

Requiem poliarografijai Chemijos institute

Prof. Algirdas Vaškėlis

2003 m. lapkrità Chemijos institute buvo nutarta uždaryti Poliarografijos laboratorijà – pertvarkyti specialø, darbu su gyvsidabriu pritaikytà kambarà ir nutraukti darbus su gyvsidabrio laðø elektrodu – pagrindiniu klasikinės poliarografijos atributu ir árankiu. Prieðastis – iðkylantys sunkumai palaikant Europos Sàjungos darbo saugos, kai laboratorijoje dirbama su atviru gyvsidabriu, standartus.

Tuo baigėsi ilgiau kaip 40 metø trukæs poliarografijos taikymas mokslø tyrimuose ir cheminės analizės reikmėms Chemijos institute, kartu gal ir Lietuvoje – kitose Lietuvos laboratorijose poliarografija buvo taikoma maþiau ar tik epizodiðkai.

Chemijos institute ilgiau ar trumpiau poliarografijà eksperimentiðkai taikė 10 bent trijø kartø mokslininkø: Algirdas Vaškėlis, Janė Jaėiauskienė (Kuløytė), Rima Tarozaitė, Giedrė Klimantaviėiūtė, Ona Gylėnė (Diemontaitė), Eugenijus Norkus, Svetlana Lichuðina, Irena Stalnionienė (Þakaitė), Rasa Pauliukaitė, Jùratė Vaiėiūnienė, Giedrė Grincienė. Publikuota beveik 80 mokslinø straipsniø, kuriø duomenys iðtusiai ar beveik iðtusiai gauti poliarografijos metodu.

TRUMPAI APIE POLIAROGRAFIJÀ

Poliarografija buvo pavadintas elektrocheminis tirpalø analizės metodas, panaudojantis gyvsidabrio laðø elektrodo voltamperines priklausomybes „srovės stiprumas–potencialas“, dar vadinamas poliarizacinėmis kreivėmis, o poliarografijos atveju – poliarogramomis. Tipiðkos poliarogramos („poliarografinės bangos“) yra sigmoidės formos kreivės, kuriø gale srovės stiprumas nebekinta – pasiekiamà ribinė srovė, kurios dydis yra proporcingas reaguojanėios medþiagos koncentracijai tirpale; sigmoidės vidurio potencialas („pusbangės potencialas“) apibùdina reaguojanėià medþiagà ir taikomas kokybinei analizei.

Svarbus poliarografijos privalumas yra geras duomenø atsikartojimas, ne visada voltamperiniuose matavimuose lengvai pasiekiamas. Tai gyvsidabrio laðø elektrodo savybė, nes jo pavirðius nuolat atsinaujina. Gyvsidabrio laðø elektrodà pradėjo naudoti 1903 m. èekas Bohumilas Kuèera (1874–1921), vėliau su juo dirbo kitas èekas Jaroslavas Heyrovsky (1890–1967), kuris 1922 m. suformulavo poliarografijos principus.

Kitas tuomet svarbus poliarografijos privalumas buvo tai, kad matavimo procedùra buvo tam tikru mastu automatizuota. Jau 1925 m. J. Heyrovsky kartu su japonu Masuzo Shikata sukonstravo pirmàjà poliarografà – prietaisà poliarogramoms uþfiksuoti. Jame besisukantis reochordas pastoviu greièiu keitė átampà, o srovės stiprà matuojanėio veidrodinio galvanometro spindulėlis („zuikutis“) fiksavo srovės kitimus fotopopieriuje.

Poliarografija gana greit iðpopuliarėjo. Jos reikðmė chemijos raidai geriausiai demonstruoja Nobelio premija, 1957 m. paskirta Jaroslavui Heyrovsky'ui uþ poliarografijos sukùrimà. Jis – vienintelis mokslininkas, gavæs ðià premijà uþ elektrochemijos srities darbus.

PIRMIEJI DARBAI INSTITUTE

Poliarografija pradėta taikyti Chemijos (tada – MA Chemijos ir cheminės technologijos) institute 1960 metais. Tada að, tik kà (1959 m.) baigæs VU Chemijos fakultetà, tuometinio Instituto direktoriaus pavaduotojo ir Neorganinės chemijos sektoriaus vadovo Ariano Prokopėiko siùlymu pradėjau tyrinėti peroksofosfatus ir peroksokarbonatus. Su ðiais junginiais buvo pradėjæs dirbti kiek anksėiau (1958 m.) VU baigæs Juozas Butkeviėius, siekdamas iðtirti jø katalizinà skilimà tirpaluose; ðis darbas turėjo áskomponuoti á A. Prokopėiko vadovaujamos grupės atliekamus oksidatoriø skilimo vandens tirpaluose tyrimus. Taėiau gauti duomenys sukėlė neaiðkumø, ir Juozui buvo parinkta aiðkesnė tema ið geriau paþastamø chloro junginø. O að turėjau aiðkintis, kà galima daryti su tais peroksojunginiais.

Redokso potencialø matavimais 1960 m. sausio pradžioje man pavyko parodyti, kad peroksidikarbonatas, $K_2C_2O_6$, jau tirpdamas vandenyje suskyla á karbonatà ir vandenilio peroksidà. Tada ir buvo nuspręsta pasitelkti kitus elektrocheminio tyrimo metodus; pasirinkta poliarografija, kuri leistø kiekybiðkai nustatyti peroksidinius junginius. Tada að ir pradėjau dirbti kà tik (1960 m. pavasarà) gautu èekiðku poliarografu LP 55 (jis buvo pagamintas Prahøje, *Laboratori Pristroje* gamykloje). Ðis prietaisas maþai skyrėsi nuo pirmojo (Shikata ir Heyrovsky) poliarografo, poliarograma buvo uþraðoma ant besisukanėio bûgno

užvyniotame fotopopieriuje, kurą po to reikėjo ryškinti. Po metų gavome modernesnā poliarografā LP-60, kuriame poliarograma fiksuojama elektroniniu savirašėiu ant paprasto popieriaus.

Pirmāsias poliarogramas – deguonies ir vandenilio peroksido redukcijos kreives užrašėiu 1960 m. liepos 1 d. Tā paėiō metō rudenā pradėti tirti peroksokarbonatō tirpalai, kiek vėliau – peroksofosfatai. Poliarografijos metodikos, matavimō technikos mokiausi tik iō literatūros, tiesiogiai susipažinti negalėjau, nes Lietuvoje poliarografijos niekas netaikė. Jau kiek anksėiau buvau nusipirkęs 1959 m. Maskvoje iōleistā trijō autoriō (T. Kriukovos, S. Siniakovos ir T. Arefjevos) parašytā knygā „Poliarografiėskij analiz“; tai stambaus formato beveik 800 puslapīō veikalas, kuriame pateikiama daugybė mokslinės ir taikomosios (analizinės) informacijos. Beje, su Tatjana Kriukova, padariusia keletā garsīō darbō apie poliarografinius maksimumus, kiek vėliau susitikau Maskvoje – ji labai draugiškai pakomentavo neāprastas peroksofosfatō poliarogramas ir paskatino jas publikuoti.

Pradedant poliarografijos darbus atsirasdavo ūiokiō tokīō problemō. Viena buvo susijusi su stikliniu kapiliaru, iō kurio laūais iōtekantis gyvsidabris ir yra pagrindinis darbo ārankis – laūō elektrodas. Kapiliaras – labai plonas stiklinis vamzdelis (vidinis skersmuo – apie 0,1 mm) turi būti pakankamai taisyklingos formos, nuo jo parametrō priklauso gyvsidabrio laūėjimo greitis ir matuojama srovė. Teoriškai tiksliai aprašomi matavimō duomenys gaunami tik tam tikromis laūō formavimosi sūlygomis, o jei laūui augant atsiranda gyvsidabrio sūkuriai, dēl tirpalo maiđymo elektros srovė gali padidėti – atsiranda srovės maksimumai, iōkraipantys poliarogramas. Mūsō poliarografo komplekte buvo tik du fabriko gamybos storsieniai kapiliarai, primenantys stiklines lazdeles. Kapiliarā darbo metu reikia atidėiai prižiūrėti, nes jis lengvai ušsikemđa patekus druskō tirpalō, o iōvalyti jo praktiškai neāmanoma. Turint patyrimo tai nesudaro ypatingō problemō, bet iō pradėiō teko pavargti ieđkant tinkamō kapiliarō, nes stiklapūėiō iōtempti stikliniai vamzdeliai nelabai tiko poliarografijai. Vėliau sudariau pakankamas gerō kapiliarō atsargas atsivejęs jō iō Prahos.

Kita metodinė problema buvo deguonies paūalini-mas iō tirpalō. Iōtėrpas oro deguonis redukuojasi ant gyvsidabrio jau āprasto potencialō intervalo pradėioje, ir ta deguonies srovė trukdo matuoti kitō medžiagō redukcijos sroves. Beje, Instituto elektrochemikai tais laikais nesirūpino deguonies ātaka savo tyrimams; jō labiau centruotuose tirpaluose tai gal ir buvo maūiau svarbu, bet poliarografijoje deguonies efektai buvo labai reikšmingi.

Geriausias būdas deguoniui paūalinti iō tirpalo – sudaryti kitō dujō atmosferā, leidžiant jō srovā ar burbuliukus pro tirpalā. Tais metais Institute nepavyko gauti suslėgto azoto ar inertiniō dujō, todėl iō pradėiō ađ iōbandėiau seniai ēėkō naudotā cheminā

deguonies suriđimo būdā pridėjus ā tirpalā sulfito, Na_2SO_3 , – jis lengvai oksiduojasi deguonimi. Taėiau tas metodas pasirodė ne itin efektyvus, be to, sulfitas gali reaguoti su tiriamomis medžiagomis. Tada pasidariau elektrocheminā vandenilio generatoriō – nedidelā elektrolizerā ant katodo iōsiskiriantā vandenilā leidau pro savo tiriamā tirpalā poliarografiniame indelyje. Nors vandenilis ir nėra visai inertiūkas, daugeliu atvejō jis nereaguoja ir man visai gerai tiko. Neužilgo pavyko gauti suslėgto balione azoto, ir deguonies problema sprendėsi lengviau. Pastaraisiais metais tam buvo naudojamos jau tikrai inertinės helio ar argono dujos. Beje, poliarografija leidžia lengvai kontroliuoti deguonies buvimā tirpale ir pasirinkti optimalō jo paūalinimo reūimā. Dujō tirpimo pusiausvyros nusistoja greitai: norint praktiškai visiūkai paūalinti deguonā, pakanka 2–3 minutes intensyviai burbuliuoti pro tirpalā kitas dujas. Be abejo, inertinė atmosfera taip pat greitai gali ir iōnykti, jei aparatūros konstrukcija nebus pakankamai hermetiūka ir neapsaugos nuo oro.

PEROKSIDINIŲ JUNGINIŲ POLIAROGRAFIJA

1960–1964 m. poliarografija buvo panaudota peroksidiniams junginiams tirti; dauguma tō darbō pateko ā mano kandidatiniū disertacijā „Peroksokarbonatō ir peroksofosfatō savybiō vandens tirpaluose tyrimas“ (1963). Peroksokarbonatō poliarografinis tyrimas buvo gana egzotiūkas. Kadangi paaiūkėjo, kad die junginiai labai greitai hidrolizuojasi ir ilgesnā laikā jō tirpalai iōsilaiko tik ėmose temperatūrose, poliarografinius bandymus teko atlikti ir ėemiau nulio, –10 ir –15°C tirpaluose. Neūinau, ar dar kas nors matavo poliarogramas tokiomis sūlygomis – literatūroje neaptikau tokīō duomenō (specialiai jō neieūkojau). Laimėi, laboratorijoje buvo vokiūkas Websterio termostatas-kriostatas, tik reikėjo pasidaryti termostatuojamā poliarografinā indelā ir parūpinti ūaldymo agento. Kaip ūaldymo agentā panaudojau skystā azotā, nors jā naudoti buvo kebliau, negu „ūiltesnā“ kietā CO_2 , bet oro skystinimo maūina buvo prieinamesnė.

Pasirodė, kad dēl peroksokarbonato atsiranda poliarografinė redukcijos banga potencialō intervalo pradėioje, priėd vandenilio peroksido, kuris tuose tirpaluose greit atsiranda dēl peroksokarbonato hidrolizės, bangā. Periodiūkai užrašant poliarografines kreives buvo nustatyta peroksokarbonato hidrolizės kinetika KCl , K_2CO_3 ir KOH tirpaluose –15–0°C temperatūroje. Tō bandymō ėmose temperatūrose paruođimas ušimdavo daug laiko ir neretai tekdavo iōbūti laboratorijoje iki vidurnakėio.

Peroksofosfatus buvo galima tyrinėti be sudėtingō manipuliacijō, kambario temperatūroje, nes tie junginiai yra pakankamai patvarūs. Taėiau peroksodifosfato, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$, redukcijos poliarogramos, prasidedanėios paėioje potencialō intervalo pradėioje, buvo neāprastos formos – pasiekus ribinā srovā tolesniuose

potencialuose ji ne likdavo pastovi, kaip aprašta, bet mažėjo, kartais net iki nulio. Panašūs srovės minimumai buvo jau anksčiau rasti redukuojant peroksulfatą ir kai kuriuos kitus anijonus ir buvo A. Frumkino paaiškinti dvigubo elektrinio sluoksnio ataka elektrocheminiam procesui: trumpai tariant, neigiamai įkrautas elektrodas atstumia anijonus ir tas efektas didėja didėjant anijono krūviui (peroksodifosfato jono krūvis yra -4).

Apie peroksofosfato redukciją ant Hg lašų elektrodo skaičiau pranešimą antroje poliarografijos konferencijoje Kazanėje 1962 m. Tas darbas sukėlė didžiulį susidomėjimą, jį pagyrė A. Frumkino aspirantas Olegas Petrij, tada bebaigiantis kandidatiniame disertacijoje apie persulfato redukcijos mechanizmą. Dabar O. Petrij – vienas įvyčiausių Rusijos elektrochemikų, su juo esame geri bičiuliai iki šiol, ypač daug bendravome konferencijose ir kitomis progomis naujaisiais laikais – po 1990 m.

Dauguma peroksidinių junginių poliarografinių tyrimų rezultatų buvo paskelbta Lietuvoje [1.1.1–1.1.3] ir liko nelabai prieinami, bet jie nėra visai užmiršti: štai ir 2005 m. jie buvo cituoti ir panaudoti viename *Journal of the Applied Electrochemistry* straipsnyje.

Poliarografija dar buvo panaudota perokso-molibdatams tyrinėti [1.1.4]; buvau numatęs tirti perokso-nitritus, tačiau mūsų laboratorija 1964 m. pakeitė darbų tematiką – perėjo prie cheminio metalo nusodinimo ir peroksidiniai junginiai nebetirti. Tik Rima Tarozaitė po kelių metų pasitelkė poliarografiją tyrinėjama hipofosfito oksidaciją deguonimi: ji parodė, kad susidaręs peroksofosfitas skiriasi nuo peroksofosfato [1.1.5].

POLIAROGRAFIJOS INSTITUTE PRAHOJE

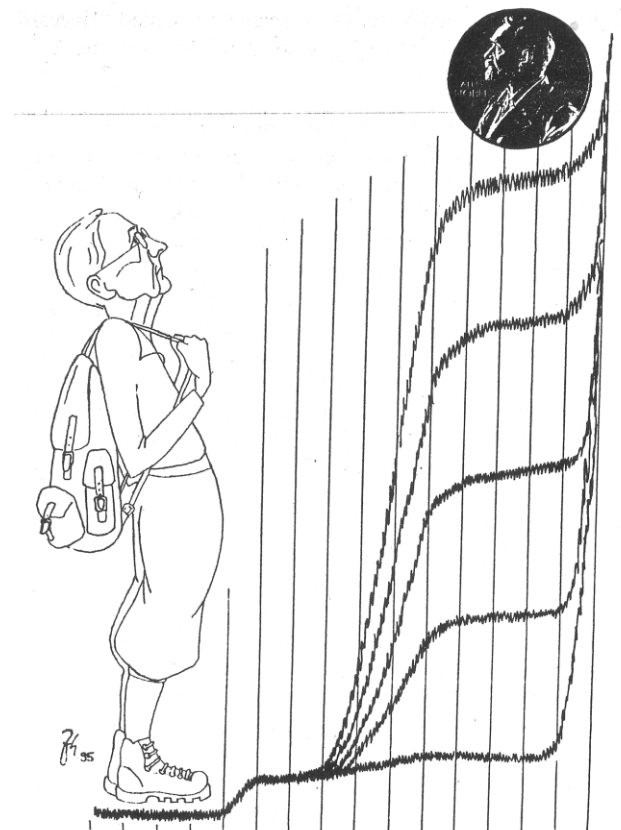
1965 m. rugsėjį trims mėnesiams išvažiavau stažuotis į Čekoslovakiją. Paraišką stažuotei Institutas siuntė į Maskvą berods 1964 m. pabaigoje, paskui viską tvarkė SSSR MA centrinio aparato užsienio skyrius. Leidimą išvykti į užsieną turėjo duoti ir Lietuvos valdžios struktūros. A. Prokopėikas man pasakojo (iš J. Matulio žodžių), kaip Lietuvos komunistų partijos Centro komiteto speciali komisija svarstė klausimą dėl mano važiavimo. A. Sniečkus suabejojęs mano tinkamumu – buopės vaikas, o dar brolis Amerikoje; tačiau J. Matulis tvirtai rekomendavo mane, o dėl brolio pasamprotavo, kas galėtų atsitikti: sakykim, jis atvažiuos į Prahą ir broliui susitiks – kas iš to (matyt, norėjo priminti, kad iš Čekoslovakijos ar į JAV negalėsiu pabėgti taip pat, kaip ir iš Lietuvos)? Svarstymas baigėsi sėkmingai. Pasirodo, dėl tokio „svarbaus asmens“ (buvau jaunesnysis mokslinis bendradarbis) aukščiausio pareigūnai turėjo diskutuoti!

Poliarografijos institute patekau pas palyginus jauną mokslininką Robertą Kalvodą. Nors aš buvau pagedavęs tirti mums tuo metu aktualius metalo kompleksus, jis nurodė tyrinėti organinių junginių ataką

Hg lašų elektrodo talpai, taikant oscilografinę poliarografiją su stačiakampės formos kintama srove. Griežtai taikant terminus, tas metodas neturėjo vadinintis poliarografija, nes buvo matuojama diferencinė elektrodo talpa, jos priklausomybė nuo potencialo, o ne srovės stipris; tačiau J. Heyrovsky'io mokykla pagrindiniu poliarografijos požymiu laikė gyvsidabrio lašų elektrodą ir su juo atliekamus įvairius elektrocheminius matavimus priskirdavo poliarografijai.

Aš išnagrinėjau dešimties paviršiaus aktyvumo medžiagų poveiką elektrodo talpai ir nustačiau kai kuriuos tų medžiagų adsorbcijos ant Hg parametrus, juos lyginome su gautaisiais tradiciniu talpos matavimo metodu naudojant kintamos srovės tiltelį. Parengėme straipsnį, kuris buvo paskelbtas pagrindiniame Čekoslovakijos chemijos žurnale *Collection* [2.1]. Tas darbas pravertė man vėliau Institute nustatant metalo paviršio dvigubo elektrinio sluoksnio talpos matavimo metodu.

Pagrindinė Poliarografijos instituto dalis buvo šikūrusi nedideliame dviejų aukštų pastate *Vlašska (Itališkoji)* gatvelėje sename Prahos rajone *Mala strana*, netoli *Hrado* (Prahos pilies kalno su karalių rūmais ir kitais istoriniais pastatais). Gyvenau toliau nuo centro esančiame gražių gyvenamųjų namų rajone *Dejvice*, instituto išnuomotuose 2 kambariuose, rytais tramvajumi atvažiudavau prie Hrado ir per eidavau jo kalvą pro patį dv. Vito katedrą. Instituto pastatas buvo menkai tepritaikytas cheminėms laboratorijoms, aš dirbau kambaryje, kuris buvo per-



1 pav. Jaroslav Heyrovsky ir poliarografinės bangos

einamas ir be traukos spintos. Institute tiesioginio poliarografijos darbø buvo nedaug, vyravo kitokie elektrochemijos tyrimai. Atrodë, kad poliarografijos aukso amþius jau praëityje. Klasikinës (nuolatinës srovës) poliarografijos pagrindai, tiek teoriniai, tiek eksperimentiniai, buvo jau sukurti ir iðplëtoti (ëia didþiausius darbus padarë êekai – J. Heyrovsky ir jo kolegos bei mokiniai: D. Ilkoviëius, iðvedæs dabar jo vardu vadinamà ribinës srovës lygtà R. Brdiëka, J. Koutecky, P. Zumanas ir kt.), o praktiniu poliarografijos taikymu ávairiø objektø analizei êekai maþiau domëjosi. Nauji poliarografijos variantai, pvz., kintamosios srovës poliarografija (D. Barkeris, Anglija), sulaukusi nemaþos komercinës sëkmës dël geresnës skiriamosios gebos, buvo kuriami kitur; pasukiniai J. Heyrovsky'io darbai toje kryptyje (oscilografinës poliarografijos kûrimas) nebuvo itin sëkmingi ir netrukus uþgeso.

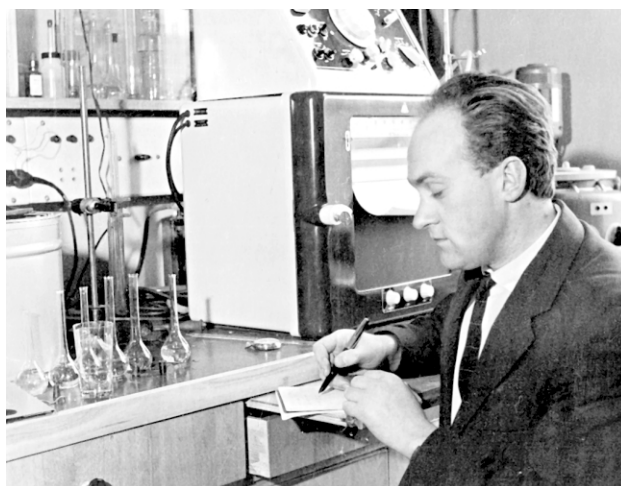
Institute kabëjo J. Heyrovsky'io mëgiamas mokslininko devizas *WORK FINISH PUBLISH*, sukurtas M. Faraday'aus ir atsiveptas ið Anglijos, kur J. Heyrovsky jaunystėje kelerius metus dirbo. Pats J. Heyrovsky tik retkarëiais ateidavo á institutà, paprastai tik á seminarus. Neteko girdëti jà vieðai kalbant. Að buvau jam pristatytas, bet mûsø pokalbis apsiribojo keliomis mandagumo frazëmis, artimiau bendrauti neteko. Tada jam buvo 75 metai, jis neatrodë stiprus (jis mirë po pusantro metø).

Praha paliko puikiø áspûdþiø: darbas garsiam mokslø centre, suteikæs naujos mokslinës patirties ir pasitikëjimo savimi, ypatingas to miesto þavesys. Gyvenimas ten buvo laisvesnis, daugiau Vakarø dvasios ir informacijos; ne taip toli buvo ir 68-ieji metai.

Vëliau su êekø mokslininkais ilgai beveik neteko bendrauti. Á Prahà vël nuvaþiavau jau naujaisiais laikais – 1990 m. buvau ISE kongrese, o 2000 m. – J. Heyrovsky'io simpoziume. Poliarografijos instituto jau nebebuvo – jis ásiliejo á Fizikinës chemijos institutà, pavadintà J. Heyrovsky'io vardu ir ásikûrusà Prahos pakrautyje dideliame ðiuolaikiniame pastate. Tada vël sutikau R. Kalvodà (jis gana ilgai buvo J. Heyrovsky'io Fizikinës chemijos instituto direktoriumi), J. Heyrovsky'io sûnø Michaelà, Petrà Zumanà – ilgai buvusà bene didþiausiu organiniø junginiø poliarografijos autoritetu, po Prahos pavasario emigravusà ið komunistinës Èekoslovakijos ir daug metø profesoriavusà JAV (su ðiuo labai mielu ir viskuo besidominëiu þmogumi pastaraisiais metais teko bendrauti ir ávairiose kitose konferencijose).

TOLESNI POLIAROGRAFIJOS DARBAI INSTITUTE

Nuo 1965 m. A. Prokopëiko vadovaujamas padalinys pradëjo vadintis *Metalocheminio dangø sektoriumi*, ir mes pradëjome tyrinëti cheminà metalø nusodinimà. Að su Grigorijumi Rozovskiu ëmiausi cheminio variavimo – vario jonø (kompleksø) redukcijos formal-



2 pav. A. Vaškelis prie poliarografo LP-60. 1963 m.

dehidu. Poliarografijà tada naudojome tiriamø sistemø komponentams, pirmiausia Cu(II) ir formaldehidui analizuoti – buvo rastos sàlygos ðioms medþiagoms kartu nustatyti pagal jø redukcijos bangas [1.3.1]. Ta metodika buvo panaudota nagrinëjant vario nusodinimo kinetikà [1.5.2] ir variavimo tirpalø stabilumà (vario jonø redukcijà tirpalo tûryje) [1.5.4]. Be to, standartiniu poliarografiniu metodu analizavome varà ir nikelà chemiškai nusodintose Cu-Ni dangose [1.5.3].

Poliarografija graþiai pasitarnavo tyrinëjant formaldehido reakcijas ant vario – aiðkinantis kontraversinà katalizinio formaldehido skilimo ant metalø klausimà; bûtent poliarografiniu deguonies koncentracijos matavimu uþdaroje celėje (tai buvo tikras *experimentum crucis*, lemiamas bandymas) mums pavyko árodyti, kad anksëiau stebëtas formaldehido „skilimas“ ant vario ið tiesø yra oksidacija oro deguonimi [1.2.1]. Ðis faktas buvo svarbus aiðkinantis redukcijos formaldehidu mechanizmà. Po to ta katalizinë reakcija buvo iðtyrinëta detaliau [1.2.2].

Tuo pat metu mes šiek tiek talkinome Vilniaus farmacininkams – buvo sukurti poliarografiniai penkiø rentgenokontaktiniø preparatø analizës metodai [1.4.1, 1.4.2]; tos medþiagos – organiniai jodo junginiai davë graþias katodines bangas.

Kiek vëliau buvo iðnagrinëta dar vieno farmacinio preparato – unitiolo poliarografinë elgsena. Tas organinis sieros junginys, vartojamas antidotu, mus domino kaip efektyvus cheminio sidabravimo tirpalø stabilizatorius. Jis nustatomas pagal anodinà bangà poliarografinio potencialø intervalo pradþioje, kuri ið tiesø atitinka anodinà gyvsidabrio tirpimà susidarant kompleksui su unitiolu [1.4.3].

Gerokai vëliau grãpome prie formaldehido poliarografijos. Aiðkindamasis formaldehido átakà vario kompleksams E. Norkus aptiko anodines srovës, kurias po atidesnio tyrimo identifikavome kaip anksëiau neþinomà anodinà formaldehido bangà [1.3.2]. Atrasta anodinë formaldehido oksidacija ant Hg bu-

vo panaudota CH_2O analizei [1.3.3], o vėliau atvedė prie naujos formaldehido reakcijos: pasirodė, kad tartratas, mašinantis anodinę CH_2O bangą, suriūda formaldehidą į naują junginį, kuris buvo apytiksliai identifiкуotas kaip ciklinis acetolio tipo junginys [1.3.5–1.3.7]. Dė tyrimai bei CH_2O deprotonizacijos konstantų skaičiavimas iš poliarografinių duomenų [1.3.4] leido gerokai patikslinti formaldehido būseną darminiuose tirpaluose, tarp jų – ir cheminio variavimo sistemose.

Paskutiną poliarografinių tyrimų dešimtmetį **šis metodas** buvo pritaikytas naujo tipo cheminio sidabravimo tirpalams analizuoti (kartu nustatomi Ag(I), reduktorius Co(II) ir jo oksidacijos produktas Co(III)) [1.5.6] bei surastas būdas difuziniams potencialams stipriai darminiuose tirpaluose nustatyti (tai svarbu tiksliesiems poliarografiniams matavimams) [1.5.5].

POLIAROGRAFINIAI METALŲ KOMPLEKSŲ TYRIMAI

Plačiausiai poliarografija Chemijos institute buvo panaudota metalų jonų kompleksų pusiausvyroms tirpaluose apibūdinti. Tam tikromis sąlygomis poliarografija yra tikrai patogus ir efektyvus kompleksų tyrimo metodas: 1) kai elektrocheminės redukcijos procesas yra grąžtamas ir tirpale yra ligando perteklius, iš poliarografinės bangos postūmiu kompleksų tirpale galima iš karto pagal Nernsto lygtį apskaičiuoti laisvą metalo jonų koncentraciją, apibūdinančią metalo „užkompleksinimą“ (dėl mažos tos koncentracijos verėsi dažnai vartoja jos neigiamą logaritmą pMe, pH analogą); 2) iš pMe priklausomybės nuo ligando ir metalo jonų koncentracijų galima labiau ar mažiau patikimai nustatyti kompleksinių junginių sudėtį.

Tik dalis metalų kompleksų redukuojasi grąžtamai ir tai gerokai apribotą poliarografijos taikymą. Bet nedidelio negrąžtamumo – kvazigrąžtamiesiems procesams yra sukurta metodų apskaičiuoti iš eksperimentinių poliarogramų grąžtamojo proceso parametrus. Tokia H. Matsuda ir Y. Ayabe 1959 m. pasiūlyta modelė mes plačiai naudojome tirdami vario kompleksus.

Metalų kompleksai buvo pradėti tirti 1967 m. Tada kartu su J. Matuliu ir L. Valentėliu buvo nagrinėtas Instituto elektrochemikams aktualus Cu(II) ir Cu(I) kompleksų su rūgščių galvaninio variavimo elektrolitų priedais susidarymas. Buvo išnagrinėta didelė grupė avairių organinių junginių (kurios sudėtyje daugiausia sieros), paprastai apsiribojus kokybiniu ar pusiau kiekybiniu priedo efektu apibūdinimu [3.1–3.4]. Kiek vėliau, 1972–1973 m., irgi talkinta elektrochemikams: su A. Steponavičiaus grupe nagrinėti vario kompleksai su aminoalkoliais ir salicilatu [3.5, 3.6, 3.11], su J. Matulio ir A. Molėadskio grupe nustatyta Cu(II) tirpalų su etilendiaminu ir amoniaku sudėtis [3.8–3.10], o su J. Matuliu ir A. Karpavičiumi

mi gana sėkmingai tyrinėti visai negrąžtamai besiredukuojanėis bei sunkiau poliarografiniu metodu tiriamų nikelio jonų kompleksų su citratu ir amoniaku formavimasis [3.7].

Tuo metu A. Steponavičiaus ir A. Survilos grupė atliko dar keletą poliarografinių Cu(II) kompleksų su aminais [3/12–3.14] ir EDTA (trilonas B) [3.15, 3.18] tyrimų, panaudotų nagrinėjant elektrocheminį vario nusodinimą iš kompleksinių elektrolitų.

Sistemiškesni ir nuoseklesni vario kompleksų poliarografiniai tyrimai pradėti 1980 m. Tada su 1978 m. Chemijos fakultetą baigusiu Eugenijumi Norkumi numatėme išnagrinėti vario kompleksų, naudojamų darminiuose cheminio variavimo tirpaluose, sudėtį ir patvarumą. Mums buvo ypač svarbu žinoti kompleksų parametrus stipriai darminiuose tirpaluose (pH 12–14), apie kuriuos literatūroje buvo mažai duomenų ir kur nelabai tiko paplitę eksperimentiniai kompleksų tyrimo metodai, pvz., pH-metrija. Tomis sąlygomis poliarografija pasirodė esanti labai patogi ir efektyvi, o esant reikalui dar pasitelkus spektrofotometriją buvo galima gana patikimai identifikuoti kompleksinius junginius.

Ištyrtų vario kompleksų sąrašas gana ilgas. Nagrinėtas populiariausias cheminio variavimo tirpalų ligandas EDTA [3.16, 3.17, 3.19, 3.20, 3.22, 3.24, 3.26, 3.30] bei kiti poliaminopolikarboksilatai: NTA [3.20, 3.25], DTPA [3.20, 3.22, 3.29], CDTA, HEDTA, TTHA ir EGTA [3.35, 3.38], L(+) ir DL(±)-tartratai [3.33], kvadrolis [3.28], glicerolis ir sacharozė [3.21, 3.23, 3.27], kiti polihidroksiliai junginiai: manitolis [3.43], sorbitolis [3.44], ksilitolis [3.52]. Kartu su JAV chemikais E. Norkaus grupe tyrė naują potencialių ligandų cheminio variavimo tirpalams junginių klasę – piridindikarboksilatus [3.41, 3.42, 3.50, 3.54]; panaudojus tos klasės ligandus buvo gautos vario dangos su nepaprastai išvystytu paviršiumi. Iš poliarografijos duomenų buvo apskaičiuoti vario kompleksų difuzijos koeficientai, apibendrinti publikacijose [3.34, 3.37].

Būdingas ištyrtų vario kompleksų stipriai darminiuose tirpaluose bruožas yra tai, kad dauguma atvejų dalia pagrindinio ligando į kompleksą ištraukia vienas ar daugiau OH^- jonų ir kompleksų patvarumas padidėja. Atrodo, kad tokie mišrūs vario kompleksai lengviau redukuojasi autokatalizinio (cheminio) vario nusėdimo metu.

Aiškintasi, ar į vario kompleksus gali ištraukti formaldehidus. Tokių mišrių kompleksų susidarymas yra aprašytas ir jis svarbus vario jonų redukcijos mechanizmui suprasti. Mūsų atlikti bandymai aiškiai parodė, kad tie kompleksai nesusidaro, bent jau apėiuopiami jų kiekiai [3.32]. Beje, buvo aptiktas [3.31] sudėtingų daugiabrandolių kompleksų susidarymas iš Cu-EDTA ir ferocianido, dedamo į variavimo tirpalus, dangų savybėms gerinti.

Per paskutiną dešimtmetį kai kompleksų tyrimams vadovavo E. Norkus, tie darbai buvo išplėtoti už cheminio variavimo ribų. Kartu su Suomijos mokslinin-



3 pav. Grupė buvusio Chemijos instituto poliarografininkø. Sėdi (ið kairės á dešinę): J. Vaičiūnienė, A. Vaškėlis, G. Grincienė; stovi: O. Gylienė, R. Tarozaitė, E. Norkus, J. Jaėiauskienė, I. Stalnionienė. 2005 m. lapkritis

kais nagrinėtas vario kompleksø su celiuliozės pulpos komponentais susidarymas [3.45, 3.53], galintis būti aktualus celiuliozės perdirbimo pramonei. Atliktas nemažas ciklas darbø apie vario, ðvino ir kadmio kompleksus su makromolekuliais angliavandeniais – dekstrinu [3.46] ir ciklodekstrinu [3.39, 3.40, 3.47–3.49, 3.51]. Tyrinėti ir minėtø piridino karboksilatø kompleksai su kitais sunkiaisiais metalais.

AR GYVSIDABRIS LABAI PAVOJINGAS?

Seniai þinomas gyvsidabrio junginiø nuodingumas. Vienu stipriausio nuodø laikomas *sublimatas* – gyvsidabrio(II) chloridas, $HgCl_2$. Nuo viduramþio gyvsidabrio, kaip ir arseno, junginiai populiarūs ir kaip vaisiai, ir kaip nuodai. Manoma, kad gyvsidabrio preparatai buvo nuvodytas Rusijos caras Ivanas Ðiaurussis ir jo motina.

Gyvsidabrio junginiai paþeidþia daugelá organizmo sistemø, lėtinio apsinuodijimo atveju ryðkūs centrinės nervø sistemos sutrikimai. Yra þinomas „skrybėlininkø sindromas“ – drebanėios rankos, sutrikusi atmintis, nuslinkę plaukai – priskiriamas gyvsidabriui, kurio druskos XIX a. buvo naudojamos skrybėliø fetro gamyboje.

Metalinis gyvsidabris ilgai nebuvo laikomas pavojingu. Kaip sunkus, judrus, pastebimai negaruojantis, gana inertiškas chemiškai, laidus elektrai skystis jis kelis ðimtmečius naudotas ávairiuose fizikos ir chemijos tyrimuose (dujø surinkimas, jø slėgio matavimas ir reguliavimas), elektriniams kontaktams ir t. t.

Prisiminkime buitinius termometrus ir barometrus, oro slėgis ir dabar dažnai matuojamas Hg stulpelio milimetrais.

Tik XX a. pradžioje pradėta rimėiau domėtis metalinio gyvsidabrio, tiksliau – jo garø toksikumu. Ðia problema ypae iðgarsino Vokietijos chemikas Alfredas Stockas (1876–1946) (jis yra dabar labai svarbios boro ir vandenilio junginiø klasės – boranø chemijos pradininkas), árodinėjas net maþiausio gyvsidabrio garø kiekiø kenksmingumà. Jis atkreipė dėmesà á daugelio fizikø ir chemikø, ilgai tyrusio gyvsidabrá sveikatos sutrikimus su simptomais, atsirandančiais apsinuodijus Hg. Būdingi pavyzdþiai – M. Faraday (1791–1867), J.

Berzelius (1779–1848), kuriems senatvėje atsirado nervø sistemos sutrikimø. Pýmaus Lietuvos fiziko Antano Ðvirono (1899–1954), tyrusio Hg Ðveicarijoje, liga irgi buvo siejama su Hg poveikiu.

Ėekijos poliarografininkai nelaikė metalinio gyvsidabrio kenksmingu, poliarografijos laboratorijose nebuvo traukos. Yra uþfiksuotas toks Heyrovsky'io pasakojimas, gal rodantis ir savità jo sąmojã kartais parėjus ið laboratorijos namo pietø, jam valgant á sriubos lėkõtæ ið plaukø krisdavę gyvsidabrio lašeliai...

Chemijos institute tik 1980 m. árengta speciali Poliarografijos laboratorija, pagal to meto reikalavimus pritaikyta dirbti su Hg. Iki tol dirbta paprastose laboratorijose. Nei tada, nei vėliau akivaizdþio neigiamø gyvsidabrio efektø nepastebėjome. Taėiau Hg pavojingumas dabar yra pakankamai tvirtai árodytas. Be abejo, ávairio þmoniø jautrumas gyvsidabriui yra nevienodas ir, matyt, gali smarkiai skirtis.

Judrus ir sunkus gyvsidabris lengvai iðtykõta, laðeliai iðlaksto, sulenda á plyðelius, todėl juos surinkti beveik neámanoma. Gyvsidabrio garø slėgis kambario temperatūroje yra maþas, taėiau jis virðija maþiausia leistinà Hg koncentracijà ilgalaikio buvimo patalpose ($0,03 \text{ mg/m}^3$) ir kelia lėtinio apsinuodijimo pavojø. Gyvsidabrio garai labai skverbūs – jø nesulaiko vanduo ir kiti skysėiai, jie pralenda pro kamðėius. Hg saugu laikyti tik uþplydytuose stikliniuose ar metaliniuose induose.

Nenorint rizikuoti, būtina vengti bent kiek ilgesnà laikà dirbti su atviru gyvsidabriu, taigi ir naudojantis Hg laðø elektrodu.

INSTITUTO DARBUOTOJŲ PUBLIKACIJOS POLIAROGRAFIJOS SRITYJE

1. Klasikinės poliarografijos taikymas ūairiems junginiams nustatyti

1.1 Peroksojunginių poliarografija

- 1.1.1 A. Vaškelis**, Poliarografinis peroksofosfatų nustatymas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **4** (1962) 41–52 (rus.).
- 1.1.2 A. Vaškelis, A. Prokopėikas**, Peroksokarbonatų savybių tirpale tyrimas. 2. Poliarografinis peroksokarbonatų tyrimas, *Lietuvos TSR MA darbai. B. ser.*, **2** (1963) 75–88 (rus.).
- 1.1.3 A. Prokopėikas, A. Vaškelis**, Elektrocheminės peroksokarbonatų savybės, *Peroksidinių junginių chemija*, Str. rink., Maskva (1963), 150–155 (rus.).
- 1.1.4 A. Vaškelis, J. Butkevičius**, Elektrocheminės peroksoolibdatų savybės, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **4** (1964) 29–40 (rus.).
- 1.1.5 A. Luneckas, R. Tarozaitė**, Peroksojunginių, susidarantį oksiduojant deguonimi natrio hipofosfitą vandens tirpaluose, savybės, *Purn. Neorg. Chim.* **15** (1970) 2918–2922 (rus.).

1.2 Deguonies poliarografinis nustatymas

- 1.2.1 G. Rozovskis, A. Vaškelis, A. Prokopėikas**, Apie katalizinę formaldehido dehidrogenizaciją ant vario, *Kinetika Kataliz.* **8** (1967) 925–927 (rus.).
- 1.2.2 A. Vaškelis, J. Kulšytė**, Katalizinė formaldehido oksidacija deguonimi ant vario darminiuose tirpaluose, *Lietuvos TSR MA darbai, B ser.*, **2** (1968) 3–10 (rus.).

1.3 Formaldehido poliarografija

- 1.3.1 A. Vaškelis**, Poliarografinis vario ir formaldehido nustatymas variavimo tirpaluose, *Purn. Analit. Chim.*, **22** (1967) 334–339 (rus.).
- 1.3.2 A. Vaškelis, E. Norkus**, Anodic oxidation of formaldehyde on a dropping Hg electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **318** (1991) 373–378.
- 1.3.3 E. Norkus, A. Vaškelis, R. Pauliukaitė**, Polarographic determination of formaldehyde according to the anodic oxidation wave in alkaline solutions, *Electroanalysis*, **11** (1999) 447–449.
- 1.3.4 E. Norkus, R. Pauliukaitė**, Polarographic determination of methanediol deprotonation constants in alkaline solutions of various ionic strengths, *J. Solution Chem.*, **30** (2001) 55–66.
- 1.3.5 E. Norkus, A. Vaškelis, E. Butkus, R. Pauliukaitė**, The interaction of (+)-tartrate with methanediol in alkaline solutions, *J. Chem. Res. (S)* **4** (1997) 126–127.
- 1.3.6 E. Norkus, R. Pauliukaitė, A. Vaškelis, G. Rozovskis**, Kinetische Untersuchung der Zusammenwirkung zwischen Methylenglykol und L(+)-Tartrat in alkalischen Lösungen. In: *Gesellschaft Deutscher Chemiker Monographie Bd. 14 "Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese. Von Grundlagen bis zur industriellen Anwendung"*. Eds. J. Russow, G. Sandstede and R. Staab, Frankfurt am Main (1999) 209–215.

- 1.3.7 E. Norkus, R. Pauliukaitė, A. Vaškelis**, Kinetics of interaction between methanediol and (+)-tartrate in alkaline solutions, *Polish J. Chem.*, **73** (1999) 1837–1844.

1.4 Organinių jodo ir sieros junginių poliarografija

- 1.4.1 A. Vaškelis, J. Gaulė, S. Ėiausovskis**, Poliarografinis sergozino nustatymas, *Farmacija*, **3** (1967) 44–45 (rus.).
- 1.4.2 A. Vaškelis, J. Gaulė, S. Ėiausovskis**, Poliarografinis rentgenokonstrastinių preparatų nustatymas, *Farmacija*, **6** (1968) 54–58 (rus.).
- 1.4.3 A. Vaškelis, O. Diemontaitė**, Apie poliarografinę unitiolo elgseną, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **6** (1975) 47–51 (rus.).

1.5 Kiti poliarografinės analizės darbai

- 1.5.1 A. Vaškelis**, Poliarografinis metodas cheminėje analizėje, *Mokslas ir technika*, **8** (1962) 3–5.
- 1.5.2 G. Rozovskis, A. Vaškelis, D. Kimtienė**, Apie kai kuriuos cheminio variavimo kinetikos bruožus, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **3** (1966) 3–8 (rus.).
- 1.5.3 G. Rozovskis, A. Vaškelis, D. Kimtienė**, Nikelio jonų įtaka cheminio variavimo procesui, *Zašėita Metal.*, **3** (1967) 210–214 (rus.).
- 1.5.4 A. Vaškelis**, Cheminio variavimo tirpalų stabilumas, *Zašėita Metal.*, **3** (1967) 472–476 (rus.).
- 1.5.5 E. Norkus, A. Vaškelis**, Measurement of liquid junction potentials in strongly alkaline solutions. *Electroanalysis*, **8** (1996) 171–172.
- 1.5.6 E. Norkus, A. Vaškelis, A. Jagminienė and P. Norkus**, Simultaneous polarographic determination of Co(II), Co(III) and Ag(I) in electroless silver plating solutions containing Co(II) as reducing agent, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **46** (2001) 285–289.

2. Oscilografinė poliarografija

- 2.1 R. Kalvoda, A. Vaškelis**, Oscillographic polarography with rectangular alternating current III. Measurement of double-layer differential capacity in presence of surface-active substances, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **32** (1967) 2206–2214.

3. Metalų kompleksų poliarografija

- 3.1 L. Valentėlis, A. Vaškelis, J. Matulis**, Kai kurių sieros turinčių priedų kompleksų su vario jonais susidarymas praskiestame sulfatiname variavimo elektrolite, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **2** (1968) 37–42 (rus.).
- 3.2 A. Vaškelis, J. Matulis, L. Valentėlis**, Apie tiourėjos darinio kompleksų su vario jonais susidarymą sulfatiname variavimo elektrolite, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **3** (1968) 75–80 (rus.).
- 3.3 A. Vaškelis, L. Valentėlis, J. Matulis**, Kai kurių organinių blizgodarių sąveika su vario jonais praskiestuose sulfatinuose variavimo elektrolituose, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **1** (1969) 65–69 (rus.).
- 3.4 L. Valentėlis, A. Vaškelis, J. Matulis**, Cu kompleksų su kai kuriais organiniais priedais susidarymas sulfatiname variavimo elektrolite ir tų priedų įtaka Cu dangos

- savybėms, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **4** (1971) 55–64 (rus.).
- 3.5 V. Karpavičienė, A. Vaškėlis, A. Steponavičius**, Cu(II) kompleksø su kai kuriais aminoalkoholiais susidarymo poliarografinis tyrimas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **1** (1973) 131–136 (rus.).
- 3.6 A. Vaškėlis, G. Klimantavičiūtė, A. Steponavičius**, Salicilatinio Cu(II) tirpalø poliarografinis tyrimas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **6** (1973) 55–61 (rus.).
- 3.7 A. Karpavičius, A. Vaškėlis, J. Matulis**, Citrato ir amonio jonø átaka poliarografiniai Ni(II) redukcijai. *Tyrimai metalø elektronusodinimo srityje, XII resp. Lietuvos elektrochemikø konf. medžiaga*, Vilnius (1973) 1 t., 130–135 (rus.).
- 3.8 A. Vaškėlis, H. Griškevičienė, A. Molėadskis, J. Matulis**, Apie kompleksinio jonø sudėta Cu(II) tirpaluose su etilendiaminu ir amoniaku. 1. Galima kompleksø sudėtis elektrolituose, *Tyrimai metalø elektronusodinimo srityje, XIII resp. Lietuvos elektrochemikø konf. medžiaga*, Vilnius (1974) 15–17 (rus.).
- 3.9 H. Griškevičienė, A. Vaškėlis, A. Molėadskis, J. Matulis**, Apie kompleksinio jonø sudėta Cu(II) tirpaluose su etilendiaminu ir amoniaku. 2. Poliarografinis sistemos Cu(II)-En-NH₃ tyrimas, *Tyrimai metalø elektronusodinimo srityje, XIII resp. Lietuvos elektrochemikø konf. medžiaga*, Vilnius (1974) 18–23 (rus.).
- 3.10 J. Matulis, H. Griškevičienė, A. Vaškėlis, A. Molėadskis**, Katodiniai procesai etilendiamininiuose CuCl₂ elektrolituose, *Tyrimai metalø elektronusodinimo srityje, XIII resp. Lietuvos elektrochemikø konf. medžiaga*, Vilnius (1974) 24–28 (rus.).
- 3.11 A. Vaškėlis, G. Klimantavičiūtė, A. Steponavičius**, Apie Cu(II) kompleksø su trietanolaminu susidarymà, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **3** (1975) 91–95 (rus.).
- 3.12 A. Juozėnas, R. Ėinkūnaitė, A. Survila, A., Steponavičius**, Cu(II) kompleksø su monoetanolaminu susidarymo pokiarografinis tyrimas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **1** (1976) 45–52 (rus.).
- 3.13 A. Survilienė, A. Steponavičius, A. Survila**, Cu(II) kompleksø su dietanolaminu susidarymo pokiarografinis tyrimas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **4** (1977) 11–16 (rus.).
- 3.14 A. Juozėnas, A., Steponavičius**, Cu(II) kompleksø su trietanolaminu susidarymo pokiarografinis tyrimas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **4** (1977) 17–22 (rus.).
- 3.15 S. Lichušina, A. Steponavičius**, Cu(II) kompleksø su EDTA susidarymas ðarminiuose tirpaluose, *Tyrimai metalø nusodinimo srityje, XVII resp. Lietuvos elektrochemikø konf. medžiaga*, Vilnius (1979) 33–38 (rus.).
- 3.16 E. Norkus, A. Vaškėlis**, Kompleksø susidarymas sistemoje Cu(II)-EDTA-OH⁻. 1. pH = 8–13, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **6** (1983) 36–42 (rus.).
- 3.17 A. Vaškėlis, E. Norkus**, Cu(II) kompleksø susidarymas ðarminėje terpėje, esant formaldehido, *Tyrimai metalø nusodinimo srityje, XIX resp. Lietuvos elektrochemikø konf. medžiaga*, Vilnius (1983) 262–266 (rus.).
- 3.18 S. Lichušina, A. Steponavičius**, Vario iðskyrimo ið ðarminio trilonatinio Cu(II) tirpalø poliarografinis tyrimas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **2** (1984) 17–27 (rus.).
- 3.19 E. Norkus, A. Vaškėlis**, Kompleksø susidarymas sistemoje Cu(II)-EDTA-OH⁻. 2. pH > 13, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **5** (1984) 47–56 (rus.).
- 3.20 E. Norkus, A. Vaškėlis**, Cu(II) upkompleksinimo silpnai šarminiuose NTA, EDTA ir DTPA tirpaluose tyrimas, *Tyrimai metalø nusodinimo srityje, Str. rink.*, Vilnius (1986) 150–155 (rus.).
- 3.21 E. Norkus, A. Vaškėlis, J. Reklaitis**, Vario(II) kompleksø su glicerinu susidarymas ðarminėje terpėje, *Purn. Neorg. Chim.*, **31** (1986) 2318–2321 (rus.).
- 3.22 E. Norkus, A. Vaškėlis**, Cu(II) kompleksø su EDTA ir DTPA susidarymo ðarminiuose tirpaluose 50–70°C temperatūroje poliarografinis tyrimas, *Purn. Neorg. Chim.*, **32** (1987) 230–232 (rus.).
- 3.23 E. Norkus, A. Vaškėlis, J. Reklaitis**, Vario(II) kompleksø su sacharoze susidarymas ðarminėje terpėje, *Koord. Chim.*, **14** (1988) 325–327 (rus.).
- 3.24 A. Vaškėlis, E. Norkus**, Cheminio variavimo tirpalø sudėties átaka Cu(II) jonø upkompleksinimui, *Tyrimai metalø nusodinimo srityje, Str. rink.*, Vilnius (1988) 111–116 (rus.).
- 3.25 E. Norkus, A. Vaškėlis**, Determination of tetrahydroxycuprate and copper(II)-NTA complex stability constants by polarographic and spectrophotometric methods, *Polyhedron*, **13** (1994) 3041–3044.
- 3.26 A. Vaškėlis, E. Norkus**, Einfluß von Zusätzen auf die Reduktion der Cu(II)-EDTA-Komplexen in stromlosen Kupferbädern. Polarographische Untersuchungen auf der Quecksilbertropfen-Elektrode, *Galvanotechnik*, **86** (1995) 387–390.
- 3.27 E. Norkus, A. Vaškėlis, R. Vaitkus, J. Reklaitis**, On Cu(II) complex formation with saccharose and glycerol in alkaline solutions, *J. Inorg. Biochem.*, **60** (1995) 299–302.
- 3.28 E. Norkus, A. Vaškėlis, I. Pakaitė, J. Reklaitis**, Polarographic investigation of Cu(II) complexes with N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylenediamine, *Talanta*, **42** (1995) 1701–1705.
- 3.29 E. Norkus, A. Vaškėlis**, On the formation of Cu(II) complexes with DTPA in alkaline solutions, *Chemija*, **4** (1995) 19–22.
- 3.30 E. Norkus, A. Vaškėlis, I. Pakaitė**, Influence of ionic strength and OH ion concentration on the Cu(II) complex formation with EDTA in alkaline solutions, *Talanta*, **43** (1996) 465–470.
- 3.31 E. Norkus, A. Vaškėlis, R. Pauliukaitė**, The interaction of Fe(CN)₆⁴⁻ ions with the copper(II)-EDTA complex in alkaline solutions, *Transition Met. Chem.*, **21** (1996) 385–389.
- 3.32 A. Vaškėlis, E. Norkus, I. Pakaitė**, Beteiligung von Formaldehyde an der Bildung von Mischkomplexverbindungen in Elektrolyten zur stromlosen Verkupferung, *Galvanotechnik*, **86** (1997) 1876–1881.
- 3.33 E. Norkus, A. Vaškėlis, I. Pakaitė, J. Reklaitis**, Polarographic and spectrophotometric investigation of Cu(II) complexes with L(+) and DL(±)-tartrate in alkaline solutions, *Chemija*, **2** (1997) 16–24.

- 3.34** E. Norkus, Diffusion coefficients of Cu(II) complexes with ligands used in alkaline electroless copper plating solutions, *Chemija*, **3** (1998) 185–190.
- 3.35** E. Norkus, R. Pauliukaitė, Copper(II) complex formation with CDTA, HEDTA, TTHA and EGTA in alkaline solutions, *Chemija*, **3** (1998) 191–198.
- 3.36** A. Survila, S. Kanapeckaitė, R. Pauliukaitė, Polarographic behaviour of Cu(II) solutions involving 3-mercaptopropanesulphonic acid, *Chemija*, **1** (1998) 21–26.
- 3.37** E. Norkus, Diffusion coefficients of Cu(II) complexes with ligands used in alkaline electroless copper plating solutions, *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000) 1163–1168.
- 3.38** E. Norkus, R. Pauliukaitė, Polarographic and spectrophotometric investigations of Cu(II) complexation in alkaline and strongly alkaline solutions of complexones, *Polish J. Chem.*, **74** (2000) 1231–1241.
- 3.39** E. Norkus, G. Grincienė, R. Vaitkus, Interaction of lead(II) with β -cyclodextrin in alkaline solutions. *Carbohydr. Res.*, **337**(18) (2002) 1657–1661.
- 3.40** E. Norkus, G. Grincienė, R. Vaitkus, Pb(II) complex formation in alkaline solutions of β -cyclodextrin, *Chemija*, **13**(1) (2002) 11–18.
- 3.41** E. Norkus, I. Stalnionienė, D. C. Crans, Cu(II), Pb(II) and Cd(II) complex formation with pyridine-2,6-dicarboxylate and 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylate in aqueous solutions, *Chemija*, **13** (4) (2002) 194–202.
- 3.42** E. Norkus, I. Stalnionienė, D. C. Crans, Transition and heavy metal ions complex formation with 2,5-pyridinedicarboxylic acid, *Cheminė technologija* (Kaukas), N 4(25) (2002) 9–12.
- 3.43** E. Norkus, J. Vaičiūnienė, J. Reklaitis, E. Gaidamauskas, D. C. Crans, Transition metal ions complex speciation in alkaline solutions of alditols. 1. Cu(II) complex formation with D-mannitol, *Chemija*, **13**(3) (2002) 119–128.
- 3.44** E. Norkus, J. Vaičiūnienė, J. Reklaitis, D. C. Crans, Transition metal ions complex speciation in alkaline solutions of alditols. 2. Cu(II) complex formation with D-sorbitol, *Chemija*, **13**(3) (2002) 129–137.
- 3.45** E. Norkus, J. Vaičiūnienė, D. Virbalytė, T. Vuorinen, D. Macalady, Interaction of Cu(II) with cellulose pulp, *Chemija*, **13**(2) (2002) 3–12.
- 3.46** E. Norkus, J. Vaičiūnienė, T. Vuorinen, M. Heikkilä, Interaction of Cu(II) with dextran in alkaline solutions, *Carbohydr. Polym.*, **50**(2) (2002) 159–164.
- 3.47** E. Norkus, G. Grincienė, E. Butkus, R. Vaitkus, Cadmium(II)- β -cyclodextrin complex formation in alkaline solutions, *Chemija*, **14**(2) (2003) 69–71.
- 3.48** E. Norkus, G. Grincienė, E. Butkus, R. Vaitkus, Determination of the stability constant of the dinuclear Cu(II)- β -cyclodextrin complex by the ligand displacement method, *Chemija*, **14**(1) (2003) 3–9.
- 3.49** E. Norkus, G. Grincienė, T. Vuorinen, R. Vaitkus, E. Butkus, Interaction of β -cyclodextrin with cadmium(II) ions, *Int. J. Biolog. Macromolec.*, **33** (2003) 203–206.
- 3.50** E. Norkus, I. Stalnionienė, D. C. Crans, Interaction of pyridine-2,6-dicarboxylic and 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acids with heavy metal ions in aqueous solutions, *Heteroatom Chem.*, **14** (2003) 625–632.
- 3.51** E. Norkus, G. Grincienė, T. Vuorinen, R. Vaitkus, Cu(II) ion complexation by excess of α -cyclodextrin in alkaline solutions, *J. Incl. Phen. Macrocycl. Chem.*, **48** (2004) 147–150.
- 3.52** E. Norkus, J. Vaičiūnienė, T. Vuorinen, E. Gaidamauskas, J. Reklaitis, A.-S. Jääskeläinen, D. C. Crans, Cu(II) complex formation with xylitol in alkaline solutions, *Carbohydr. Res.*, **339** (2004) 599–605.
- 3.53** E. Norkus, T. Vuorinen, J. Vaičiūnienė, D. L. Macalady, Equilibria of Cu(II) in alkaline suspensions of cellulose pulp, *Carbohydr. Polym.*, **55**(1) (2004) 47–55.
- 3.54** E. Norkus, E. Gaidamauskas, I. Stalnionienė, D. C. Crans, Interaction of pyridine-2,5-dicarboxylic acid with heavy metal ions in aqueous solutions, *Heteroatom Chem.*, **16** (2005) 285–291.

Prof. Algirdas Vaškelis

REQUIEM TO POLAROGRAPHY AT THE INSTITUTE OF CHEMISTRY

A review of research work using the polarographic method at the Institute of Chemistry from 1960 up to closing the polarographic laboratory at the end of 2003 because of potential health hazard arising from work with open mercury (dropping Hg electrode) is presented.

Almost 80 research papers containing essential data obtained by polarography were published by scientists of the Institute. Initially polarography was used for investigation of peroxo-salts solutions: the hydrolysis of peroxocarbonate $C_2O_6^{2-}$ at $-15-0^\circ C$ and polarographic behaviour of peroxophosphate $P_2O_8^{4-}$ (the polarograms contained pronounced current minima explained by double-layer effects) and peroxomolybdates were studied. Later polarography was used for controlling the main components of electroless copper plating solutions: Cu(II) and formaldehyde, for oxygen determination at kinetic studies of catalytic formaldehyde oxidation, for analysis of organic iodine compounds – X-ray contrast agents. In late 80s, anodic oxidation of formaldehyde in alkaline solutions on Hg was found and studied, later the anodic formaldehyde wave was used for investigation of formaldehyde reaction with tartrate resulting in cyclic acetal formation. Polarography found the largest application in studying copper(II) complex equilibria in alkaline solutions: the stability and composition of complexes used in electroless copper plating solutions were determined, the ligands studied included EDTA and other polyaminepolycarboxylates, Quadrol, tartrates, sucrose, polyalcohols, ethanolamines, pyridinecarboxylates. Complexes of several heavy metals with cyclodextrins were also studied.

The author's reminiscences on the first steps of polarographic techniques at the Institute and the post-doctoral stay at the Institute of Polarography in Prague are presented.