

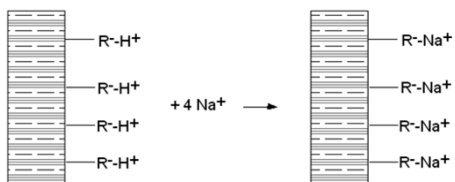
Ionska izmenjava

Ionska izmenjava

Ionska izmenjava je adsorpcijski proces, pri katerem poteka adsorpcija ionov na trdni nosilec na osnovi elektrostatskih privlakov.

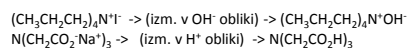
Elektrostatske sile vežejo ione na funkcionalne skupine z nabojem, ki so vezane na površino ionsko izmenjevalne smole (ion exchange resin).

Pomembna je izravnava pozitivnih in negativnih nabojev!



Uporaba ionske izmenjave

- Odstranjevanje Ca in Mg iz vode (mehčanje!- zamenjava z Na ali H⁺ (demineralizacija zamenjava ionov s H⁺ in OH⁻ ioni!
- Odstranjevanje Fe in Mn iz podtalnic
- Pridobivanje dragocenih kovin (Ag, Au, U...)
- Odstranjevanje NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ (gnojila!)
- Pretvorba soli
- Ionsko izmenjevalna kromatografija



- Separiranje in koncentriranje v analizni kemiji!
- Kelatni izmenjevalci! CHELEX 100 (pripeta iminodiacetna kislina!

Vrste ionskih izmenjevalcev

- Naravni: Proteini, zemlja, lignin, kovinski oksidi, alumosilikati NaAl₂O₃·4SiO₂(zeoliti)
- Sintetični:
- Sintetični zeliti (geli), polimerne smole

Ionski izmenjevalci

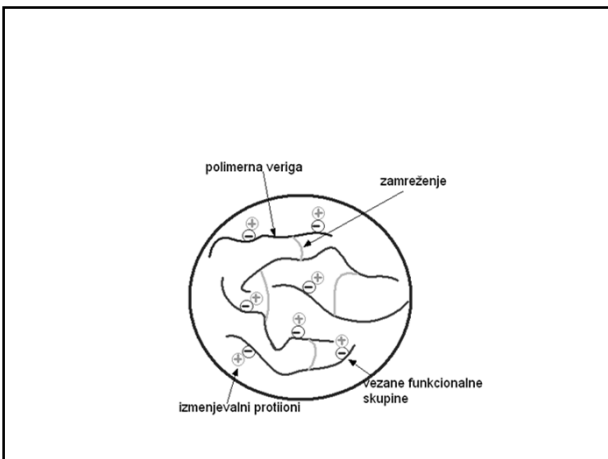
1. Smole: stiren-divinilbenzen (majhne molekule m<500)
Metakrilna kislina- divinil benzen
 2. Geli: ionskoizmenjevalna celuloza, dekstran (velike molekule)
 3. Anorganski izmenjevalci (kovinski hidroksidi, sulididi)- uporabljamo jih lahko pri ekstremnih pogojih (visoka temperatura, visoka radiacija, alkalne raztopine, oksidacijski mediji)
- Velikost delcev (mesh)
 - 100/200 200/400
 - (mreža: število odprtin/inčo)
 - Drobnejši delci: boljše ločitve, daljši čas upornost kolone!

- Kationski izmenjevalci:
 $-\text{SO}_3^-$
 $-\text{COO}^-$
- Anionski izmenjevalci:
 $-\text{NR}_3^+$
 $-\text{NHR}_2^+$

DOWEX 1-X4 (4% divinil benzena)
 BIO-RAD AG 50W-X12 (12% divinil benzena)

Polimerne smole

- Polimerne smole tvorijo tri dimenzionalno mrežo z zamreženjem linearnih verig. Smole so v vodi netopne, inertne in relativno trdne. Na zamreženo strukturo so pripete funkcionalne skupine, ki imajo pozitivni ali negativni naboj.

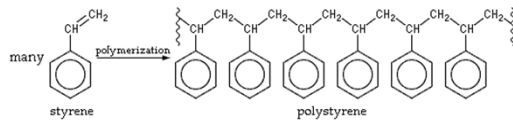


Polimerne smole nastajajo s polimerizacijo organskih molekul (stirena) in zamreženjem z divinil benzenom.

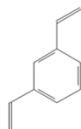
Na zamreženo osnovo se nato „pripnejo“ funkcionalne skupine.

S sulfoniranjem se npr. na ogrodje pripnejo sulfonske skupine ($-\text{SO}_3\text{H}$)

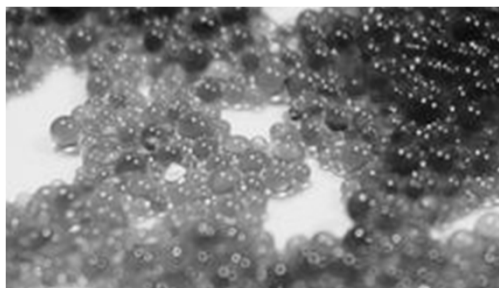
Polimerizacija stirena



Divinil benzen



Ionski izmenjevalec (polimerna smola!)



Klasifikacija ionskih izmenjevalcev

Ionske izmenjevalce delimo glede na vrsto funkcionalnih skupin in stopnjo zamreženja

Kationski izmenjevalci:

Močno kisli (sulfonska funkcionalna skupina)

Šibko kisli (funkcionalna skupina šibke kisline, npr. R-COOH)

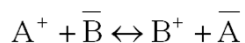
Anionski izmenjevalci:

Močno bazični- funkcionalne skupine kvarterne amonijeve spojine R-N-OH

Šibko bazični: Funkcionalne skupine – primarni (sekundarni) amini R-NH₃OH, R-R'-NH₂OH

Koeficienti selektivnosti

- Vežavo posameznega iona na izmenjevalec prikažemo z ravnotežjem in jo izrazimo s koeficientom selektivnosti.
- Izmenjavo iona A⁺ (v raztopini) z ionom B⁺ (na izmenjevalcu) prikažemo z enačbo (Xⁿ)...aktivnosti!):



$$K_{B^+}^{A^+} = \frac{\{A^+\}\{\bar{B}\}}{\{B^+\}\{\bar{A}\}}$$

V literaturi so podani koeficienti selektivnosti za različne ionske izmenjevalce in različne ione. Lahko jih med seboj kombiniramo!

Na primer:

$$\frac{K_B^A}{K_B^C} = K_C^A$$

Prav tako velja:

$$K_B^A = \frac{1}{K_A^B}$$

Aktivnosti - {}lahko zamenjamo s koncentracijami - {}(približek!):

$$K_{B^+}^{A^+} = \frac{[\bar{A}][B^+]}{[A^+][\bar{B}]}$$

Kjer so:

[A⁺], [B⁺] = molarne koncentracije A⁺ in B⁺ v raztopini

[\bar{A}], [\bar{B}] = št. molov A⁺ in B⁺ na 1l smole)

Tako definirani koeficient selektivnosti ni povsem termodinamsko definirana konstanta. Ima predvsem praktičen pomen!

Faktorji, ki vplivajo na koeficiente selektivnosti:

Za selektivnost izmenjevalne smole je odvisna od naboja, radija hidratiziranega iona in funkcionalne skupina na smoli. Na splošno velja: čim večji je naboj, večja je afiniteta smole do posameznega iona ter čim manjši je radij hidratiziranega iona, večja je afiniteta. Nadalje je afiniteta odvisna od stopnje zamreženosti.

Ioni, ki se vežejo na smolo lahko povzročijo nabrekanje smole, ki zmanjša afiniteto „večjih“ hidratiziranih ionov

Čim manjši je radij hidratiziranega iona, večja je afiniteta. Nadalje je afiniteta odvisna od stopnje zamreženosti. Ioni, ki se vežejo na smolao lahko povzročijo nabrekanje smole, ki zmanjša afiniteto „večjih“ hidratiziranih ionov

Primer izmenjave Li^+ in Ag^+ (hidratizirani Ag^+ imajo manjši radij!)
Vrednosti kažejo relativno afiniteto posameznih ionov!

% zamreženosti

	4%	8%	16%
Li^+	1	1	1
Ag^+	4.73	8.51	22.9

S povečanjem zamreženosti se poveča selektivnost vezave srebrnih ionov lede na litijeve ione, vendar je absolutna množina vezanih ionov pri večji zamreženosti manjša za oba iona!

- Izmenjava Na⁺ in Li⁺ (konkurenčnost za mesta na izmenjevalcu)
- R-Na⁺ + Li⁺ \leftrightarrow R-Li⁺ + Na⁺

$$K = \frac{[R^-Li^+][Na^+]}{[R^-Na^+][Li^+]}$$

Močno kisli kationski izmenjevalec - relativna selektivnost

Kation	4% DVB	8% DVB	10% DVB
Li ⁺	1,00	1,00	1,00
H ⁺	1,30	1,26	1,45
Na ⁺	1,49	1,88	2,23
NH ₄ ⁺	1,75	2,22	3,07
K ⁺	2,09	2,63	4,15
Rb ⁺	2,22	2,89	4,19
Cs ⁺	2,37	2,91	4,15
Ag ⁺	4,00	7,36	19,4
Tl ⁺	5,20	9,66	22,2

Močno bazični izmenjevalec

anion	Rel. selektivnost
F ⁻	0,09
OH ⁻	0,09
Cl ⁻	1
Br ⁻	2,8
NO ₃ ⁻	3,8
I ⁻	8,7
ClO ₄ ⁻	10,0

Ionska izmenjava

$\text{Pu}^{4+} >> \text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Sc}^{3+} > \text{Al}^{3+} >> \text{Ba}^{2+} >$
 $\text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$
 $> \text{UO}_2^{2+} >> \text{Ti}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$

DONNANOVO RAVNOTEŽJE

Izmenjevalec (smola) v raztopini elektrolita:

R^+Cl^- v raztopini KCl

$[\text{X}]_i$ na nosilcu

$[\text{X}]_o$ v raztopini

$$[\text{K}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = [\text{K}^+]_o [\text{Cl}^-]_o$$

Naboji: $[\text{K}^+]_o = [\text{Cl}^-]_o$

$$[\text{R}^+]_i + [\text{K}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i$$

$$[\text{K}^+]_i ([\text{K}^+]_i + [\text{R}^+]_i) = [\text{K}^+]_o^2$$

Sledi:

$$[\text{K}^+]_o > [\text{K}^+]_i$$

Donnanovo ravnotežje: primer

Anionski izmenjevalec: Koncentracija anionskih mest v smoli 6 M/l. Kakšno bo razmerje $[\text{K}^+]_o/[\text{K}^+]_i$, če izmenjevalec v kloridni obliki namočimo v 0,050 M KCl?

Predpostavimo: $[\text{K}^+]_o = 0,05$

$$[\text{K}^+]_i ([\text{K}^+]_i + 6) = (0,050)^2$$

$$[\text{K}^+]_i = 0,042$$

Sledi: $[\text{K}^+]_o/[\text{K}^+]_i = 120$

Koncentracija elektrolita v nosilcu je manj kot 1%

V nekaterih primerih na vezavo vplivajo poleg elektrostatskih privlakov tudi drugi mehanizmi.

Na primer za šibko kislo funkcionalno skupino (karboksilna skupina) je pri vezavi H^+ ionov pomembna vodikova vez.

Drugi primer je močna vez med Ca^{2+} in PO_4^{3-} , če je funkcionalna skupina na smoli PO_4^{3-} .

Koeficiente selektivnosti lahko uporabimo le v ozkem koncentracijskem območju, saj so koeficienti aktivnosti zelo odvisni od koncentracije.

Zaradi vzpostavljanja elektronevtralnosti pogosto izražamo koncentracije v ekvivalentih.

Lahko definiramo

C = celotna koncentracija izmenjevalnih ionov v raztopini (eq/L).

Na primer,

Če sta Ca^{2+} in Na^+ edina iona, ki se izmenjujeta

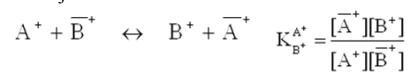
$$C = [\text{Na}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}]$$

\bar{C} = celotna koncentracija izmenjevalnih mest na smoli (kapaciteta izmenjave!) (eq/L) Definiramo lahko ekvivalentni delež za vsak ion v vsaki fazi:

$$\bullet X_{A^+} \text{ ali } X_{A^{2+}} = \frac{[A^+]}{C} \text{ ali } \frac{2[A^{2+}]}{C}$$

$$\bullet \bar{X}_{A^+} \text{ ali } \bar{X}_{A^{2+}} = \frac{[A^+]}{\bar{C}} \text{ ali } \frac{2[A^{2+}]}{\bar{C}}$$

Izmenjava enovalentnih ionov:



$$[A^+] = C \cdot X_{A^+} \quad [B^+] = C \cdot X_{B^+} = C(1 - X_{A^+})$$

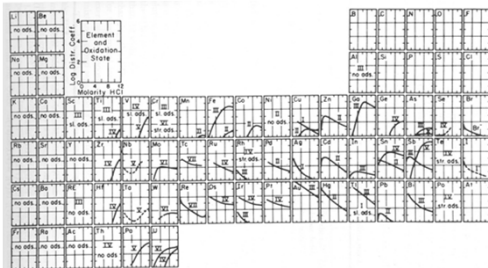
$$[\bar{A}^+] = \bar{C} \cdot \bar{X}_{A^+} \quad [\bar{B}^+] = \bar{C} \cdot \bar{X}_{B^+} = \bar{C}(1 - \bar{X}_{A^+})$$

$$K_{B^+}^{A^+} = \frac{\bar{X}_{A^+} \cdot (1 - X_{A^+})}{X_{A^+} \cdot (1 - \bar{X}_{A^+})}$$

$$\frac{\bar{X}_{A^+}}{(1 - \bar{X}_{A^+})} = K_{B^+}^{A^+} \frac{X_{A^+}}{(1 - X_{A^+})}$$

Enačba kaže delež vezanega iona glede na koncentracijo iona v vodni fazi.

Vezava ionov na anionski izmenjevalec



Separiranje z ionsko izmenjavo

Primer: 2 iona v raztopini (A^- in B^-)! A^- se na izmenjevalec veže močnejše!

1. stopnja: vezava obeh ionov
2. stopnja: eluiranje

Kolono eluiramo s C^- (ki se veže slabše kor A^- in B^-)

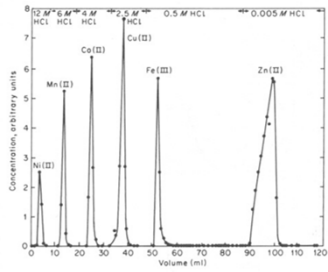
Majhna koncentracija C^- : ni elucije

Večja koncentracija C^- : eluiramo B^-

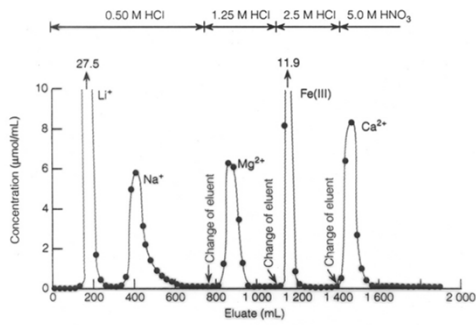
Visoke koncentracije C^- : eluiramo A^-

Gradientno eluiranje!

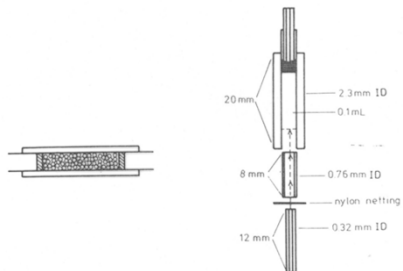
Ločevanje ionpov na anionskem izmenjevalcu



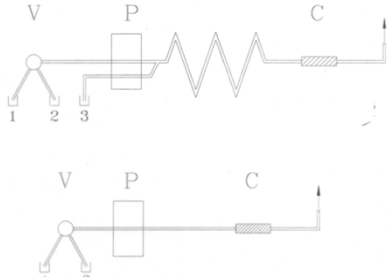
Ločevanje ionov na kationskem izmenjevalcu - primer gradientne elucije



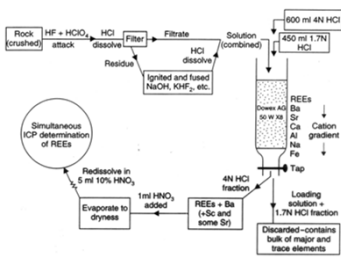
Ionsko izmenjevalna kolona



Koncentriranje z ionsko izmenjavo

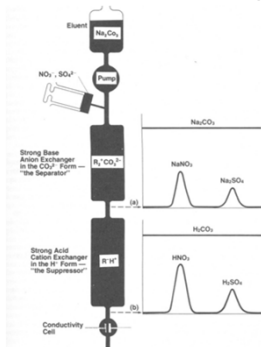


Primer uporabe ionske izmenjave pri analizi realnih vzorcev



Schematic diagram showing the stages in the rare earth element preparation and preconcentration procedure for ICP-AES determination. Reprinted with kind permission of Chapman & Hall from *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, M. Thompson and J. N. Walsh, 1989, Blackie and Son Ltd.

Supresorska ionska kromatografija



Supresor pri ionski kromatografiji

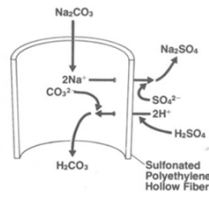
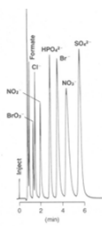


Figure 3. Hollow-fiber suppressor uses an ion exchange membrane in tubular form to continuously condition eluent

Primer ločevanja ionov pri ionski kromatografiji



Concentrations:	
F ⁻	2 ppm
Formate	8 ppm
BrO ₃ ⁻	10 ppm
Cl ⁻	4 ppm
NO ₂ ⁻	10 ppm
HPO ₄ ²⁻	20 ppm
Br ⁻	20 ppm
NO ₃ ⁻	20 ppm
SO ₄ ²⁻	25 ppm

Ionski izmenjevalci kot del membrane pri ionoselektivni elektrodi

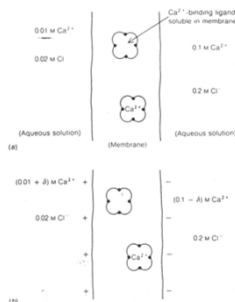
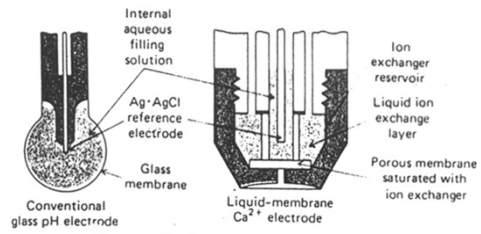


Figure 16-7 Mechanism of ion-selective electrode. (a) Initial conditions prior to Ca²⁺ migration across membrane. (b) After 4 moles of Ca²⁺ per liter have crossed the membrane, giving the left side a charge of +20 mol/L, and the right side a charge of -20 mol/L.

Membranska ionoselektivna elektroda



CIM ionsko izmenjevalne ploščice

