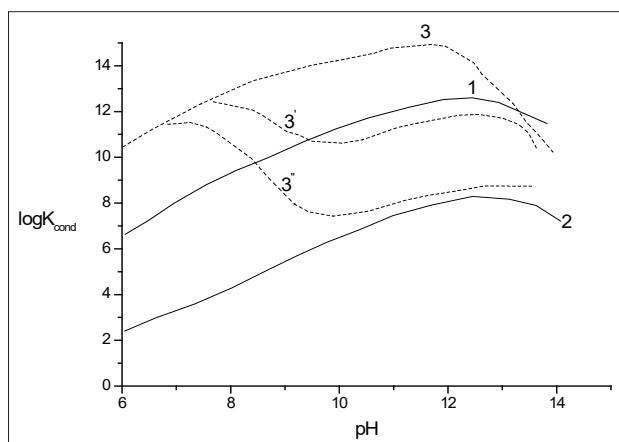
din care reiese că pentru  $K_{eq} > 1$  echilibrul (1) se deplasează spre dreapta, iar pentru  $K_{eq} < 1$  acest echilibru se deplasează spre stânga.

Toate constantele de echilibru utilizate, de orice tip (hidroliza, protonare, complexare), au fost selectate din surse bibliografice recunoscute [40-41]. Valorile constantelor condiționale ale sistemelor „ $Cd^{2+} - NH_3 - I - L^{4-}$ ” și „ $Me^{2+} - NH_3 - I - L^{4-}$ ” au fost calculate pentru  $C_I = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/L,  $C_{NH_3} = 0,1, 1,0$  și  $5,0$  mol/L.

În figurile 1-4 sunt prezentate dependențele logaritmice calculate ale constantelor de stabilitate condiționale ale complexșilor cadmiului, calciului și magneziului cu DCTA, DTPA, IDA și EDTA de pH-ul mediului pentru diferite concentrații ale amoniului în soluție. Graficele arată că, odată cu creșterea concentrației amoniului în mediile alcaline stabilitatea relativă a complexșilor  $CdL^{2-}$  scade, micșorarea valorii  $\log K_{CdL}^{cond}$  depinzând de pH-ul soluției și conținutul de amoniac.

În cazul complexonilor studiați, condițiile optime de substituție cantitativă a cadmiului prin ioni de calciu și magneziu în complexonații săi se creează în intervalul pH-ului 10 - 12 și  $C_{NH_3} = 1 - 5$  mol/L. Pentru substituția cantitativă a cadmiului din complexii  $CdL^{2-}$  prin calciu și magneziu autorii [4] au selectat complexonul EDTA. În cazul DTPA (figura 2) reacția (2) este posibilă doar la concentrații mari ale amoniului ( $C_{NH_3} > 5$  mol/L) și, totodată, se poate determi-



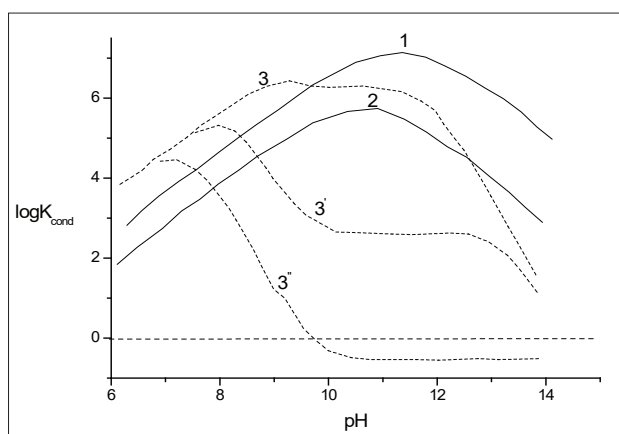

**Figura 1.** Dependenta  $\log K^{cond}$  de pH.

1 -  $Ca(II)$  - soluție apoasă - DCTA; 2 -  $Mg(II)$  - soluție apoasă - DCTA; 3 -  $Cd(II) - NH_3 - I - DCTA$ ;  
 $C_T = 0,01 \text{ mol/L}$ ,  $C_{NH_3}$ , mol/L: 3 - 0,1, 3' - 1,0, 3'' - 5,0.

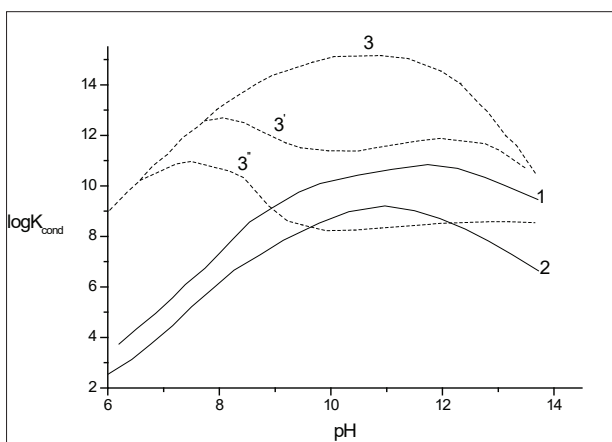
na doar suma ionilor de calciu și magneziu, deoarece:

$$\Delta \log K^{cond} = \log K_{CdL}^{cond} - \log K_{MgL}^{cond} < 2.$$

Utilizând în calitate de complexon *IDA* (figura 3), este posibilă determinarea doar a sumei ionilor de calciu și magneziu, iar eroarea determinării crește din cauza formării complexelor mai puțin stabili. În cazul utilizării *DCTA* (figura 1) este posibilă dozarea calciului în prezența magneziului la  $C_{NH_3} > 1 \text{ mol/L}$ , întrucât pentru substituția cadmiului din  $CdDCTA^{2-}$  cu magneziu sunt necesare concentrații foarte mari de amoniac  $C_{NH_3} > 5 \text{ mol/L}$ . De menționat că în toate cazurile, deși  $\Delta \log K^{cond}$  ia valori maxime pentru  $pH > 11$ , este necesar de a limita pH-ul la valori între 10 și 11, deoarece la valori mai mari în soluție se formează hidroxocomplecții cadmiului, care nu se adsorb specific pe suprafața electrodului de mercur. Experiențele privind selectarea condițiilor optime de substituție cantitativă a cadmiului în complecții săi  $CdDCTA^{2-}$  prin


**Figura 3.** Dependenta  $\log K^{cond}$  de pH.

1 -  $Ca(II)$  - soluție apoasă - IDA; 2 -  $Mg(II)$  - soluție apoasă - IDA; 3 -  $Cd(II) - NH_3 - I - IDA$ ;  
 $C_T = 0,01 \text{ mol/L}$ ,  $C_{NH_3}$ , mol/L: 3 - 0,1, 3' - 1,0, 3'' - 5,0.

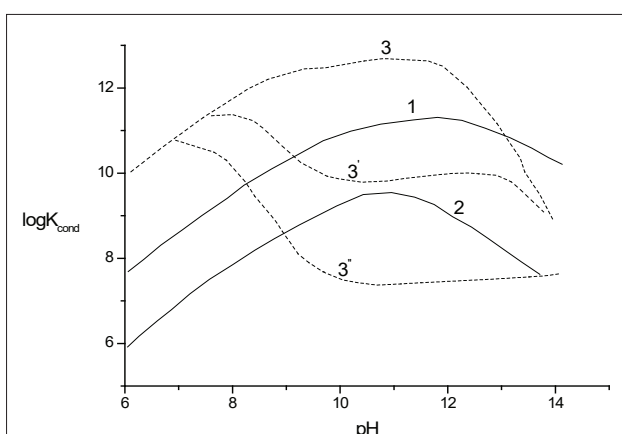

**Figura 2.** Dependenta  $\log K^{cond}$  de pH.

1 -  $Ca(II)$  - soluție apoasă - DTPA; 2 -  $Mg(II)$  - soluție apoasă - DTPA; 3 -  $Cd(II) - NH_3 - I - DTPA$ ;  
 $C_T = 0,01 \text{ mol/L}$ ,  $C_{NH_3}$ , mol/L: 3 - 0,1, 3' - 1,0, 3'' - 5,0.

ioni de calciu și magneziu au confirmat rezultatele calculului (figura 4). Așadar, determinarea cronovoltametrică a calciului în prezența magneziului s-a realizat la pH 10,5 și  $C_{NH_3} = 1 \text{ mol/L}$ , iar suma ionilor de calciu și magneziu - la pH 10,5 și  $C_{NH_3} = 5 \text{ mol/L}$ . Valorile picului curentului catodic pe voltamogrammele ionilor de cadmiu substituiți au fost obținute anume în aceste condiții și pe fondul anionilor  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ . Mai jos este prezentată influența ionilor de halogenuri asupra curentului de descărcare a ionilor de cadmiu substituiți prin ionii de magneziu la  $C_{CdEDTA} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $C_{Mg} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  în soluțiile de 5 mol/L  $NH_3 + 1 \text{ mol/L } NH_4Hal$  și soluție tampon borat la pH egal cu 10,5:

$NH_4Hal$	$NH_4Cl$	$NH_4Br$	$NH_4I$
$I_{pc}, \mu A$	0,51	0,54	1,22

Valorile  $I_{pc}$  pe fondul ionilor de iodură sunt de 2,5 ori mai mari decât pe fondul de cloruri și bromuri.


**Figura 4.** Dependenta  $\log K^{cond}$  de pH.

1 -  $Ca(II)$  - soluție apoasă - EDTA; 2 -  $Mg(II)$  - soluție apoasă - EDTA; 3 -  $Cd(II) - NH_3 - I - EDTA$ ;  
 $C_T = 0,01 \text{ mol/L}$ ,  $C_{NH_3}$ , mol/L: 3 - 0,1, 3' - 1,0, 3'' - 5,0.

Autorii [4] au studiat dependența picului curen-  
tului catodic al cronovoltamogramelor ionilor de cad-  
miu substituiți în CdDCTA<sup>2-</sup> prin ioni de calciu de  
concentrația ionilor de iodură. În tabelul 1 este prezen-  
tată influența concentrației ionilor de iodură asupra  
curentului de reducere a ionilor de cadmiu substituiți  
la  $C_{CdEDTA} = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $C_{Ca} = 6 \cdot 10^{-5}$  mol/L în soluțiile  
de 5 mol/L NH<sub>3</sub> și soluție tampon borat cu pH 10,5:

Tabelul 1

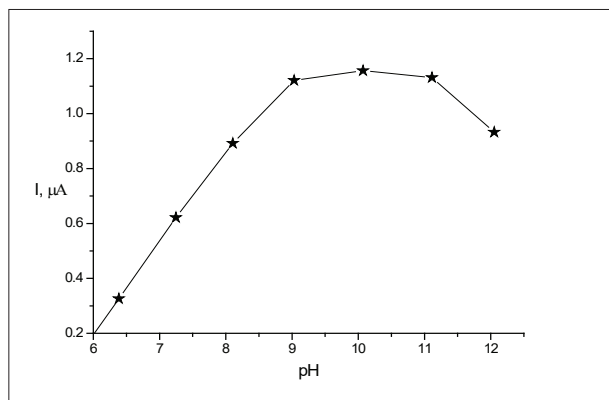
**Influența concentrației ionilor de iodură asupra cu-  
rentului de reducere a ionilor de cadmiu substituiți**

$C_{NH_4I}$ mol/L	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
$I_{pc}$ μA	0,42	0,50	0,84	1,22	1,25	1,20

Odată cu creșterea concentrației ionilor de iodură  
în soluție în intervalul  $C_{I^-} = 0,25 - 1,0$  mol/L crește  
și curentul de reducere a ionilor de cadmiu substi-  
tuiți. Creșterea în continuare a conținutului ionilor  
de iod în soluție nu exercită o influență semnificati-  
vă asupra valorilor  $I_{pc}$ . Utilizarea iodurii de amoniu  
a permis crearea unor condiții specifice de formare  
a complexilor de cadmiu cu ioni de I tensioactivi  
a căror descărcare este facilitată și are loc din stare  
adsorbțivă. Mecanismul de descărcare a complexilor  
cadmiului cu iodură în mediu acid a fost prezentat de  
dr. I. Vatamanu și coautorii în altă lucrare [1]. Crono-  
voltamogramele, caracteristice proceselor de adsorb-  
ție cu potențialul peak-ului în intervalul -0,83-0,94 V,  
în funcție de concentrația amoniacului au fost înre-  
gistrate și în mediile alcaline la pH 10-11. Prezența  
în soluție a complexilor cadmiului cu amoniacul nu  
împiedică descărcarea în conformitate cu mecanismul  
adsorbției anion-induse, care are loc independent de  
raportul concentrațiilor complexilor cu amoniac și  
iodură în soluție. Accelerarea proceselor de electro-  
d condiționate de efectul adsorbției anion-induse con-  
duce la creșterea sensibilității analizei polarografice,  
iar în combinație cu inhibarea descărcării – la ridica-  
rea selectivității determinării polarografice.

Dependența curentului de reducere a ionilor de  
cadmiu substituiți în CdDCTA<sup>2-</sup> prin ioni de magne-  
ziu este prezentată în figura 5. Odată cu creșterea pH-  
ului mediului curentul de vârf se mărește și trece prin  
maximum la pH 10-11. La valori ale pH > 11 are loc  
micșorarea valorii curentului din cauza formării în so-  
luție a hidroxocomplexilor cadmiului.

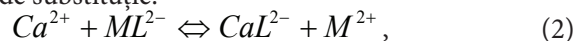
Metoda permite determinarea selectivă a calciului  
în prezența magneziului și a magneziului în prezența  
calciului pentru raporturile Ca : Mg de la 1 : 600 până  
la 100 : 1. Cu excepția plumbului, ionii metalici care for-  
mează hidroxizi insolubili, precum și anionii F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>,  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, care nu  
formează complexi stabili cu compușii Cd, Ca și Mg,  
nu interferează determinarea calciului și magneziului.



**Figura 5.** Dependența curentului de reducere a ionilor  
de cadmiu cu ionii de magneziu din CdDCTA<sup>2-</sup>  
în soluțiile de 5 mol/L NH<sub>3</sub> + 1 mol/L NH<sub>4</sub>I  
de pH,  $C_{Mg} = 6 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

**DOZAREA CRONOVOLTAMETRICĂ  
INDIRECTĂ A CALCIULUI ȘI STRONȚIU-  
LUI ÎN PREZENȚA MAGNEZIULUI**

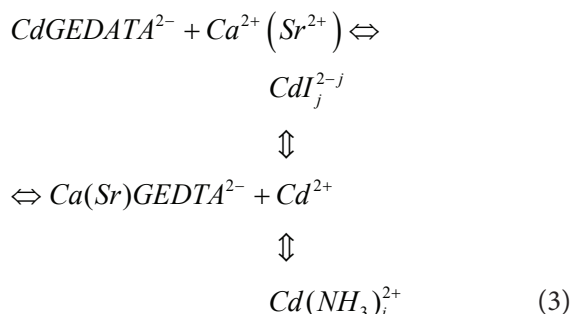
Schema simplistă de determinare indirectă a me-  
talelor alcalino-pământoase poate fi redată prin reac-  
ția de substituție:



unde L<sup>4-</sup> este complexonul, prin M<sup>2+</sup> sunt notați ionii  
metalici de Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> etc. Echilibrul (2) este de-  
plasat la stânga, deoarece stabilitatea complexonaților  
metalelor alcalino-pământoase este, de regulă, mai  
mică [3]. După cum s-a demonstrat mai sus (ecuația  
(1)), deplasarea echilibrului (2) spre dreapta se reali-  
zează prin introducerea unui agent complexant com-  
plementar care formează complexi stabili cu ionii de  
M<sup>2+</sup> și nu interacționează cu ionii de Ca<sup>2+</sup> (Sr<sup>2+</sup>). Cu  
toate că metodele elaborate în [2; 42] s-au dovedit a  
fi suficiente, ele posedă și unele deficiențe, în parti-  
cular o limită de detecție joasă. Astfel, un interes spor-  
tit prezintă introducerea în sistem a unui component  
complementar care, pe lângă deplasarea echilibrului  
(2), mărește și semnalul analitic al ionului substituit  
M<sup>2+</sup>, cum este, de exemplu, ionul de iodură. Acesta  
se adsoarbe pe suprafața electrodului de mercur, cre-  
ând condiții favorabile pentru realizarea descărcării  
după mecanismul anionic indus și conducând la  
creșterea sensibilității de determinare. Autorii [3] au  
investigat și stabilit condițiile optime de determinare  
cronovoltametrică a calciului și a stronțului în pre-  
zența magneziului, precum și scăderea limitei de de-  
tecție în baza realizării descărcării după mecanismul  
adsorbției anion-induse conform reacției (1). Ca și în  
cazul anterior, în calitate de M<sup>2+</sup> a fost selectat ionul  
de Cd<sup>2+</sup>. În calitate de complexon a servit esterul bis-  
glicolic al acidului etilendiamintetraacetic (GEDTA),  
pentru care este caracteristică o diferență maximă în

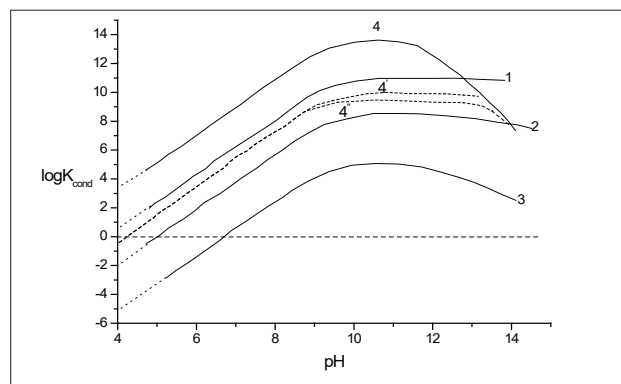
constantele de stabilitate ale complexelor săi cu  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  și  $Mg^{2+}$ .

În sistemul  $Ca^{2+}(Sr^{2+}) - GEDTA - NH_3 - I$  studiat se stabilesc echilibre chimice complexe care pot fi redate schematic astfel:



Gradul de substituție a  $Cd^{2+}$  în reacția (3) este o funcție compusă de pH-ul soluției, raportul concentrațiilor  $Cd^{2+}$  și  $Ca^{2+}(Sr^{2+})$ , concentrației amoniacului, ionilor de iodură etc. Calculul constantelor de stabilitate condiționale ale complexelor  $CdGEDTA^{2-}$  permite determinarea unei serii de parametri optimi ai concentrațiilor participanților la reacție (2) și, parțial, a valorilor pH-ului soluției (figura 6). Totuși, abordarea bazată pe constantele de stabilitate condiționale nu permite determinarea unor caracteristici importante care să descrie condițiile optime de realizare a procesului (3), în particular, a valorilor admisibile ale raportului concentrațiilor ionilor MAP în soluție. În acest scop, în lucrarea [3] a fost efectuat calculul exact al compoziției de echilibru a sistemului în baza condițiilor bilanțului de masă (BM) și a legii acțiunii maselor (LAM). În consecință, a fost determinat raportul admisibil al concentrațiilor  $MAP^{2+}$  în cazul prezenței comune a acestor ioni pentru determinarea lor cu exactitatea cerută. Totodată, au fost specificate condițiile de realizare a experimentului.

Condițiile BM pentru sistemul (3), ținând cont de reacțiile de complexare a  $Cd^{2+}$  cu  $NH_3$  și  $I$  sunt următoarele:



**Figura 6.** Dependenta  $\log K^{cond}$  de pH pentru sistemele: soluție apoasă - GEDTA +: 1 -  $Ca^{2+}$ ; 2 -  $Sr^{2+}$ ; 3 -  $Mg^{2+}$ ; 4 -  $Cd^{2+}$ ; 4' - GEDTA -  $C_{I^-} = 1 \text{ mol/L}$ , 4'' - GEDTA -  $C_{NH_3} - C_{I^-} = 1 \text{ mol/L}$ .

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdL^{2-}] + \sum_{i=1}^4 [Cd(NH_3)_i] +$$

$$+ \sum_{j=1}^6 [CdI_j];$$

$$C_{Ca} = [Ca^{2+}] + [CaL^{2-}];$$

$$C_{Mg} = [Mg^{2+}] + [MgL^{2-}];$$

$$C_L = [L] + [CdL^{2-}] + [Cd^{2+}] + [CaL^{2-}], \quad (4)$$

unde  $C_i$  simbolizează concentrațiile totale ale componenților respectivi în soluție. Ulterior, în baza ecuației LAM, ecuațiile (4) pot fi transformate astfel:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] \left( 1 + K_{CdL^{2-}} [L] + \sum_{i=1}^4 K_i [NH_3]_i + \sum_{j=1}^6 \beta_j [I^-]^j \right) = [Cd^{2+}] \alpha_{Cd};$$

$$C_{Ca} = [Ca^{2+}] (1 + K_{CaL^{2-}} [L]) = [Ca^{2+}] \alpha_{Ca};$$

$$C_{Mg} = [Mg^{2+}] (1 + K_{MgL^{2-}} [L]) = [Mg^{2+}] \alpha_{Mg};$$

$$C_L = [L] \left( 1 + K_{CdL^{2-}} [CdL^{2-}] + K_{CaL^{2-}} [CaL^{2-}] + K_{MgL^{2-}} [MgL^{2-}] \right). \quad (5)$$

Din ecuațiile (5) se determină concentrațiile de echilibru ale ionilor de cadmiu, calciu și magneziu:

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cd}}{\alpha_{Cd}}; \quad [Ca^{2+}] = \frac{C_{Ca}}{\alpha_{Ca}};$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{C_{Mg}}{\alpha_{Mg}} \quad (6)$$

În fine, ținând cont de ecuațiile (6), ultima ecuație din sistemul de ecuații (4) ia forma:

$$C_L = [L] \left( 1 + \frac{C_{Cd} K_{CdL}}{\alpha_{Cd}} + \frac{C_{Ca} K_{CaL}}{\alpha_{Ca}} + \frac{C_{Mg} K_{MgL}}{\alpha_{Mg}} \right) \quad (7)$$

Din ecuațiile (6) și (7) se determină compoziția de echilibru a sistemului analizat:

$$[CdL^{2-}] = K_{CdL} [Cd^{2+}] [L^{4-}]$$

$$[Cd(NH_3)_i] = K_i [Cd^{2+}] [NH_3]^i$$

$$[CdI_j] = K_j [Cd^{2+}] [I^-]^j$$

$$[CaL^{2-}] = K_{CaL} [Ca^{2+}] [L^{4-}]$$

$$[MgL^{2-}] = K_{MgL} [Mg^{2+}] [L^{4-}] \quad (8)$$

Suma concentrațiilor de echilibru ale complexelor  $[CaL^{2-}]$  și  $[MgL^{2-}]$  este proporțională cu suma concentrațiilor de echilibru ale tuturor speciilor  $Cd^{2+}$  care nu sunt legate în complexul  $CdL^{2-}$ . Condiția raportului admisibil  $Ca^{2+} : Mg^{2+}$ , pentru care este posibilă de-



terminarea  $Ca^{2+}$  cu o eroare  $\delta$  nu mai mare de 5 %, este:

$$\% \delta = \frac{[MgL^{2-}]}{[CaL^{2-}]} \cdot 100 \leq 5$$

sau

$$\delta = \frac{C_{Mg} K_{MgL}}{1 + K_{MgL}[L]} \cdot \frac{1 + K_{Ca}[L]}{C_{Ca} K_{CaL}} \quad (9)$$

Deoarece  $I_{pc}$  este direct proporțional cu concentrația de echilibru a ionilor de cadmiu  $[Cd^{2+}]$ , din graficul dependenței  $C_{Cd^{2+}} = f(C_{Ca^{2+}})$  se află domeniul de concentrații ale  $Ca^{2+}$  în care dependența dintre  $I_{pc}$  și  $Ca^{2+}$  este liniară. Rezultatele calculului arată că dependența liniară dintre  $I_{pc}$  și  $Ca^{2+}$  pentru  $C_{NH_3} = 0,45 \text{ mol/L}$ ,  $C_{I^-} = 0,45 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Cd} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  și  $C_L = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  se respectă în domeniul concentrațiilor  $1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ . În cazul stronțului dependența liniară dintre  $I_{pc}$  și  $C_{Sr}$  la  $C_{NH_3} = 1,0 \text{ mol/L}$ ,  $C_{I^-} = 1,0 \text{ mol/L}$ ,  $C_{Cd} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  și  $C_{Cd} = C_L = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  are loc în domeniul  $1 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ . În conformitate cu rezultatele calculelor se poate determina concentrația  $Ca^{2+}$  în prezența  $Mg^{2+}$  într-un raport de 1 : 200 cu o exactitate de  $\leq 5\%$ . În cazul  $Sr^{2+}$  calculele analogice dovedesc că raportul  $Sr^{2+} : Mg^{2+}$  trebuie să fie de 1 : 50. Dependența curentului de reducere a ionilor de cadmiu substituiți în complexul  $CdGEDTA^{2-}$  de către ionii  $Ca^{2+}$  de pH-ul mediului în soluțiile  $0,45 \text{ mol/L } NH_4Cl$  și soluția-tampon borat este prezentată în figura 7.

La introducerea în sistemul  $CdGEDTA^{2-}$  - tampon borat (pH 10,5) a soluției de  $NH_4Cl$  este nevoie de un exces de  $GEDTA$  care se determină prin titrare amperometrică.

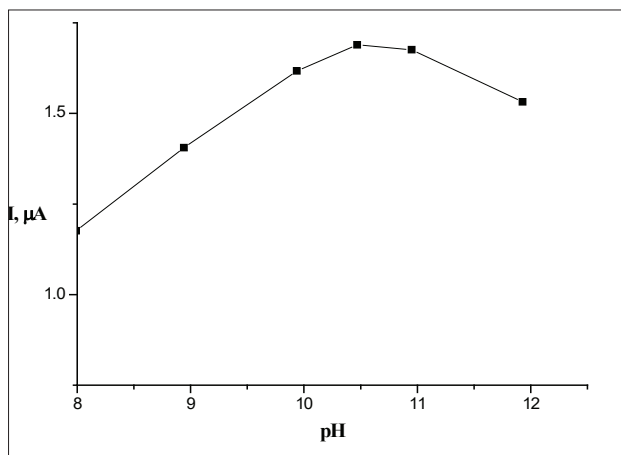


Figura 7. Dependența curentului catodic de reducere de pH-ul soluției. Compoziția sistemului reactant:

$$C_{CdGEDTA} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}; C_{Ca} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L};$$

$$C_{NH_3} = C_{I^-} = 0,45 \text{ mol/L}.$$

În tabelele 2 și 3 sunt prezentate rezultatele determinării calciului și a stronțului în prezența magneziului în soluții model. Prin urmare, metoda de dozare cronovoltametrică indirectă a calciului în prezența magneziului și a stronțului, dezvoltată de grupul de cercetători al Laboratorului de Chimie Analitică, condus de către dr. Ion Vatamanu permite dozarea calciului în prezența magneziului (1 : 200) pe fondul soluției  $0,45 \text{ mol/L } NH_4I$  și a stronțului în prezența magneziului (1 : 50) pe fondul soluției  $1 \text{ mol/L } NH_4I$ .

### CONCLUZII

Utilizarea de către dr. Ion Vatamanu a fenomenului adsorbției anion-induse în polarografia oscilografică și a metodelor termodinamice de optimizare a proceselor chimice complexe, în special, privind efectele de inhibare-accelerare a proceselor de electrod a contribuit la sporirea sensibilității și selectivității metodei de dozare polarografică indirectă a ionilor de metale alcalino-pământoase.

Tabelul 2

#### Caracteristica metrologică a determinării cronovoltametrice a calciului în prezența magneziului în soluții model (n=5)

Ca : Mg	Intrat calciu, $C \cdot 10^5$ , mol/L	Găsit calciu, $C \cdot 10^5$ , mol/L	$\bar{X}$	$S_r$	$\bar{X} \pm \varepsilon_\alpha$
		5,0			
		5,2			
1 : 100	5,0	5,0	5,04	0,02	5,01±0,14
		5,1			
		4,9			
		5,1			
		5,2			
1 : 200	5,0	5,2	5,14	0,02	5,14±0,11
		5,0			
		5,2			
		5,4			
		5,6			
1 : 250	5,0	5,8	5,68	0,03	5,68±0,22
		5,8			
		5,8			
		7,3			
		6,9			
1 : 300	5,0	6,9	7,04	0,02	7,04±0,21
		7,0			
		7,1			

*Tabelul 3*  
**Caracteristica metrologică a determinării  
 cronovoltametrice a stronțului în prezența  
 magneziului în soluții model (n=5)**

Ca : Mg	Intrat stronțiu, C·10 <sup>5</sup> , mol/L	Găsit stron- țiu, C·10 <sup>5</sup> , mol/L	$\bar{X}$	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \varepsilon_{\alpha}$
		7,1			
		6,9			
1 : 20	7,0	6,9	7,0	0,01	7,0±0,12
		7,0			
		7,1			
		7,2			
		7,1			
1 : 50	7,0	7,2	7,16	0,01	7,16±0,07
		7,2			
		7,1			
1 : 60	7,0	7,8	7,88	0,01	7,88±0,10
		8,0			
		7,9			
		7,8			
		7,9			

## BIBLIOGRAFIE

- Vatamanu I., Merian V., Pintilie B., Grama I. Polarografia în analiza tehnică. Chișinău: Știința, 1979, pp. 4-12.
- Kopanica M., Stara V. Differential kinetic analysis of alkaline-earth ions using square wave polarography. In: Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1976, 41, pp. 3275-3281, <https://doi.org/10.1135/cccc19763275>
- Voroniuk V., Merean V., Fishtik I., Povar I., Vataman I. Indirect chronovoltammetric determination of calcium and strontium in the presence of magnesium, in: Izv. Akad. Nauk Mold. SSR, Ser. Biol. Khim. Nauk, 1989, 3, pp. 49-53.
- Vataman I., Meryan V., Povar I. Indirect chronovoltammetric determination of calcium and magnesium in the presence of each other, in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1987, 42 (1), pp. 104-109.
- Meryan V.T., Vataman I.I., Baskin V.N. Indirect chronovoltammetric determination of magnesium in nickel alloys, in: Zavodskaya Laboratoriya, 1987, 53(5), pp. 11-12.
- Kopanskaya L.S., Meryan V.T., Smelov V.A. Polarographic determination of alkaline earths with azo dyes, in: Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1991, 56(1), pp. 206-215.
- Chikryzova E.G., Mashinskaya S.Y., Vataman I.I. Polarographic determination of perchlorate ions from catalytic current in hydrochloric acid solutions of molybde-

num (VI), in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1985, 40(12), pp. 2199-2203.

8. Vataman I.I., Kopanskaya S., Kiriyač L., Smelov V.A., Russu V.G. The polarography determination of lead and tin in alloys, in: Revue Roumaine de Chimie, 1989, 34(2), pp. 689-96.

9. Kiriyač L.G., Vataman I.I., Baskin V.N. A polarographic method of determining phosphorous in bronzes with large tin contents, in: Zavodskaya Laboratoriya, 1984, 7, pp. 12-13.

10. Vataman I., Meryan V., Pintilie B. Polarographic determination of cadmium in cadmium plating electrolytes and in industrial effluents, in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1979, 34(10), pp. 1495-1498.

11. Kopanskaya L.S., Vataman I.I. Polarographic behavior of a mixed-ligand complex of antimony in organic medium, in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1986, 41(3), pp. 352-356.

12. Kopanskaya L.S., Vataman I.I., Baskin V.N. Oscillopolarographic determination of antimony in the presence of arsenic in standard nonferrous metal alloy samples, in: Zavodskaya Laboratoriya, 1985, 10, pp. 5-6.

13. Vataman I.I., Chikryzova E.G. Determination of bismuth in semiconducting alloys by the method of oscillograph polarography with accumulation, in: Zavodskaya Laboratoriya, 34(10), 1968, pp. 1178-1181.

14. Vataman I., Pintilie B. Indirect chronovoltammetric determination of aluminum, in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1990, 45(1), pp. 90-93.

15. Kiriyač L., Vataman I. Indirect polarographic determination of phosphorus, in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1983, 38(9), pp. 1247-1250.

16. Vataman I., Meryan V. Evaluation of nature of oscillographic current from rate criterion, in: Elektrokhimya, 1975, 11(2), pp. 277-279.

17. Spatar F.A., Vataman I.I. Adsorbability of halide ions on metal electrodes, in: Theoretical and Experimental Chemistry, 1991, 26(6), pp. 685-689.

18. Vataman I., Meryan V., Pintilie B. Use of inhibition acceleration effects of electrode processes in polarographic analysis of lead (II) tin (IV) System, in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1976, 31(12), pp. 1795-1796.

19. Vataman I., Kiriyač L., Bodyu A. Influence of adsorption of thionine on electrochemical reduction of tin in oxalate solutions, in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1987, 42(11), pp. 1588-1592.

20. Vataman I.I., Pintilie B.F., Meryan V.T. Use of inhibition-acceleration effects of electrode processes in polarographic analysis of indium (III) and cadmium (II) system, in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1976, 31(6), pp. 1208-1210.

21. Vataman I.I., Pintilie B.F., Meryan V.T. Use of effects of inhibition-acceleration of electrode processes during palladium (II) - cadmium (II) system polarographic analysis, in: Zhurnal Analiticheskoy Khimii, 1976, 31(8), pp. 1559-61.

22. Grama I., Vataman I. Use of adsorption of chloride complexes of Bismuth (III) and Antimony (III) in the

presence of quinoline for polarographic determination, in: *Zhurnal Analiticheskoy Khimii*, 1985, 40(1), pp. 108-112.

23. Grama I., Vataman I. Electroreduction of Bismuth (III) from chloride solutions of quinoline, in: *Elektrokhimiya*, 1984, 20(2), pp. 214-217.

24. Vataman I., Khomenko V. Use of the inhibition-acceleration of electrochemical processes in potentiometric titrations, in: *Zhurnal Analiticheskoy Khimii*, 1984, 39(11), pp. 1577-1580.

25. Loshkarev Y.M., Vargalyuk V.F., Malaya R.V., Vataman I.I., Rysakov A.A. On the role of adsorbed metal complexes with organic and inorganic ligands in electrode reactions, in: *Elektrokhimiya*, 1976, 12(4), pp. 652-655.

26. Buzdugan A.I., Vataman I.I., Dolgier V.T. Molecular composition of the gas phase over vitreous arsenic sulfide, in: *Fizika i Khimiya Stekla*, 1990, 16(2), pp. 161-164.

27. Kiryanov V., Fishtik I., Krylov V., Vataman I. Effect of adsorption step of reagents on the kinetics of electrochemical reactions, in: *Elektrokhimiya*, 1984, 20, pp. 604-608.

28. Fishtik I., Vataman I. Theory of ion pair formation in the compact part of a double layer, in: *Elektrokhimiya*, 1983, 19, pp. 1471-1475.

29. Fishtik I., Vataman I., Spatar F. Mechanism of ion-pair formation in the inner part of the double layer, in: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1984, 165, pp. 1-8, [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80081-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80081-9)

30. Fishtik I., Povar I., Vataman I. Calculation of the optimal conditions of the rare earth elements by fractional separation as oxalates from homogeneous solutions, in: *Izv. Akad. Nauk Mold. SSR, Ser. Biol. Khim. Nauk*, 1989, 4, pp. 56-63.

31. Fishtik I., Povar I., Vataman I. Thermodynamic basis for apparent solubility product, in: *Zhurnal Obschey Khimii*, 1986, 56, pp. 739-748.

32. Fishtik I., Povar I., Vataman I. Thermodynamics of precipitation and dissolution of oxides and hydroxides in aqueous solutions, in: *Izv. Akad. Nauk Mold. SSR, Ser. Biol. Khim. Nauk*, 1986, 5, pp. 58-62.

33. Fishtik I., Povar I., Vataman I. Thermodynamics of formation and dissolution processes of hydroxide precipitates in the presence of complexing agents, in: *Izv. Akad. Nauk Mold. SSR, Ser. Biol. Khim. Nauk*, 1987, 1, pp. 45-49.

34. Fishtik I., Povar I., Vataman I. Thermodynamics of complex equilibria in salt deposit-aqueous solution systems. Estimation of polynuclear species formation, in: *Russian Journal of General Chemistry*, 1987, 57, pp. 736-742.

35. Fishtik I., Povar I., Spataru T., Vataman I. Degree of nuclearity in complex formation reactions in solutions, in: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1987, 32, pp. 2061-2064.

36. Vataman I., Fishtik I., Spatar F., Pintilii B. Calculation of conditional stability constants for EDTA taking into account the formation of polynuclear hydroxocomplexes, in: *Izv. Akad. Nauk Mold. SSR, Ser. Biol. Khim. Nauk*, 1985, 4, pp. 51-57.

37. Fishtik I., Povar I., Vataman I., Spatar F. Thermodynamic method for calculating a Pourbaix diagram for the vanadium-water system, in: *Izv. Akad. Nauk Mold. SSR, Ser. Biol. Khim. Nauk*, 1987, 4, pp. 53-58.

38. Fishtik I., Povar I., Vataman I. Pourbaix Diagrams Derivation in the Presence of Polynuclear Species in Solution, in: *Key Engineering Materials*, 1988, 20, pp. 219-222, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.20-28.219>

39. Fishtik I.F., Vataman I.I. Thermodynamics of Metal Ion Hydrolysis. Chișinău: Știința, 1988.

40. Dyatlova N.M., Temkina V.Y., Popov K.I. Kompleksy i kompleksony metallov [Complexes and complexes of metals]. Moscow: Khimiya, 1988.

41. Lurie Ju. Handbook of analytical chemistry. Moscow: Mir, 1978.

42. Nakagawa G., Tanaka M. Quantitative treatment of exchange equilibria involving complexans-I: Polarographic determination of calcium in the presence of magnesium, in: *Talanta*, 1962, 9, pp. 847-856, [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(62\)80193-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(62)80193-3)

**NOTĂ.** Acest material face parte din Programul de Stat 20.80009.7007.20 *Studiul și gestionarea surselor de poluare pentru elaborarea recomandărilor de implementare a măsurilor de diminuare a impactului negativ asupra mediului și sănătății populației.*



Elena Pruteanu-Samburic. *Luna albastră*, sculptură decorativă – lemn, pictură, 2017, 67 × 25 × 12 cm.