

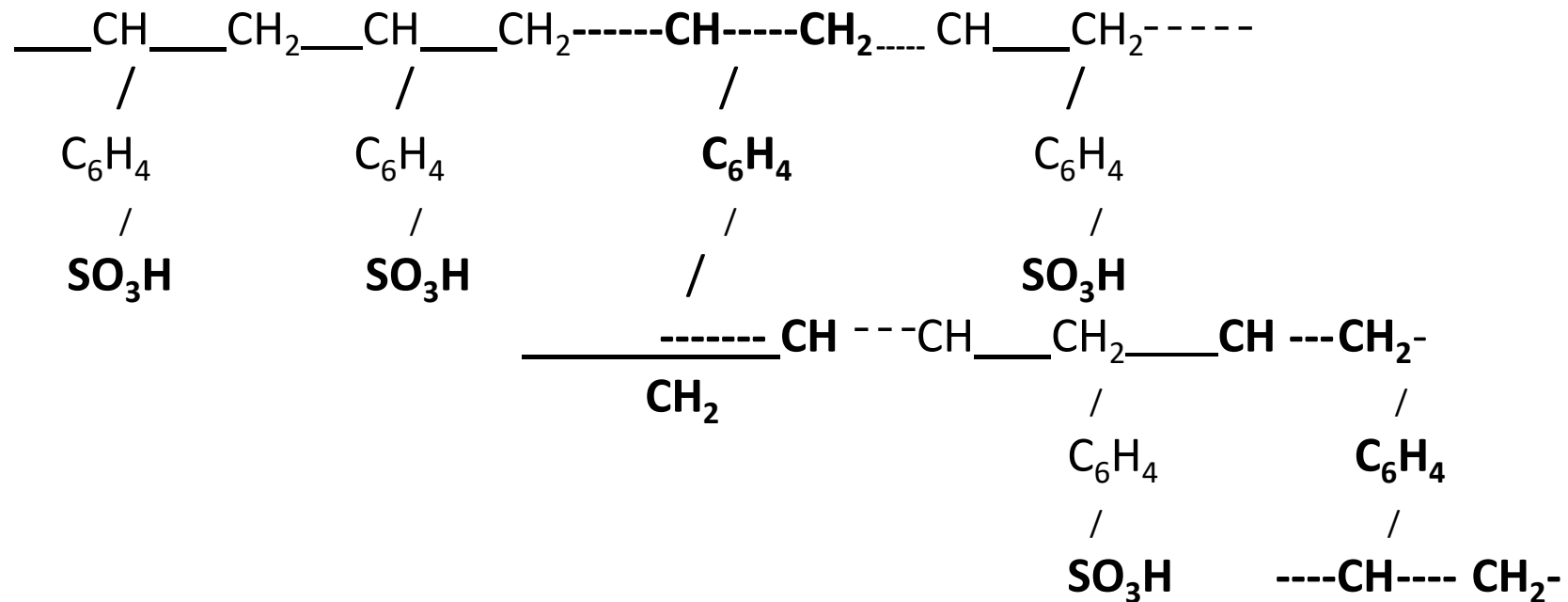
Cromatografia de schimb ionic

Cromatografia de schimb ionic

- Este o varianta a cromatografiei pe coloana. Este o tehnica lichid cromatografica in care se utilizează ca material de umplutura a coloanei schimbători de ioni (SI) și care reprezintă faza staționara.
-
- Schimbătorii de ioni (SI) sunt substanțe macromoleculare cu structura reticulate pe care sunt grefate grupări acide sau bazice ionizabile care în anumite condiții experimentale sunt capabili să rețină din soluția cu care vin în contact ioni și să elibereze în cantitate stoechiometrica ioni ce difuzează în soluție.
-
- Schimbători de ioni (SI) care rețin cationi se numesc cationiți (SIC) și în general au în moleculă grefate grupări acide (R^-H^+).
- Schimbătorii de ioni (SI) care rețin anioni se numesc anioniți (SIA) și în general au în moleculă grefate grupări bazice (R^+OH^-).

Cromatografia de schimb ionic

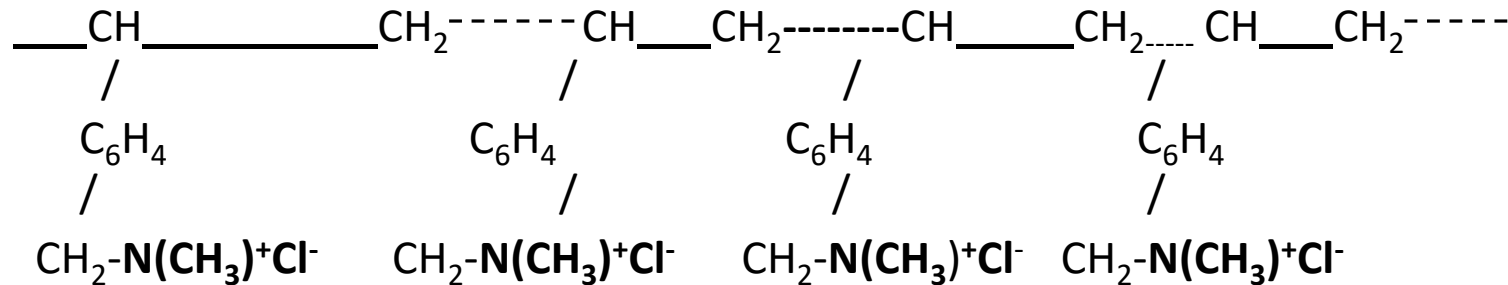
- Structura unui cationit (SIC)-este un copolimer al stirenului cu divinilbenzenul (DVB).



Cromatografia de schimb ionic

- Acestea se obțin prin reacția rășinii cu acid clorosulfonic când are loc o substituție în poziția para a ciclurilor benzenice. Se introduc astfel în poziția para grupări sulfonice SO_3H puternic acide.
- Aceste rășini prezintă capacități de schimb diferite în funcție de gradul de reticulare determinat de procentul de DVB și în funcție de natura grupelor acide. Cationiții (SIC) puternic acizi conțin gruparea $-\text{SO}_3\text{H}$, slab acizi conțin gruparea $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$.
- Anioniții (SIA) sunt de tip baze tari și au incorporate grupări amino cuaternare, sau baze slabe care conțin amine primare sau secundare. Se prepară prin clorometilarea rășinii urmată de tratarea cu aminele corespunzătoare.

Cromatografia de schimb ionic



- Trebuie precizat ca (SI)-SIC și SIA au rețele tridimensionale, pot fi de natura anorganica - produse minerale-aluminosilicați de tip zeolit sau silice. SIC și SIA de natură organică sunt obținuți prin sinteza organica, copolimeri stiren-divinilbenzen, rășini acrilice sau din polizaharide cum sunt dextrina și celulozele.
- Deci, după originea lor, calea de obținere, starea lor fizica schimbătorii de ioni pot fi: anorganici si organici, naturali sau sintetici, solizi sau lichizi.

Cromatografia de schimb ionic

- **Proprietățile fizico –chimice ale schimbătorilor de ioni**
 - 1.GRADUL DE RETICULARE
 - 2.STABILITATE CHIMICA
 - 3.STABILITATE TERMICA
 - 4.POROZITATE
 - 5.GRANULATIE
 - 6.IONIZARE
 - 7.CAPACITATE DE SCHIMB IONIC
 - 8.SELECTIVITATE
 - 9.UMFLAREA

Gradul de reticulare

- **1. Gradul de reticulare GR** (numărul de legături transversale dintre lanțurile polimerice) determină mărimea porilor interni a SI și viteza de difuzie a ionilor în interiorul rășinii. Gradul de reticulare este dependent de conținutul în DVB.
- Un GR mic determină o umflare apreciabilă a granulelor când vin în contact cu un solvent polar, are porii mari, permite o difuziune bună a ionilor, deci un schimb rapid.
- Un GR mare are porii mici, rigiditate mare și rezistență mecanică mare, umflarea este redusă, procesul de schimb ionic este lent, ionii voluminoși nu pot difuza în interiorul granulelor. Aceste SI sunt selectivi.
- Prin controlarea procesului de polimerizare rășina obținută poate fi microreticulară sau macroreticulară.

Stabilitate chimica

- **2.Stabilitate chimica.** Presupune rezistența la soluții apoase de acizi sau baze sau chiar fata de anumiți reactivi; nu sunt solubili în apă dar în contact cu apa se umflă (gonflare) prin fixarea unor cantități importante de apa – proces exoterm.

Stabilitate termica

- **3.Stabilitate termica.** De obicei procesele de schimb ionic au loc la temperatura obișnuită, uneori se poate lucra si la temperaturi mai mari.
- Schimbători de tip rășini sulfonice și sărurile lor rezistă până la temperaturi de 80 °C, dar SI cu grupări de amoniu cuaternar nu suportă temperaturi mai mari de 50 °C.

Porozitatea

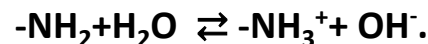
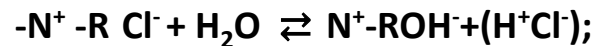
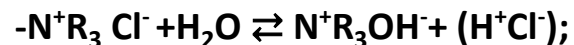
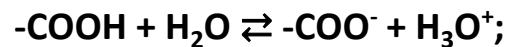
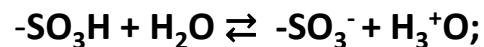
- **4.Porozitatea** - este dată de numărul porilor pe unitatea de suprafață și este direct proporțional cu gradul de reticulare. Dimensiunea porilor determină efectul de sitare al SI, care devin astfel permeabili numai pentru ioni sau molecule de anumite dimensiuni.

Granulația

- **5.Granulatia.** Este dată de dimensiunea particulelor de rășina (se prezintă sub formă de mici sfere sau granule), este factor important privind viteza de stabilire a echilibrului în procesele de separare.
- Pentru aceeași masă de rășina o granulație mare oferă o suprafață mai mică de contact cu soluția analizată, deci o viteză de schimb și capacitate de schimb mai mică;
- O granulație fină (mica) oferă o suprafață de contact cu soluția mai mare, deci o viteză de schimb și capacitate de schimb mai mare, dar o viteză de curgere a soluției prin coloana cromatografică mai redusă.
- Granulația se exprimă în mesh sau mm.
- 1 mm = 16 mesh (mesh –numărul de ochiuri pe unitatea de suprafață -inch²); 1 inch = 2,5 cm².

Ionizarea

- 6. Ionizarea grupărilor ce participă la schimbul ionic depinde de natura lor chimică. Astfel grupele sulfonice și cele de amoniu cuaternar se ionizează puternic în timp ce grupele carboxil și amino sunt mai puțin ionizate.



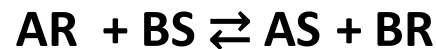
- Tăria acidă sau bazică a grupărilor active se poate determina prin titrare potențiomtrică.
- Cationiții (SIC) puternic acizi pot schimba cationic într-un domeniu larg de pH, cei slab acizi fixează protonii înaintea celorlalți ioni și deci capacitatea de schimb în mediu acid este redusă; ionii metalici fixați sunt ușor deplasați cu un mic exces de acid.
- Anioniții (SIA) puternic bazici pot schimba anioni într-un domeniu larg de pH pe când cei slabi bazici au în mediu basic o capacitate redusă și sunt mai selectivi.

Capacitatea de schimb ionic

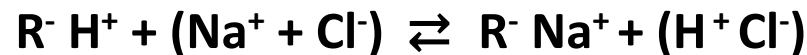
- 7. Capacitatea de schimb ionic (CSI) a SI reprezintă cantitatea maximă de ioni exprimată în milimoliechivalenți absorbiți de SI. Se exprima prin **capacitatea specifica** care este numărul de milimoliechivalenți de ioni absorbiți de un gram de SI uscat. Valorile oscilează între 1,5 și 10 milimoliechivalenți și depind de tipul de rășină.
- CSI se mai exprimă și prin capacitatea volumetrica (CV) ce este dată de numărul de milimoliechivalenți de ioni absorbiți de un cm^3 și îmbibat cu apă.
- Așa cum am menționat mai sus (vezi ionizarea) CSI depinde de pH-ul mediului în cazul SI slab bazici sau slab acizi. Pentru SI puternic acizi sau puternic bazici capacitatea de schimb nu este influențată de pH.
- Practic coloana cromatografică a absorbit cantitatea maximă de ioni atunci când ionul introdus în partea superioara a coloanei se regăsește în elementul ce părăsește coloana.

Capacitatea de schimb ionic

- Reacțiile de schimb ionic sunt reversibile și se pot reprezenta în general sub forma următoarei reacții:



- unde A respectiv B reprezintă ioni care participă la schimbul ionic iar simbolurile R reprezintă rășina, respectiv S soluții.
- Pentru cationit reacția poate fi reprezentată în general sub forma:



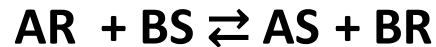
- Eluarea speciilor cationice de pe cationit se poate face prin spălare cu soluție de acid tare (reacție inversa).
- Pentru un anionit reacția poate fi reprezentată în general sub forma:



- Regenerarea anionitului se poate face prin spălare cu o baza tare (reacție inversa).
- Sunt schimbători de ioni (rășini sintetice) numite rășini **Redox** ce au proprietatea de a oxida sau reduce ioni cu care vin în contact.

Capacitatea de schimb ionic

- Reacțiilor de schimb ionic, fiind reacții de echilibru, li se poate aplica legea acțiunii maselor:



$$K_{A/B} = [B]_R \times [A]_S / [B]_S \times [A]_R$$

- Se observa ca cei doi ioni A si B se repartizează între rășinile schimbătoare de ioni și soluții. Pentru fiecare din ei coeficientul de repartitie (P) poate fi scris astfel:

$$P_A = [A]_R / [A]_S \quad P = [B]_R / [B]_S$$

- Introducând valorile lui P_A respectiv P_B în formula constantei de echilibru se obține:
- $K_{A/B} = P_B / P_A$
- Dacă rășina are o afinitate mai mare pentru ionul B decât pentru ionul A, $P_B > P_A$ iar constanta de echilibru $K_{A/B} > 1$.
- În relațiile de mai sus sunt scrise concentrațiile molare ale ionilor și nu activitățile lor mai dificil de determinat. Astfel acestea sunt constante de schimb aparente și sunt valabile în cazul soluțiilor foarte diluate.

Selectivitatea

- 8. Selectivitatea este dată de afinitatea dintre rășină și ionii ce se schimbă și depinde atât de rășină, cât și de ionii ce se fixează.
- Măsura în care un ion este preferat față de altul în procesul de schimb este caracterizat prin coeficientul de selectivitate al schimbătorului de ioni (SI). Se notează cu B și este dat de raportul coeficienților de distribuție / repartiție (P) a celor doi ioni concurenți A și B;

$$B = K_{A/B} = P_B / P_A$$

- Pentru o separare bună se cere ca acest raport să fie cât mai diferit de unitate. Selectivitatea este determinată și de viteza diferită de difuziune a ionilor în rășină, de gradul de reticulare a rășinii.

Umflarea

- 9. Umflarea are loc in procesul utilizării SI, datorită tendinței solventului de a reduce prin diluare presiunea osmotica ce apare în granule SI. Pătrunderea solventului în SI afectează volumul porilor și prin aceasta volumul ionilor ce pot fi reținuți.
- In solvenți nepolari SI microreticulari rămân aproape neumflate și deci capacitatea de schimb și viteza de schimb sunt reduse.
- SI macroreticulari în solvenți nepolari de asemenea nu vor suferi o umflare prea mare și pot fi folosiți pentru separarea ionilor organici voluminoși.

Aplicații ale SI

- 1. Demineralizarea apei;
- 2. Dedurizarea apei;
- 3. Determinarea conținutului speciilor ionice în soluții;
- 4. Concentrarea unor soluții în cationi sau anioni de determinat;
- 5. Separarea unor acizi și baze organice;
- 6. Separarea unor specii active din forme farmaceutice;
- 7. Prepararea soluțiilor standard.