

Nastanek in stabilnost kompleksa med bakrovimi in kadmijevimi ioni ter huminsko kislino v vodni raztopini

Formation and stability of complex between cooper and cadmium ions and humic acid in water solution

H. Petač, Rudarski inštitut Ljubljana

M. Veber, S. Gomišček, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Kemija in kemijska tehnologija, Ljubljana

Preliminarne raziskave obnašanja Cu(II) in Cd(II) kompleksov s huminsko kislino so bile narejene z dvema polarografskima tehnikama s TAST polarografijo in diferenčno pulzno polarografijo, pri čemer smo v raziskavah uporabili Hg kapalno elektrodo in Ag/AgCl elektrodo. Iz raziskav je razvidno, da sta pri danih pogojih (pH = 7:2) procesa ireverzibilna in kompleks z bakrom stabilen, s kadmijem pa labilen.

Nastanek kompleksa med Cu(II) in Cd(II) ioni ter preparatoma huminske kisline (Fluka, Aldrich) v vodni raztopini smo proučevali tudi s potenciometrično titracijo. Iz titracijskih krivulj je razvidno, da se v prisotnosti Cu(II) in Cd(II) ionov zmanjša število vezavnih mest pri huminski kislini (Fluka, Aldrich).

Ključne besede: baker, kadmij, huminska kislina, kompleksiranje

Preliminary studies of the behaviour of Cu(II) and Cd(II) complexes with humic acid has been carried out using two polarographic technique TAST polarography and differential pulse polarography. The mercury drop electrode and Ag/AgCl electrode were used in this study. It was established that under the conditions used (pH = 7:2) the change transfer proces is irreversible and the complex with Cu(II) is much more stabile then Cd(II) complex. Additionaly, the formation of complex between Cu(II) and Cd(II) ions and humic acid (Fluka, Aldrich) in water solutions has been also studied with potentiometric method. Titration curves show that the presence of Cu(II) and Cd(II) ions lowers the number of binding places in humic acid (Fluka, Aldrich).

Key words: cooper, cadmium, humic acid, complexation

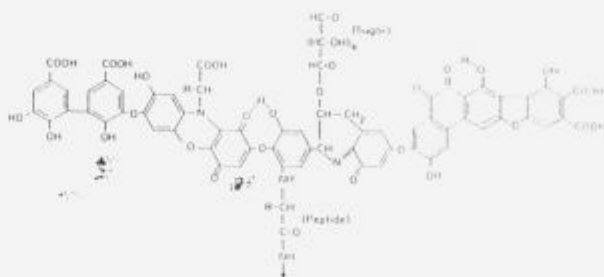
1 Uvod

Slovenija je bogata z vodnimi viri, vendar je njihova kakovost močno ogrožena. Največja onesnaževalca sta industrija in kmetijstvo. V industrijskih odpadnih vodah se pojavljajo organska topila, mineralna olja, PCB-ji, fenolne smole ter tudi kovine. Najpogostejše kovine, katere najdemo v odpadnih vodah pri obdelavi in predelevi kovin in separaciji mineralnih surovin so baker, nikelj, kadmij, svinec, cink, krom, ... itd. Kovinski ioni sodijo med pogoste toksične zvrsti v vodah. Njihovo toksičnost zmanjšamo oziroma jih odstranimo z nastankom kompleksov med naravnimi ligandi in prostimi kovinskimi ioni. Med pomembnejše naravne ligande, ki vežejo kovinske ione v koordinativne spojine, spadajo huminske substance (huminska kislina, fulvinska kislina, humin).

Ker so huminske substance tako v zemlji kot tudi v naravnih vodah, je bil namen naših raziskav opredeliti interakcije med huminskimi substancami in bakrovimi ioni s polarografskimi in voltametričnimi metodami.

Kot modelni sistem smo uporabili vodne raztopine komercialno dostopnih huminskih kislin. Podatki o interakcijah huminskih kislin s kovinskimi ioni niso pomembni samo za ekologijo, temveč tudi za biologijo, agronomijo ter geokemijo, saj vplivajo na transport in akumulacijo toksičnih

kovinskih ionov. Huminska kislina je po strukturi mešanica kompleksnih heterogenih polielektrolitov. Njena molska masa variira od nekaj 100 do 300 000¹.



Slika 1. Hipotetična struktura huminske kisline (Stevenson, 1982).

Figure 1. Hypothetical structure of humic acid (Stevenson, 1982).

Nahaja se v zemlji, rekah, sedimentih jezer in morij, v šoti, lignitu, rjavemu premogu, itd.

V zadnjih letih je več avtorjev ugotavljalo kapaciteto kompleksiranja kovin s huminskimi substancami in sicer z različnimi metodami, predvsem z amperometrično titracijo²⁻⁴. Kot poročajo avtorji, ti pristopi največkrat

vodijo do napak, posebno v primerih, kadar vzorci vsebujejo spojine, ki se adsorbirajo na elektrodo. To velja predvsem za vode, ki vsebujejo huminske in fulvinske substance. Rezultati dobljeni na tem področju so zelo težko medsebojno primerljivi, predvsem zaradi:

- neznanih (modificiranih) reakcijskih mehanizmov (labilni ali inertni kompleksi, reverzibilni ali ireverzibilni elektrodni procesi) ali/ter
- zaradi same huminske in fulvinske kisline, ki nista dovolj definirani.

Voltametrične tehnike dovoljujejo ugotavljanje nekaterih kompleksov v vodi brez večjih modifikacij komponent⁵⁻⁷.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Aparature

Pri polarografskih meritvah smo uporabljali polarograf PAR model 264 A s PAR RE 0089 x-y rekorderjem in PAR 303 A SMDE elektrodni stojalom in magnetnim mešalom. Uporabljali smo tri elektrodni sistem s Hg kapalno delovno elektrodo, Ag/AgCl elektrodo kot referenčno elektrodo in Pt žičko kot pomožno elektrodo.

Pri pH meritvah pa smo uporabljali pH meter ISKRA MA 5704 s kombinirano elektrodo.

2.2 Reagenti

Pri vseh meritvah smo uporabljali osnovni elektrolit 0.01 M KNO₃. Iz raztopin smo odstranili kisik tako, da smo jih preprihovali z argonom.

Preparata huminske kisline, HA (Fluka, Aldrich)

CuSO₄ × 5H₂O (Kemika Zagreb)

Cd(NO₃)₂ × 4H₂O (Kemika Zagreb)

KNO₃ (Kemika Zagreb)

Deionizirana voda (Millipore Milli Q)

HCl 36,2% (Kemika Zagreb)

Za polarografske meritve smo si pripravili serijo modelnih raztopin, pri katerih je bila koncentracija kovine konstantna, spreminjali pa smo koncentracijo huminske kisline.

Za potenciometrične titracije pa smo si pripravili serijo raztopin kompleksov in raztopino same huminske kisline (Fluka, Aldrich).

3 Rezultati in diskusija

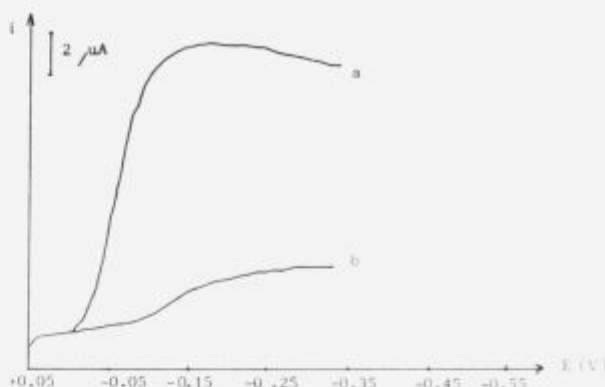
3.1 Premik polarografskega vala- $E_{1/2}$

Polarografske metode so uporabne za preučevanje nastanka kompleksov med kovinskimi ioni in ligandi (EDTA, huminske substance).

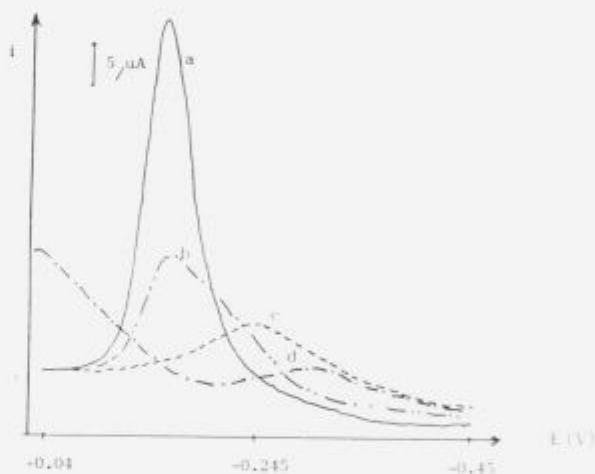
Prosti kovinski ion, ki se reducira na primer na Hg elektrodi, se v prisotnosti liganda obnaša drugače. Če primerjamo TAST polarograme za Cu(II) in Cu(I) v prisotnosti huminske kisline, je opazen premik polvalnega potenciala proti bolj negativnim vrednostim, hkrati pa se zniža limitni difuzijski tok.

Te spremembe lahko pripišemo nastanku koordinacijske spojine med bakrom in huminsko kislino (sliki 2 in 3).

Potrditev zgornje domneve smo dobili tudi z diferencialno pulzno polarografijo. Iz DPP polarogramov je razvidno, da polarografski vrh v primeru Cu(II) po dodatku huminske kisline ni več popolnoma simetričen, kar potrjuje nastanek kompleksa.



Slika 2. TAST polarograma za Cu(II) in Cu(I) v prisotnosti huminske kisline. T = 25°C. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s a) (Cu²⁺) = 1 × 10⁻⁴ mol/l (HA) = 0 b) (Cu²⁺) = 1 × 10⁻⁴ mol/l (HA) = 1.424 µg/ml
Figure 2. TAST polarograms for Cu(II) and for Cu(I) in the presence of humic acid T = 25°C. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s a) (Cu²⁺) = 1 × 10⁻⁴ mol/l (HA) = 0 b) (Cu²⁺) = 1 × 10⁻⁴ mol/l (HA) = 1.424 µg/ml



Slika 3. Diferencialni pulzni polarogrami za Cu(II) in za Cu(I) v prisotnosti huminske kisline. T = 25°C. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s. Višina pulza = 25 mV.

a) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0

b) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0.24 µg/ml

c) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0.71 µg/ml

d) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 1.43 µg/ml

Figure 3. Differential pulse polarograms for Cu(II) and for Cu(I) in the presence of humic acid. T = 25°C. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s. Height of the pulse = 25 mV.

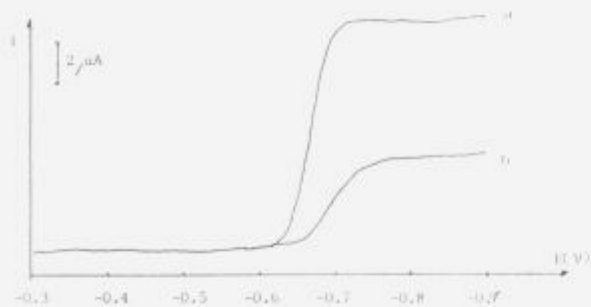
a) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0

b) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0.24 µg/ml

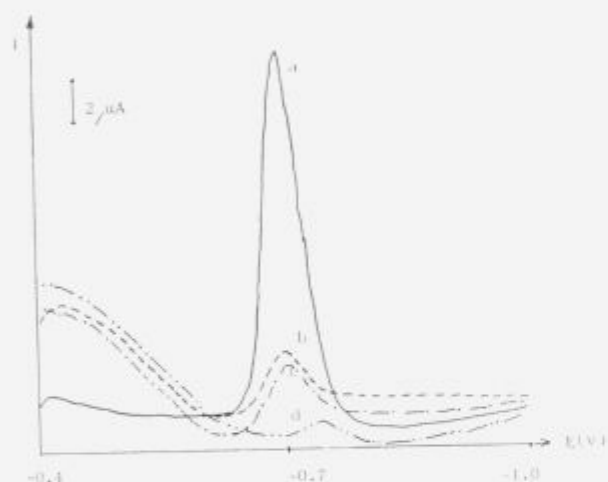
c) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 0.71 µg/ml

d) (Cu²⁺) = 9.7 × 10⁻⁶ mol/l (HA) = 1.43 µg/ml

Pri redukcijskem valu Cd(II) v prisotnosti huminske kisline sta premika polvalnega potenciala (DP), oziroma potenciala maksimalnega toka (DPP) manjša od 100 mV. Pri diferencialni pulzni polarografiji opazimo podobno popačenje polarografskega vrha kot pri Cu(II), kar nakazuje nastanek koordinativne spojine tudi pri kadmiju. Ker pa so ti premiki manjši, lahko sklepamo, da je koordinativna spojina labilna.



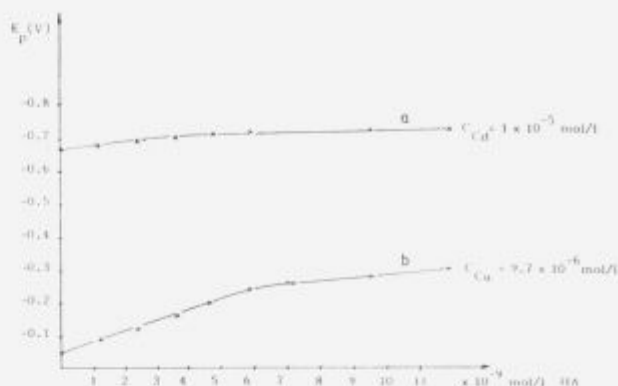
Slika 4. Oblika TAST polarograma za Cd(II) in Cd(II) v prisotnosti huminske kisline. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (HA) = 0 b) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (HA) = 1.43 µg/ml
Figure 4. Shape of TAST polarogram for Cd(II) and for Cd(II) in the presence of humic acid. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (HA) = 0 b) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (HA) = 1.43 µg/ml



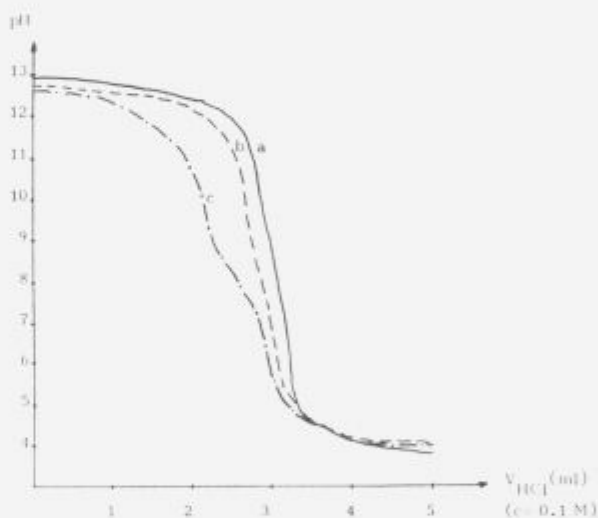
Slika 5. Oblika polarogramov diferencialne pulzne polarografije za Cd(II) in Cd(II) v prisotnosti huminske kisline. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s. Višina pulza = 25 mV. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0 b) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0.47 µg/ml c) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0.71 µg/ml d) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 1.90 µg/ml
Figure 5. Shape of the differential pulse polarograms for Cd(II) and for Cd(II) in the presence of humic acid $T = 25^{\circ}\text{C}$. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s. Height of the pulse = 25 mV. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0 b) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0.47 µg/ml c) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 0.71 µg/ml d) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (HA) = 1.90 µg/ml

Če zasledujemo spremembo potenciala vrha E_p za Cu(II) in Cd(II), se le ta spreminjata kontinuirno po dodatku raztopine bakrovih in kadmijevih ionov k raztopini huminske kisline.

Sprememba E_p je pri Cu(II) 250 mV, pri Cd(II) pa je 53 mV. Te meritve potrjujejo, da je koordinativna spojina med bakrovimi ioni in huminsko kislino bolj stabilna kot pa kadmijeva. Izračunane vrednosti stopnje reverzibilnosti sistema (αn) kažejo na ireverzibilnost elektrodnih reakcij redukcije bakrovih in kadmijevih ionov v obeh kompleksih.



Slika 6. Sprememba potenciala maksimalnega toka pri diferencialni pulzni polarografiji med titracijo Cu(II) in Cd(II) s huminsko kislino. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Kapalni čas = 0.5 s. Hitrost spreminjanja potenciala = 2 mV/s. Višina pulza = 25 mV. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ b) $(\text{Cu}^{2+}) = 9.7 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$
Figure 6. Change in the peak potential obtained by differential pulse polarography, during the titration of Cu(II) and Cd(II) with humic acid. $T = 25^{\circ}\text{C}$. Drop time = 0.5 s. Scan rate = 2 mV/s. Height of the pulse = 25 mV. a) $(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ b) $(\text{Cu}^{2+}) = 9.7 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$



Slika 7. Potenciometrična titracija huminske kisline (Aldrich) z 0.1 M HCl brez prisotne kovine in v prisotnosti kovine. a) (HA) = 1250 µg/ml b) (HA) = 1250 µg/ml (Cd^{2+}) = 62.5 µmol/l c) (HA) = 1250 µg/ml (Cu^{2+}) = 62.5 µmol/l
Figure 7. Potentiometric titration of humic acid (Aldrich) with 0.1 M HCl in the absence and in the presence of metal. a) (HA) = 1250 µg/ml b) (HA) = 1250 µg/ml (Cd^{2+}) = 62.5 µmol/l c) (HA) = 1250 µg/ml (Cu^{2+}) = 62.5 µmol/l

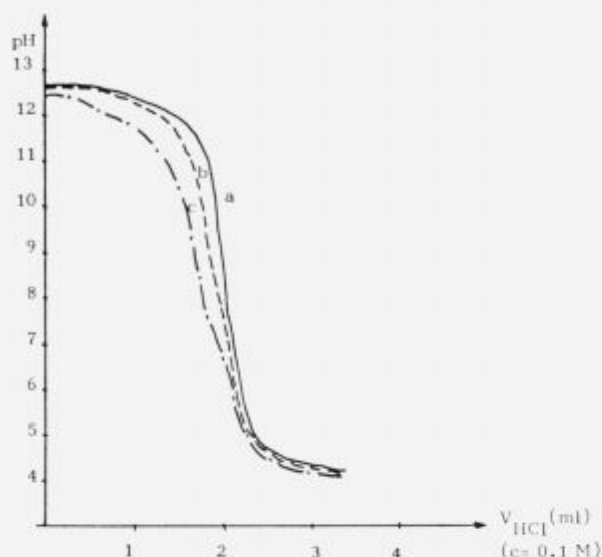
S potenciometrično titracijo smo potrdili polarografske ugotovitve. Pri eksperimentu smo uporabili dva različna preparata huminske kisline in sicer:

- Fluka (molekulska masa je med 600–1000)
- Aldrich (molekulska masa je okrog 200 000)

Iz titracijskih krivulj je razvidno, da pri obeh preparatih huminske kisline porabimo manj titracijske raztopine, če so v raztopini poleg huminske kisline tudi kovinski ioni. To dejstvo nakazuje na vezavo določene množine kovinskih ionov na preparat huminske kisline.

Tabela 1. Izračun $E_{1/2}$ in αn vrednosti za bakrov in kadmijev kompleks

kompleks	pH	αn	$E_{1/2}$ (V) vs. Ag/AgCl
Cu:HA	7.2	0.52	-0.015
Cd:HA	6.5	1.35	-0.098



Slika 8. Potenciometrična titracija huminske kisline (Fluka) z 0.1 M HCl brez prisotne kovine in v prisotnosti kovine.

a) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ b) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cd^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$
 c) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cu^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$

Figure 8. Potentiometric titration of humic acid (Fluka) with 0.1 M HCl in the absence and in the presence of metal.

a) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ b) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cd^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$
 c) (HA) = 1250 $\mu\text{g/ml}$ (Cu^{2+}) = 62.5 $\mu\text{mol/l}$

4 Zaključek

V delu podajamo predhodne rezultate študija interakcij med bakrovimi in kadmijevimi ioni ter huminsko kislino (Aldrich, Fluka). Interakcije smo študirali v vodnih raztopinah z dvema polarografskima tehnikama (TAST in DPP) ter s potenciometrično titracijo.

V primerjavi s polarogrami raztopin kovinskih ionov opazimo premik polarografskih vrhov pri sistemu Cu:HA, kar lahko pripišemo nastanku stabilnega kompleksa. V sistemu Cd:HA pa pride do majhnega premika polarografskega vrha, kar je znak za nastanek labilnega kompleksa.

S potenciometričnimi titracijami smo potrdili domnevo o nastanku kompleksov. V primerjavi s titracijsko krivuljo za raztopino huminske kisline (Aldrich, Fluka), opazimo pri kompleksu z bakrovimi kot tudi s kadmijevimi ioni pomik ekvivalentne točke in zmanjšano porabo titranta. To nakazuje na zasedenost določenih karboksilnih mest v huminski kislini z bakrovimi oziroma s kadmijevimi ioni.

Iz polarogramov je razvidno, da je kompleks med bakrovimi ioni in huminsko kislino bolj stabilen kot kompleks med huminsko kislino in kadmijevimi ioni.

5 Literatura

- G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, Humic substances in Soil, Sediment, and Water, John Wiley & Sons, 1985, 21–24
- K.L. Hanek and J.W. Dillard, Anal. Chim. Acta, 89(1977)329
- M.S. Shuman and G.P. Woodward, Anal. Chem., 45(1978)2032
- T.A. O'Shea and K.H. Mancy, Anal. Chem., 48(1976)1603
- W. Davison and M. Whitfield, J. Electroanal. Chem., 75(1977)763
- J. Buffle, F.L. Greter, G. Nembrini, J. Paul, W. Haerdi, Z. Anal. Chem., 282(1976)339
- H.W. Nuruberg, P. Valenta, L. Mart, B. Raspor and L. Sipas, Z. Anal. Chem., 282(1976)357