

1 IOI-TRUKEA

Helburuak

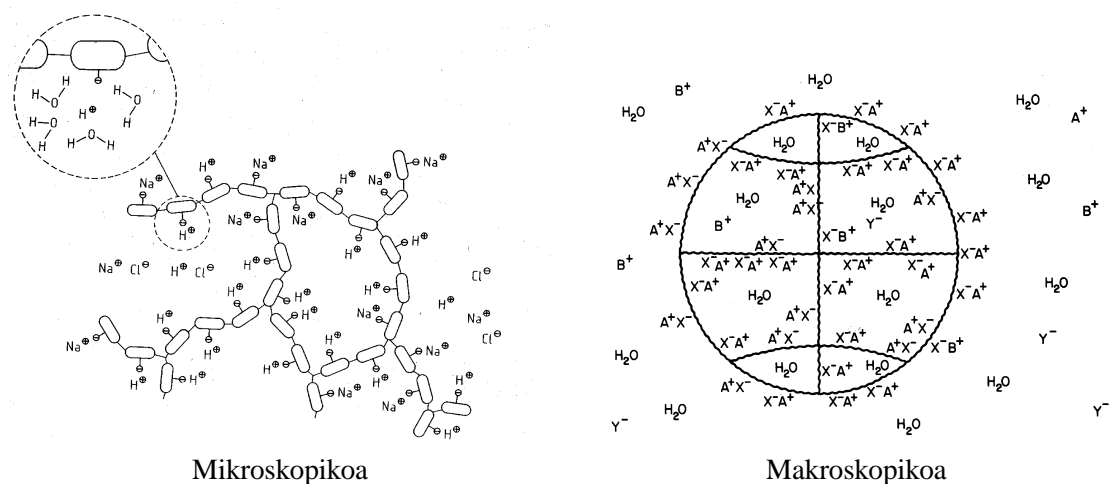
- Ioi-trukearen funtsa eta trukatzaileen ezaugarri fisiko-kimikoak jakitea.
- Oinarri kuantitatiboak ematea eta separazioaren egokitasuna aztertzea.
- Analitoen separaziorako erabilerak adieraztea.

Bibliografia

- R. Anderson, *Sample pretreatment and separation*, Analytical chemistry by open learning, John Wiley & Sons, New York, AEB, 1987
 - J. Inczedy, *Analytical applications of ion-exchangers*, Pergamon Press, Oxford, E.B., 1966
 - Z.B. Alfassi, C. M. Wai (ed), *Preconcentration techniques for trace elements*, CRC Press, Boca Raton (Fl.), AEB, 2000
-

1.1 Sarrera

Separazio-prozesu gehienetan bezala, ioi-trukean bi faseren nahastea daukagu: ur-disoluzioa eta **ioi-trukatzailea**; eta bi fase horietan ioiak truka daitezke. Ioi-trukatzailea edo erretxina uretan disolbaezina den solido makroporotsua da, eta uretatik ioi batzuk hartu eta, aldi berean eta kopuru baliokidean, beste ioi batzuk aska ditzake. Trukatzailearen eta ioiaren arteko loturak erretxinak dituen gune eraginkorretan gertatzen dira, funtzio-talde ionikoetan alegia. Funtzio-talde horiek trukatzailearen gune finkoak betetzen dituzte eta, trukatzailearen egitura fisikoarekin batera, ingurune kimikoarekin oreka kimikoa eta elektrokimikoa bermatzen ditu. Hori dela eta, trukatzailearen barnean dauden ioiak eta molekulak aske mugitzen dira, bai eremu elektrikoei edo baita difusioari esker. Horrez gain, funtzio-talde ionikoak elektrikoki orekan izateko kontra-ioiekin elkarturik agertuko dira. Trukatzailearen espazio-egitura, makroskopikoa eta mikroskopikoa, 1.1 irudian adierazi dira.



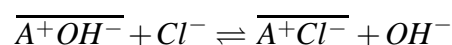
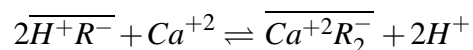
Irudia 1.1: Ioi-trukatzailearen espazio-egituraren adierazpenak

Trukatzen diren ioi-kargaren arabera, ioi-trukearen prozesuak bi motatakoak dira: katioi-trukea eta anioi-trukea. Hori dela eta, katioiak katioien ordeztukutzen dira edo anioiak anioien ordeztukutzen. Horren ondorioz, adibidez, Ca^{+2} eta Mg^{+2} disoluziotik kendu nahi izanez gero, Na^{+} edo H^{+} -aren ordeztuka daitezke. Lehendabiziko bereizketa horren laburpena 1.1 taulan bildu da.

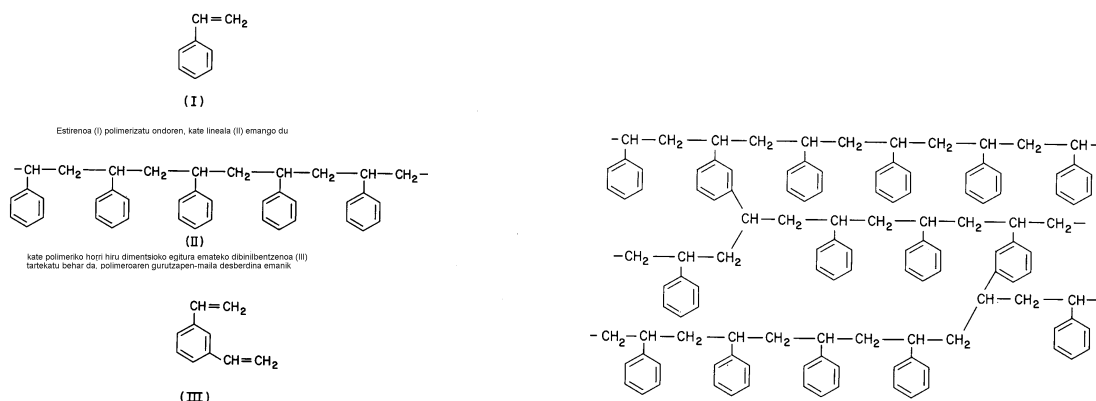
Taula 1.1: Trukatzaileen sailkapen orokorra.

Trukatzailea	Atxekitutako taldea	Ordezkatutako Taldea
Kationikoa	Anioia	Katioia
Anionikoa	Katioia	Anioia

Trukatzailearen arabera, ioi-trukeak beheko adierazpenak ditu:



Lehen kasuan, trukatzailan dauden H^{+} -ak Ca^{+2} -en ordeztukutzen dira eta bigarreanean, Cl^{-} -ak OH^{-} -en ordeztukutzen. Orokorrean, erauzketa likidoan bezala, trukatzailaren fasea goi-marratxoarekin adierazten dugu.



Irudia 1.2: Erretxinaren polimerizazioa (A) eta dibinilbentzeno-estireno polimeroaren egitura (B).

1.2 loi-trukatzaileen ezaugarri fisikoak

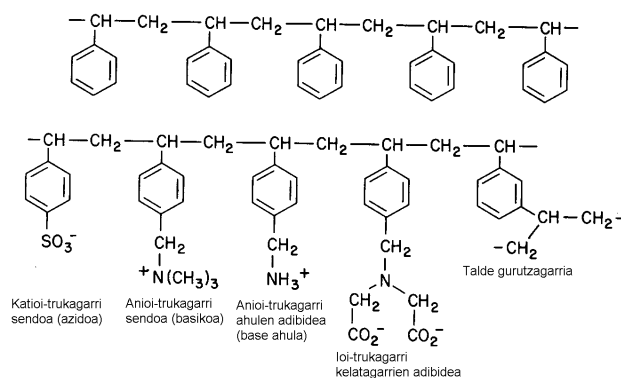
Solido asko trukatzeko gaitasuna izan arren, aplikazio analitikoak dituztenak eta industrian erabiltzen direnak **erretxina sintetikoak** dira, eta gehienek egitura polimerikoa dute. Trukatzaile gehienek egitura dibinilbentzeno-estireno (DBBE) polimeroan oinarritzen badira ere, poliakrilato-dibinilbentzeno, fenol-formaldehido edo polialkilaminak erabiltzen dira erretxinak osatzeko.

1.2(a) irudian ikus daitekeenez, poliestirenoa lineala da eta hiru dimentsioko egitura emateko dibinilbentzeno taldeak sartu behar dira. Estirenoarekiko dibinilbentzenoaren kopuru erlatiboak trukatzailaren gurutzapen-maila adierazten du eta, oro har, %2-tik %20-ra bitartekoak dira. Egitura polimeriko horretan, talde ionogenikoak sartzen dira trukatzaila lortzeko. Talde ionogenikoek izaera ionikoa dutenez, urarekiko atxikimendu handia erakutsiko dute. Dibinilbentzenoak sartutako gurutzapen-mailari esker erretxinak ez dira uretan disolbatzen. Disolbatzearen ordez, hiru dimentsioko egitura urarekin bat egitean puztutzen da eta matrize porotsu horretan zehar ioiak sartzen dira.

1.2.1 Funtzio-taldeak

- **Katioi-erretxinak.** Funtzio-taldearen arabera, katioi-trukatzaileak bi multzotan sailka daitezke:
 - Azido sendoak (az. sulfonikoak)
 - Azido ahulak (az. karboxilikoak)

- **Anioi-erretxinak.** Trukatzaile hauek era guztietako aminak izaten dira. Lehen bezala, bi multzotan sailkatzen dira:
 - Base sendoak (amina kuarternarioak)
 - Base ahulak (ordezkatzeko-maila txikiagoko aminak)
- **Erretxina kelatagarriak.** Funtzio-talde bat baino gehiago sartuz gero edo funtzio-talde bereziak erabiliz, trukatzaile kelatagarriak sortu dira. Besteak beste, gehien erabiltzen diren funtzio-taldeak hauexek dira: tiola (-SH), azido iminodiazetiko ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$), azido aminofosfonikoa ($-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}$) eta amidoxima ($-(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NOH}$). Erretxina horien selektibitatea pH-aren mende da.
- **Erretxina adsorbatzaileak** eta polimero inerteak. Berez, adsorbatzaileak ez dira ioi-trukatzaileak baina antzekoak dira oso. Oso erretxina porotsuak dira eta osagai ez-ionikoak edo arinki ionizatuak adsorbatzeko erabiltzen dira.



Irudia 1.3: Ioi-trukatzailetan erabiltzen diren talde ionogenoen sailkapena

1.2.2 Gurutzapen-maila eta porotasuna

Lehen esan bezala, dibinilbentzenoaren (DBB) edukia handitzean, erretxina zurrunagoa edo malgutasun txikikoa da. Horrez gain, gurutzapen-maila goreneko erretxinek oxidatzeko eragozpen handiak dituzte eta beraien egonkortasuna oso handia da. Gurutzapen-maila %10-12 baino handiagoa denean, erretxinaren egitura fisikoa oso gogorra da eta polimeroaren aktibazioa (gune eraginkorrak sartzea) oso zaila izateaz gain, ioien higadura matrize horren zehar oso geldoa da eta, beraz, trukerako eraginkortasuna oso baxua. Katioi-erretxina sendoekin, adibidez, eraginkortasun handiena %8-ko gurutzapen-mailarekin lortzen da.

Ioen mugikortasuna erretxinaren zehar handitzen denean, aldiz, karga bereko ioien arteko bereizketa eskasagoa da. Hori dela eta, ioi-atxikimendu egokiagoak edo erretxina selektiboagoak behar izanez gero, gurutzapen-maila handitu behar da. Adibidez, purutasun altuko ura tratatzeko % 10-12-ko gurutzapen-mailako erretxinak erabiltzen dira eta uraren tratamenduan %8-koak.

Erretxinen artean makroporotsuak eta gel-erretxinak ditugu. Erretxina makroporotsuak monomeroarekin eta beste osagai batekin ekoizten dira. Osagai lagungarri erabilienak heptanoa, gantz asetuak, C₄-C₁₀ alkoholak, etab. dira. Konposatu horiek ez dira polimerizatuko eta polimeroa hauspeatuko dute. Ohantzearen barnean sorturiko kanaltxoak porotasuna ematen diote erretxinari eta horiei esker, erretxina makroporotsuak deritzogu. Berezko porotasuna duten erretxinak aldiz, gel-erretxinak dira. Erretxina makroporotsuen kanaltxoak konpentsatzeko gurutzapen-maila garaiagoa eskatzen dute. Horri esker, gel-erretxinek baino egonkortasun fisiko eta kimiko handiagoa dute. Horrez gain, poroaren tamaina (100 nm-ko diametroa) handiagoa denez, gune eraginkorren eskuragarritasuna garaiagoa da erretxina makroporotsuetan eta, beraz, trukea arinago betetzen da.

1.2.3 Truke-ahalmena

Erretxinan dauden talde **trukatzaileen kopuruak** finkatzen du trukearen ahalmena. Trukatzailearen ahalmena erretxinaren pisu lehorraren kiloko molak¹ edo erretxina hezearen eta jalkitzearen litroko molak bezala ematen da.

$$C_p = \frac{R^- \text{ mol}}{\text{erretxina lehorraren kg}} \quad (1.1)$$

$$C_b = \frac{R^- \text{ mol}}{\text{erretxina hezearen l}} \quad (1.2)$$

Askotan, funtzio-taldearen izaera ezezaguna denez gero, horrekin bat dagoen kontraioiaren izena hartzen du trukearen ahalmenak. Esaterako, trukatzaile kationikoa H⁺ moduan bada, haren trukearen ahalmena H⁺-aren 2 mmol·ml⁻¹-koa dela esan daiteke. Modu berean, kaltzioaren 1.8 mmol·ml⁻¹-koa dela esan daiteke.

Funtzio-talde eta egile desberdinetako erretxinak 1.2 taulan bildu dira, haien truke-ahalmenarekin batera. Oro har, erretxina gehienek truke-ahalmen parekoa dute, beraz baten edo bestearen erabilera beste parametro batzuren arabera aukeratzen dugu.

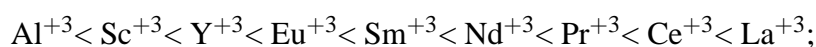
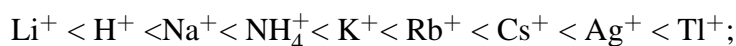
¹Jatorrizko definizioak eta erabilera hedatuena baliokideak erabiltzen ditu molaren orde. Hemen, baliokidearen erabilera erabat baztertu nahi denez, beti moletan ematen saiatuko gara .

Taula 1.2: Zenbait erretxinen ezaugarriak

Talde eraginkorra	Izena	Oharrak	Truke-ahalmena		Egilea
			$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$	
-SO ₃ H	Amberlite IR 120	gel-erretxina	4.2	1.9	Rohm & Haas
	Dowex 50	DBB % 1etik-% 16ra	5.4-5.1	0.4-2.4	Dow Chemical
	Lewatit S100		4.75	2.3	Bayer
-COOH	Amberlite IRC 50		10	3.5	Rohm & Haas
	SBR	gel-erretxina	3.6-2.0	0.4-1.4	Dow Chemical
-N(CH ₃) ₃ ⁺	Duolite A101		4.0	1.3	Rohm & Haas
-NR ₃ ⁺	Lewatit M 500		3.3		Bayer
-NHR ⁺ edo -NH ₂ R ⁺	Duolite A30B		9.1	2.5	Rohm & Haas

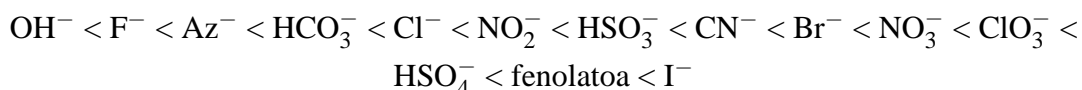
1.2.4 Selektibitatea

Ioiak modu desberdinetan adsorbatzen dira erretxinaren arabera, hau da, erretxinak eta baldintza fisiko-kimikoek baldintza selektiboak eskeintzen dute separazioak egiteko. Katioi-erretxina sendoaren kasuan, adsortzioaren indarrak segida hauek ditu ioi-kargaren arabera :



Karga bereko ioiak baldin badira, **ioi hidratatuaren tamaina** txikitzen denean adsortzioaren indarra sendotzen da. Hala ere, kasuak-kasu, sailkapena egiteko orduan, aldagai asko kontuan izan behar dira, besteak beste, konplexuak eratzeko gaitasuna.

Anioi-erretxina sendoen kasuan antzeko segidak egin daitezke anioiaren tamaina eta karga eta erretxinaren ezaugarriak kontuan harturik. Adibidez, Dowex 1 erretxinari dagokiona hauxe da:



1.2.5 Erretxinaren egonkortasuna

Gurutzapen-mailak erretxina sintetikoak uretan disolbatu gabe erabiltzea bermatzen da. Hala ere, oso baldintza oxidagarrietan (Cl_2 edo CrO_4^{2-}) matrize polimerikoa desegin daiteke eta degradazioaren ondoko eratorriak gainontzeko trukatzailea ostopa dezake, batez ere anioi-erretxinetan.

Erretxina polimerikoekin pH-bitarte zabalean lan egin daiteke. Hala ere, baldintza oso azidotan (HCl 9-10 mol·dm⁻³) edo basikotan (NaOH 2 mol·dm⁻³) zenbait erretxinen deskonposizioarekin aurki daiteke. Zentzu honetan, anioi-trukatzaileak baldintza basikoetara askoz sentikorrangoak dira.

Egonkortasun kimikoaz gain, kontuan izan behar da erretxinaren egonkortasun termikoa, mekanikoa eta osmotikoa, batez ere industri-erabileretan. Dena den, erretxinak bustita egon behar dute ahalik eta gehien eta ez dute pairatu behar tenperaturaren aldaketa bortitzarik.

Beste ezaugarri fisiko batzuk erretxinaren dentsitatea, partikulen tamaina eta hezetasunaren edukia da, baina horien esanahia eta aplikazioa eskala handiko separaziotan kontuan izan behar da soilik.

1.3 ioi-trukearen aplikazioak

Aurreko separazio orokorreko gaian (6. gaian alegia) aipatu bezala, hiru bide - separazio bakunak, bakunen segida eta jarraiak, hain zuzen- erabili daitezke ioi-trukean. Separazioari ekin baino lehen, halere, erretxina prestatu behar da. Horretarako, urrats hauek segitu behar dira:

- Erretxina eta disolbatzailearen (uraren) arteko oreka. Erretxina lehorra bada urarekin bat jarri ondoren puztuko da. Beraz, handitze-prozesua gauzatu arte, elkarrekin utziko dira erretxina eta ura.
- Erretxinaren garbiketa disoluzio azidoarekin eta basikoarekin. Horrela polimerizazioaren azpiproduktuak edo aurreko erabileraren hondarrak garbituko dira.
- Erabiliko den disoluzioarekin orekatzea. Ur-faseren arteko bapateko aldaketa osmotikoa saihesteko, indar ionikoaren aldaketak arintzeko eta erretxinaren paketatzearen eraldaketak saihesteko, hain zuzen, disoluzio berriarekin orekatu behar da.
- Erretxinari dagokion ioi-eran prestatu. Erabilpenaren arabera, erretxinaren talde ionogenikoen kontra-ioiak egokitu behar dira. Hau da, katioi-trukatzailea bada, erabaki behar da, adibidez, H^+ eran edo Na^+ eran egokitu behar den.

Horrelako prestatze-lanak bukatu eta gero, erretxina prest dago trukeko. Aipatu dugun bezala, trukea hiru modutan aurrera eraman daiteke:

- Truke bakunak. Erretxinaren masa pisatu eta egokitu ondoren, ur-disoluzio ionikoarekin eragin daiteke edozein hauspeakin ontzitan. Bide honek separazioaren gutxieneko baldintza bete arren, ez da gehien erabiltzen dena.
- Zutabeko trukea. Erretxina prestatu ondoren, zutabea (30 - 60 cm luzera eta 1-2 cm diametro) kokatu behar da. Erretxina beti egoera hezean izanik, zutabetik zehar, grabitatez, pasaraziko da elektrolitozko disoluzioa, eta beheko irteeratik bereizitako zatikiak bilduko dira. Baldintza horretan, oreka kimikoak ez ezik, baldintza hidrozinetikoak kontuan izan behar dira, trukea dinamikoa baita. Hori dela eta,

fase mugikorraren fluxua da truke honen beste baldintza bat. Gehien bat, fluxuak balio baxuetara ($1-3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) mugaturik daude, ahalik eta etekin hoberen lortzeko. Truke bakunean ez bezala, truke-oreka urrats askotan betetzen da eta, horren bitartez, etekinak askozaz handiagoak dira.

- Ioi-trukearen kromatografia. Zutabeko trukearen antzerakoa izan arren, zutabeko neurriak (10-20 cm-ko luzera eta 4.6 mm-ko diametroa) eta erretxinaren partikulak txikiagoak dira, eta disoluzioa presio altuaren bitartez pasarazten da erretxinatik zehar. Bide hau oso erabilia da ioi askotariko nahaste diluituak separatzeko eta determinatzeko.

Taula 1.3: Trukatzailearen egitura eta aplikazioak

Funtzio-taldea	pH bitartea	Aplikazioak	Adibideak
$-\text{SO}_3^-$	(1-14)	Katioi-trukatzaile orokorra	Amberlite 1R120 Dowex 50
$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	(0-13)	Anioi-trukatzaile orokorra	Amberlite 1RA-400 Dowex 1
$-\text{COO}^-$	(5-14)	Base sendoetarako	Amberlite IRC-150 Zerolit 226
$-\text{CH}_2\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2\text{NH}_2^+(\text{CH}_3)$	(0-9)	Azido sendoetarako	Duolite A303
$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$	(6-8)	Metalaren arabe- ra	Dowex A-1 Chelex-100

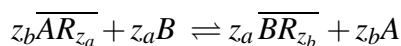
Ioi-trukearen erabilerak 50-70 hamarkadaren bitartean bultzatu ziren erauzketa likido-likidoaren ordezkotara gisa eta ioi metalikoen separazioan eta aurrekontzentrazioan. 80. hamarkadatik aurrera, teknika instrumentalen garapenari esker, determinazio analitikoak sentikorrak eta selektiboak direnez, azterren analisiak ez du lehen besteko aurreseparazioak edo aurrekontzentrazioak egin behar. Hala ere, ioi-trukearen garrantzia eta erabilera beste eremuetara hedatu da, batez ere bizitza-zientzietan eta bioteknologian. Nolanahi ere, ioi-trukea hiru multzotan sailka daitezkeen prozesu kimiko askoren oinarria da:

1. **Ordezkatzea.** Ioi preziatua (kobrea edo nikela, esaterako) ordezkari daiteke balio gutxiko beste ioi batekin. Modu beretsuan, toxikoa den zianuroa toxikoa ez den beste anioiarekin ordezkari daiteke.

2. **Separazioa.** Bestelako ioiak dituen nahastea ioi-trukatzailearen zutabetik zehar pasarazi ondoren, ioiak banaka edo multzoka eluituko dute, erretxinaren atxikimenduaren arabera.
3. **Eliminazioa.** Ur-desmineralizatua presta daiteke H^+ eta OH^- eran dagoen erretxinetik zehar ura pasarazi eta gero.

1.4 ioi-trukearen oreka

A^{+z_a} eta B^{+z_b} katioak R^- trukatzailearekin disoluzioan bat egin eta gero, oreka hau betekoa da:



eta haren konstante termodinamikoa honela eman daiteke:

$${}^o K = \frac{\{\overline{B}\}^{z_a} \{A\}^{z_b}}{\{\overline{A}\}^{z_b} \{B\}^{z_a}} \quad (1.3)$$

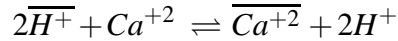
Aktibitateen ordeztu kontzentrazioak idatziz gero:

$${}^o K = \frac{[\overline{B}]^{z_a} [A]^{z_b}}{[\overline{A}]^{z_b} [B]^{z_a}} \cdot \frac{\overline{\gamma}_B^{z_a} \cdot \gamma_A^{z_b}}{\overline{\gamma}_A^{z_b} \cdot \gamma_B^{z_a}} \quad (1.4)$$

$\overline{\gamma}_B^{z_a}$ eta $\overline{\gamma}_A^{z_b}$ magnitude konplikatuak dira kalkulatzeko eta, baldintza gehienetan, konstante direla onar daiteke. Halaber, ur-faseko espezieen aktibitate-koefizienteak kalkulagarriak izan arren, ingurune ionikoa konstante bada, aktibitate-koefizienteen balioak konstanteak izango dira. Horrenbestez, baldintza orokorrari dagokion estekiometria-konstantearen balioa hau da:

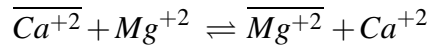
$$K = \frac{[\overline{B}]^{z_a} [A]^{z_b}}{[\overline{A}]^{z_b} [B]^{z_a}} = {}^o K \frac{\overline{\gamma}_A^{z_b} \cdot \gamma_B^{z_a}}{\overline{\gamma}_B^{z_a} \cdot \gamma_A^{z_b}} \quad (1.5)$$

Horrela emandako konstanteari selektibitate-konstantea ere deritzo, eta $K_{z_b A}^{z_a B}$ moduan edo, $z_a = z_b$ denean, K_A^B adieraz daiteke. Adierazpen horietan, azpi-indizean dagoen katioia da hasieran erretxinan dagoena eta goi-indizean dagoena hasieran disoluzioan dagoena adierazi nahi du. Adibidez:



$$K_{2H^+}^{Ca^{+2}} = \frac{[\overline{Ca^{+2}}] [H^+]^2}{[\overline{H^+}]^2 [Ca^{+2}]} \quad (1.6)$$

edo honetan:

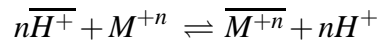


$$K_{Ca}^{Mg} = \frac{[\overline{Ca^{+2}}] [Mg^{+2}]}{[\overline{Mg^{+2}}] [Ca^{+2}]} \quad (1.7)$$

Edozein kasutan, konstantearen balioa 1 bada, trukatzaileak ez du katioarekiko inolako selektibitatearik.

Zoritxarrez, aspaldiko tradizioa bide dela, bibliografian biltzen diren konstanteak ez dira K_A^B eratakoak baizik eta $K_{A/z_a}^{B/z_b}$ eratakoak, baliokide baten trukeari dagokiona, hain zuzen, eta ez mol bati legokiokiena.

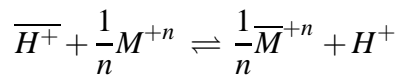
Adibidez, truke honen arabera:



erreakzioari dagokion konstante molarra hauxe da:

$$K_{nH^+}^{M^{+n}} = \frac{[\overline{M^{+n}}] [H^+]^n}{[\overline{H^+}]^n [M^{+n}]} \quad (1.8)$$

Baliokidearen trukeari dagokion orekarena, aldiz,



adierazpen honekin idatzi behar dugu:

$$K_{H^+}^{M^{+n}/n} = \frac{[\overline{M^{+n}}]^{1/n} [H^+]}{[\overline{H^+}] [M^{+n}]^{1/n}} \quad (1.9)$$

Kontzentrazio eskalen arteko baliokidetzak kontuan harturik, hots

$$\left(K_H^{M/n}\right)^n = K_{nH}^M \quad (1.10)$$

edozein orekaren konstante molarra berkalkula daiteke.

Beste adibide batean idatz daitezkeen adierazpenak hauek dira

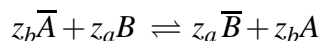
$$\frac{1}{2}\overline{A^{+2}} + \frac{1}{3}\overline{B^{+3}} \rightleftharpoons \frac{1}{3}\overline{B^{+3}} + \frac{1}{2}\overline{A^{+2}}$$

$$K_{A/2}^{B/3} = \frac{[\overline{B^{+3}}]^{1/3} [A^{+2}]^{1/2}}{[\overline{A^{+2}}]^{1/2} [B^{+3}]^{1/3}} \quad (1.11)$$

beraz

$$\left(K_{z_b A}^{z_a B}\right) = \left(K_{A/z_b}^{B/z_a}\right)^{z_a z_b} \quad (1.12)$$

Bide berean, edozein bi katioiren trukeak jakinak badira H^+ -arekin, katioi horien arteko trukearen konstantea kalkulagarria izango da.



$$K_{z_b A}^{z_a B} = \frac{\left(K_{z_b H}^B\right)^{z_a}}{\left(K_{z_a H}^A\right)^{z_b}} \quad (1.13)$$

Oro har, $K_A^B > 1$ bada, B-aren aurreko atxikimendua A-ren aurrekoa baino nabarmenagoa dela esan nahi du. Hala ere, konstanteen balioek talde ionogenikoen eta erretxinaren gurutzapen-mailaren mendetasuna dute, 1.4 taulan bildutako balioek erakusten duten bezala. Esaterako, gero eta gurutzapen-maila garaiagoa izan, erretxinaren selektibitatea handiagoa da, hau da, trukearen konstanteak handiagoak dira. Talde ionogenikoak azido edo base sendoak badira, aldiz, selektibitatea ioi-kargaren arabera izaten da, handiagoa izanik arik eta karga handiagoa izan.

1.1. Adibidea. %4ko gurutzapen-mailako Dowex-50 erretxinari dagozkion Na^+ , Ni^{+2} , eta Cr^{+3} -ren $K_{H^+}^{M/n}$ konstanteak 1.20, 1.16 eta 2.5 dira hurrenez hurren. Eman

1. Na^+ , Ni^{+2} , eta Cr^{+3} -ren $K_{nH^+}^M$ konstanteak

Taula 1.4: Katio-trukatzaile sulfonikoaren selektibitate-koefizienteak.

Katioia	Gurutzapen-maila			
	%4	%8	%12	%16
H ⁺	1	1	1	1
Li ⁺	0.9	0.85	0.81	0.74
Na ⁺	1.3	1.5	1.7	1.9
NH ₄ ⁺	1.6	1.95	2.3	2.5
K ⁺	1.75	2.5	3.05	3.35
Rb ⁺	1.9	2.6	3.1	3.4
Cu ⁺	3.2	5.3	9.5	14.5
Ag ⁺	6.0	7.6	12.0	17.0
Mn ⁺²	4.85	5.52	6.25	7.3
Mg ⁺²	5.75	6.25	6.75	7.85
Zn ⁺²	6.75	7.3	7.85	9.0
Cu ⁺²	7.3	8.4	9.6	15.6
Ca ⁺²	11.55	15.2	21.15	33.65
Pb ⁺²	29.15	56.25	102	210
Ba ⁺²	37.8	75.7	134.5	272

2. $K_{2Na^+}^{Ni^{+2}}$ eta $K_{3Na^+}^{Cr^{+3}}$ konstanteen balioak

3. $K_{Na^+}^{Ni^{+2}/2}$ eta $K_{Na^+}^{Cr^{+3}/3}$ konstanteen balioak

- Emandako adierazpen orokorrari segituz, ondoko baliokidetzak idatz daitezke:

1. $K_H^{Na} = 1.20$

2. $K_{2H}^{Ni} = \left(K_H^{Ni/2}\right)^2 = 1.34$

3. $K_{3H}^{Cr} = \left(K_H^{Cr/3}\right)^3 = 15.62$

- Sodioaren trukeari dagozkion orekak, aldiz:

1. $2\overline{Na^+} + Ni^{+2} \rightleftharpoons \overline{Ni^{+2}} + 2Na^+ \quad K_{2Na}^{Ni} = \frac{K_{2H}^{Ni}}{(K_H^{Na})^2} = 0.934$

2. $3\overline{Ni^{+2}} + 2Cr^{+3} \rightleftharpoons \overline{2Cr^{+3}} + 3Ni^{+2} \quad K_{3Ni}^{2Cr} = \frac{(K_{3H}^{Cr})^2}{(K_H^{Ni})^3} = 100.2$

- Aurreko konstanteen balioak baliokide baten trukaketarako:

1. $K_{Na}^{Ni/2} = (K_{2Na}^{Ni})^{1/2} = 0.966$

$$2. K_{Ni/2}^{Cr/3} = (K_{3Ni}^{2Cr})^{1/6} = 2.51$$

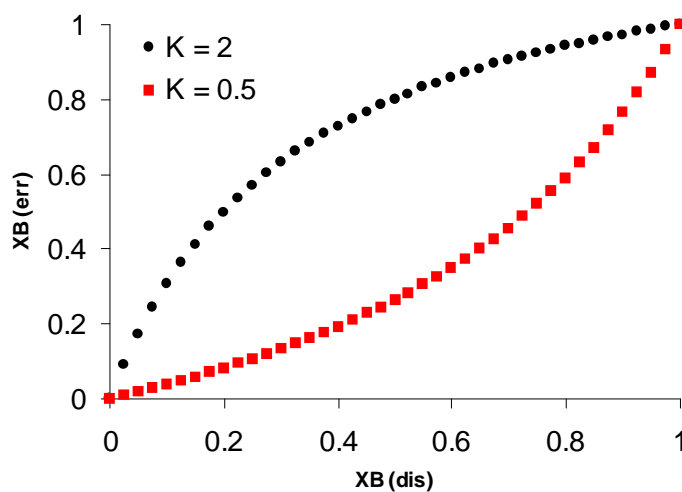
Disoluzioan eta erretxinean dauden ioiak A eta B baldin badira, fase bakoitzeko mol-frakzioak (X_i) kalkula daitezke. Ioi-trukearen orekaren adierazpena, beraz, honelaxe berriatz daiteke:

$$\frac{[B]}{[A]} = K_A^B \frac{[B]}{[A]} \quad (1.14)$$

Kontzentrazioen ordean mol-frakzioak erabili ondoren, hauxe lortuko genuke:

$$\frac{\bar{X}_B}{1 - \bar{X}_B} = K_A^B \frac{\bar{C}}{C} \frac{X_B}{(1 - X_A)} \quad (1.15)$$

non C eta \bar{C} disoluzioan eta erretxinan dauden ioien kontzentrazio osoak diren. Modu horretan irudikatutako funtzioak (\bar{X}_B vs. X_B) ioi-trukearen isotermak dira, 1.4 irudian egin den bezala.



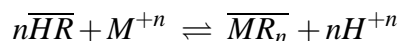
Irudia 1.4: Selektibitate-koefizientearen (K_A^B) arabera trukearen isotermak.

1.4.1 Banaketa-koefizientea

Banaketa-koefizientea (D-a) honela definitu da, erretxinan dagoen ioiaren kontzentrazio osoaren eta ur-disoluzioan dagoen kontzentrazio osoaren arteko erlazioa hain zuzen, erauzketa likidoan egin den bezala.

$$D = \frac{[\overline{M}^{+n}]_{\text{osoa}}}{[M^{+n}]_{\text{osoa}}} \quad (1.16)$$

eta ur-fasean beste inolako orekarik ez badago, ioiaren kontzentrazio osoa C_M izango da. Modu berean, erretxinan dauden ioiak M^{+n} eta H^+ baldin badira, $\overline{C}_M = [\overline{M}^{+n}]$ dela onartuko da. Hurrengo trukearen adierazpen orokorrari



dagokion truke-konstantea hoxelaxe idatz dezakegu:

$$K_{truke} = \frac{[\overline{M}] [H^+]^n}{[\overline{H}]^n [M^{+n}]} \quad (1.17)$$

Banaketa-koefizientearen definiziotik abiatuta, eta inongo orekarik ez baldin badago, erlazio hau beteko da:

$$\frac{[\overline{M}^{+n}]}{[M^{+n}]} = D = K_{truke} \frac{[\overline{H}^+]^n}{[H^+]^n} \quad (1.18)$$

Lortutako adierazpen horretan logaritmoak hartu ondoren:

$$\log D = \log K_{truke} + n \cdot \log [\overline{H}^+] + n \cdot pH \quad (1.19)$$

Banaketa-koefizientea masaren edo masa-kopuruaren erlazio gisa (mol-etan) adieraz daiteke kontzentrazioen ordeiz. Horrela lortutako magnitudeari **finkapen-zenbakia** deritzo (τ) eta bi eratara eman daiteke: erretxinaren bolumenarekiko edo masarekiko.

$$\tau_M = \frac{M - \text{aren molak erretxinan}}{M - \text{aren molak disoluzioan}} = \frac{B_r [\overline{M}]}{B_d [M]} = r \cdot D \quad (1.20)$$

$$\tau_M = \frac{M - \text{aren molak erretxinan}}{M - \text{aren molak disoluzioan}} = \frac{\text{Masa}_r [\overline{M}]}{B_d [M]} = \frac{\text{Masa}_r \cdot D}{B_d} \quad (1.21)$$

Nolanahi ere, **separazioaren etekina** (%) honelaxe eman daiteke:

$$\%R = \frac{\text{erretxinako } M - \text{aren molak}}{M - \text{aren mol osoak}} \cdot 100 = \frac{\tau_M}{\tau_M + 1} \cdot 100 \quad (1.22)$$

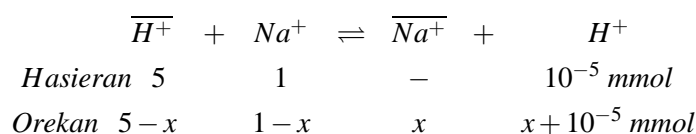
Horrenbestez, kuantitatibitasuna bermatzeko (esaterako %99.9-an) banaketa-koefizientea zenbatekoa izan behar den eman daiteke eta, hori finkatuz gero, emandako erretxinaren

masaren edo bolumenaren eta disoluzioaren bolumenaren arabera truke-orekaren balioa eman daiteke.

$$\tau_M = 10^3 = \frac{masa_r \cdot D}{B_d} \text{ edo } \frac{B_r \cdot D}{B_d} \quad (1.23)$$

1.2 Adibidea. Eman Na^+ -aren separazioaren etekina H^+ -erako katioi-erretxinaren 1 g-arekin bat eginez gero. Erretxinaren truke-ahalmena $5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ -koa da eta NaCl -aren $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -ko 100 ml-ko disoluzioarekin nahastu da pH 7.0-an ($K_H^{\text{Na}} = 1.56$).

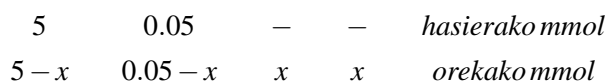
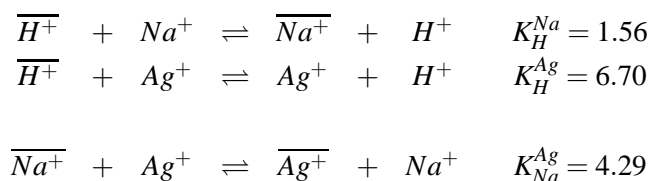
Orekaren adierazpena ondoko eran idatz daiteke:



$$K_H^{\text{Na}} = \frac{[\overline{\text{Na}^+}][\text{H}^+]}{[\overline{\text{H}^+}][\text{Na}^+]} = 1.56$$

Na^+ -aren (x) 0.88 mmol geratu dira erretxinan atxekituta, beraz %R = %88-koa da.

1.3 Adibidea. Eman Ag^+ -aren erretentzioaren etekina, Na^+ -erako katioi-erretxinaren 1 g, Ag^+ -aren $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -ko 50 ml-arekin nahastu ondoren. Erretxinaren truke-ahalmena $5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ da eta truke-konstanteak hauexek dira:



$$x = 0.0498 \Rightarrow \%R = \%99.7$$

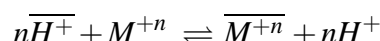
Erretentzioaren portzentaia altu samarra da, batez ere konstanteen balioak altuak baitira. Horrez gain, Ag^+ -aren masa (0.05 mmol) txikiagoa da Na^+ -arena baino eta biak erretxinaren ahalmena baino txikiagoak dira.

1.4.2 Beste oreka batzuen eragina

Ur-disoluziotan trantsizio-metalek dituzten beste erreakzio batzuk direla eta, ioi-trukearen gaineko eragina nabaria izaten da. Metalak dituen erreakzioak areagotzen diren neurrian, sodio edo protoiaren ordezkotrukea gutxitzen dela nabarmentzen da.

Erreakzio eraginkorrenak hidroxokonplexuen formazioarena eta konplexazioa izaten dira. Esaterako, hainbat ioi-truke pH neutro edo arinki basikotan ematen da amoniako-, zianuro- edo estekatzaille karboxiliko-girotan. Bestetan, baldintza oso azidoak (HCl) erabiltzen direnean, ezin dira arbuia, besteak beste, klorokonplexuen eragina.

Baldintza hauetan, masa-balantzeen ekuazioak ebazteko konputagailuen bidezko algoritmo eraginkorrak erabili behar dira edo, baldintzazko metodologiaz baliatuz, ebazpen hori erraztu behar da. Azken aukeraren arabera, erabilitako konstanteak baldintzazkoak izango dira, albo-erreakzioen koefizienteak sartu eta gero.



$$(K_{nH}^M)' = \frac{[\overline{M^{+n}}][H^+]^n}{[\overline{H^+}]^n[M^{+n}]'} = \frac{K_{nH}^M}{\alpha_M} \quad (1.24)$$

Aurreko banaketa-koefizientearen adierazpenetara (ek. 1.18 edo 1.19) eramanez gero, ondoko erlazioa idatz dezakegu

$$\log D = \log K_{truke} + n \cdot \log [\overline{H^+}] + n \cdot pH - \log \alpha_{M()} \quad (1.25)$$

1.4 Adibidea. Demagun Na^+ -erako Dowex 50*8 erretxinaren 2 g, $NaClO_4$ 0.01 mol eta $Cu(NO_3)_2$ -aren 10^{-4} mol dituen 100 ml-ko disoluzioarekin bat egin dela. Eman kobreakaren banaketa-koefizientea.

Datuak: $K_H^{Na}=1.4$; $K_H^{Cu}=4.0$; truke-ahalmena $1.8 \text{ mmol} \cdot \text{ml}^{-1}$; dentsitatea $=0.35 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$

- Lehendabiziko arazoa disoluzioaren pH kalkulatzeko da.

$$M.B. C_{Cu} = [Cu^{+2}] + [Cu(OH)^+] = 10^{-3}$$

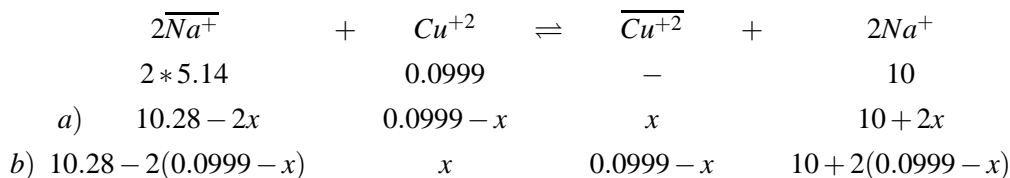
$$C_{NO_3^-} = [NO_3^-] = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{Na} = [Na^+] = 0.1$$

$$C_{ClO_4^-} = [ClO_4^-] = 0.1$$

Cu^{+2} espezie nagusia denez, ekuazio horien ebazpenak $[\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ dela ematen du. Bide batez, kobre askearen kontzentrazioa eman daiteke, hots, $[\text{Cu}^{+2}] = 9.99 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Aurreko emaitzetatik abiatutik, ohiko ebazpen numerikora pasa gintezke:



eta a eta b orekaren egoeraren bi adierazpen osagarrietatik, espezie guztien kontzentrazio askeak kalkula ditzakegu.

$$K_{2\text{Na}}^{\text{Cu}} = \frac{K_{2\text{H}}^{\text{Cu}}}{(K_{\text{H}}^{\text{Na}})^2} = 2.04$$

$$x = \text{Cu}^{+2} - \text{aren } 10^{-3} \text{ mmol disoluzioan}$$

Cu^{+2} -aren banaketa-koefizientea eta separazioaren etekina, beraz, ondokoak izango dira:

$$D = \frac{[\overline{\text{Cu}^{+2}}]}{[\text{Cu}^{+2}]} = \frac{(0.0999 - 10^{-3})/2}{10^{-3}/100} = 4945 \Rightarrow \%R = \%98.99$$

- Aurreko kasuaren NaClO_4 0.01 mol-aren ordeaz, NaAz -aren 0.01 mol badago, zein izango litzatekeen trukearen etekina?

$$\text{M.B. } C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{+2}] + [\text{Cu}(\text{OH})^+] + \sum [\text{CuAz}_i] = 10^{-3}$$

$$C_{\text{NO}_3^-} = [\text{NO}_3^-] = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{\text{Na}} = [\text{Na}^+] = 0.1$$

$$C_{\text{Az}^-} = [\text{HAz}] + [\text{Az}^-] + \sum i [\text{CuAz}_i] = 0.1$$

eta Az^- espezie nagusia denez, ekuazio horien ebazpenak $[\text{H}^+] = 1.45 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{Az}^-] = 9.94 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ direla ematen du. Emaitza horiekin, kobreakaren erreazio paraleloen koefizientea kalkula daiteke:

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{OH}, \text{Az})} = 1 + \beta_{1\text{oh}} [\text{OH}^-] + \beta_{1\text{Az}} [\text{Az}^-] + \dots + \beta_{4\text{Az}} [\text{Az}^-]^4 = 12.23$$

Aurreko baldintzetan erabili den konstantearen ordeaz, bere baldintzazko adierazpena erabili behar da honako honetan:

$$K_{2Na}^{Cu} = \frac{K_{2Na}^{Cu}}{\alpha_{Cu()}} = 0.166$$

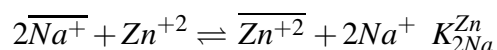
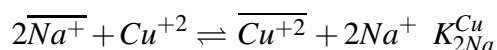
eta orekaren ebazpena burutuz gero

$$x = Cu^{+2} - \text{aren } 1.49 \cdot 10^{-2} \text{ mmol erretxinan atxekituta}$$

$$D = \frac{[Cu^{+2}]}{[Cu^{+2}]_f} = 8.77 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \%R = \%14.9$$

1.5 Trukearen bidezko separazioa

Separazioaren baldintza egokien kalkulua korapilotsua denez gero, beste prozedura bat proposa daiteke adibide batez baliatuz. Demagun Cu^{+2} eta Zn^{+2} katioiak separatu nahi ditugula. Horretarako Na^+ -erako katioi-erretxina erabiliko da. Jakina denez, Na^+ -ak ez du albo-erreakzio adierazgarririk ur-disoluzioan; Cu^{+2} eta Zn^{+2} , aldiz, bai. Demagun Cu^{+2} eta Zn^{+2} katioien disoluzioan Na^+ ere dagoela kontzentrazio adierazgarri batean. Gertaturiko trukeak ondoko erreakzioen bitartez adieraziko ditugu:



eta Cu^{+2} ari eta Zn^{+2} ari dagozkien truke-orekak erabiliz:

$$D_{Cu} = \frac{[\overline{Cu^{+2}}]}{[Cu^{+2}]} = K_{2Na}^{Cu} \frac{[Na^+]^2}{[Na^+]^2} \quad (1.26)$$

$$D_{Zn} = \frac{[\overline{Zn^{+2}}]}{[Zn^{+2}]} = K_{2Na}^{Zn} \frac{[Na^+]^2}{[Na^+]^2} \quad (1.27)$$

Katioi bakoitzaren banaketa-koefizientearen balioa emateko ondokoa kontuan izan behar dugu: katioi horren gainontzeko ur-faseko orekak, erretxinaren sodioaren kontzentrazioa

eta sodioaren kontzentrazioa uretan. Lehendabiziko puntua sinplea dirudi. Aurretik ikusi den bezala, albo-erreakzioen koefizientea erabiliz gero, oreka guzti horien eragina kontuan izango genuke. Sodioaren bi kontzentrazioak, aldiz, hurbilketa bikoitza du eta horien arabera, ebazpena desberdina izango da:

- Trukatuko diren ioiak aztarnak dira eta beraz erretxina ez da nabarmenki aldatuko ($\overline{C}_{Na} \simeq [\overline{Na}^+]$). Modu berean, disoluzioan dagoen sodioa konstantea dela onar daiteke. Baldintza horretan $[\overline{Na}^+] / [Na^+] \simeq kte$ denez, aurreko 1.26 eta 1.27 adierazpenak nabarmenki sinplifikatu ditugu.
- Aurreko egoera onargarria ez bada, bai disoluzioan dagoen sodioa aldagarria baita edo trukatutako kopurua handia direla, egoera bakoitzaren masa-balantzeak eta trukea ebaztu behar dira aldi berean eta bide iteratiboaren bidez.

Edozein kasutan, banaketa-koefizientearen kalkulua Excel moduko kalkulu-orrialdean egin daitekeenez, bertan simulatu edo ebaz daitezke baldintza kimiko gehienak eta log D-aren edo pH-arekiko (L-arekiko...) τ_M -aren edo %R-aren errepresentazioetatik baldintza kimiko egokienak ondorioztatu ditzakegu.

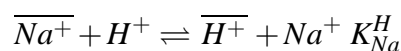
Oro har, A eta B ioiak separatu nahiez gero, erlazio hauek bete behar dira:

$$\tau_A \geq 10^3 \text{ eta } \tau_B \leq 10^{-3}$$

edo, modu berean:

$$\frac{g \cdot D_A^{0'}}{B} \geq 10^3 \text{ eta } \frac{g \cdot D_B^{0'}}{B} \leq 10^{-3} \quad (1.28)$$

Egoera berezia protoiarena da: H^+ -aren erretentzioa/trukea ez gertatzea pH oso azidotan hain zuzen. Hau da, $\tau_H \leq 10^{-3}$ desberdintasuna bete beharko da. H^+ -aren trukea kontuan hartuz:



$$K_{Na}^H = \frac{[Na^+][\overline{H}^+]}{[\overline{Na}^+][H^+]}$$

$$\frac{[\overline{H^+}]}{[H^+]} = \frac{1}{K_H^{Na}} \cdot \frac{[Na^+]}{[Na^+]}$$

eta $\tau_H \leq 10^{-3}$ denez gero:

$$10^{-3} \geq \frac{g \cdot [\overline{H^+}]}{B \cdot [H^+]} \rightarrow \frac{[\overline{H^+}]}{[H^+]} \leq \frac{B \cdot 10^{-3}}{g}$$

beraz:

$$\frac{1}{K_H^{Na}} \cdot \frac{[Na^+]}{[Na^+]} \leq \frac{B \cdot 10^{-3}}{g}$$

edo

$$\frac{g \cdot [Na^+]}{10^{-3} \cdot K_H^{Na} \cdot B \cdot [Na^+]} \leq 1 \quad (1.29)$$

Cu^{+2} -ren eta Zn^{+2} -ren separazioan bete beharko da protoien trukea arbuiatu ahal izateko.

1.5 Adibidea. Ca^{+2} eta Pb^{+2} dituen disoluzioa sodio erako Dowex 50*8 trukatzailearen 5 g-rekin egin da. Metalen disoluzioaren bolumena 100 ml-koa da eta metalen kontzentrazio osoa $C_M = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -koa da. Orobat, disoluzio horretan $C_{Na} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -koa eta $C_{EDTA} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -koa dira. Zein baldintzetan egin daiteke bi metal horien separazioa?

Datuak: $C_E = 1.8 \text{ mmol} \cdot \text{ml}^{-1}$, $\rho = 0.35 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$

Erretxina Na^+ -eran baldin badago, ondoko kontzentrazioak ontzat eman daitezke:

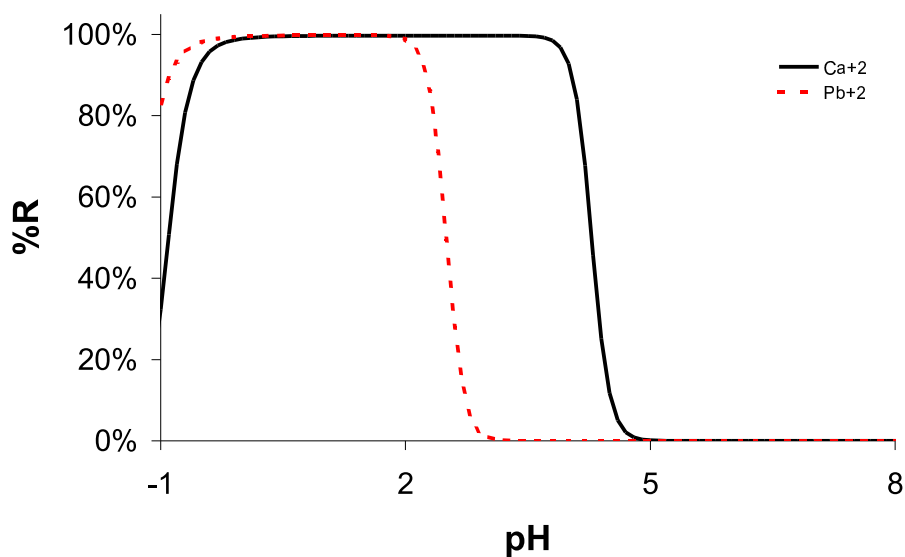
$$[\overline{Na^+}] = 5.14 \text{ mol} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$[Na^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

eta truke-konstanteak, aldiz:

$$K_{2Na}^{Ca} = 2.04 \quad K_{2Na}^{Pb} = 10.1$$

Aurreko banaketa-koefizientearen adierazpena erabili ondoren, katioi bakoitzaren finkapen-zenbakia kalkula daiteke eta horiekin trukearen etekina. Modu grafikoa adieraziz gero, katio horien pH-arekiko erretentzioa, separaziorako baldintza egokienak ondoriozta ditzakegu.

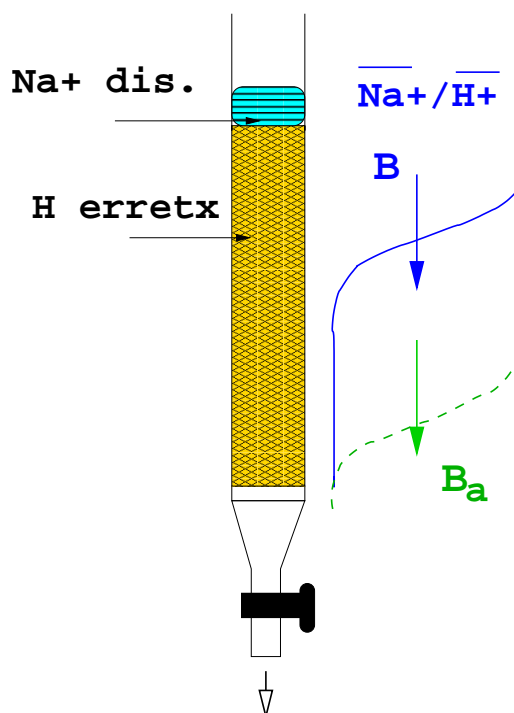


Irudiaren emaitzaren arabera, bi aukera ditugu: edo etekin garaiagoko erretentzioa erabili baldintza oso azidotan biak erretenitu arren edo baldintza ez horren azidoak erabili erretentzioa bakarrik Pb^{+2} -arena izateko, etekina txikiagoa izan arren.

1.6 loi-trukearen zutabeak

Hasieratik adierazi den bezala, zutabearena da ioi-trukearen modu erabiliiena eta, zalan-tzarik gabe, eraginkorrena. Izan ere, separazio-mota horren ezaugarriak berezitasun espe-zifikoak ematen dizkio zutabearen bidezko separazioari.

Demagun NaCl-aren disoluzioaren B_0 ml H^+ -erako zutabearen zehar pasarazi dela. Tru-kea zutabearen zehar gauzatu arren, B_0 bolumena gehitu ahala, Na^+ -aren eta H^+ -aren arteko trukeak perfila berezia du, 1.5 irudian adierazi den bezala. Hau da, zutabearen buruko erretxinak trukeari ekingo dio sodioarekin bat eginez gero eta berehala asetuko da. Beherago dagoen erretxina, oraindik H^+ -eran dagoena, trukatu gabeko sodioarekin orekatu eta trukearen beste urrats bat gertatuko da. Trukearen urrats-segida gertatuko da sodioaren disoluzioa beherantz doan neurrian, baina urrats bakoitzean disoluzioko so-dioaren kontzentrazioa gero eta txikiagoa da eta erretxinean geratzen den H^+ -a gero eta handiagoa.



Irudia 1.5: Zutabearen ematen den ioi-trukearen eluzioa

Gehitutako sodioaren disoluzioaren bolumena gero eta handiagoa den neurrian, behatuko den kontzentrazioen soslaia beherantz desplazatuko da. Na^+ beheko zutabeko muturretik irtetzen denerako gehitutako bolumenak zutabearen apurtze-bolumena (B_a) dela adieraziko du. Zutabearen apurtze-bolumenak zutabearen truke-ahalmen gorena adieraziko du eta horren bitartez zutabearen ezaugarri erabilgarria adieraziko da.

Ioi-trukatzailearen bidezko separazioaren helburua atxikitze edo truke kuantitatiboa denez, oso beharrezkoa da jakitea apurtze-bolumenaren gainean zerk eta nola eragiten duen. Besteak beste, faktorerik esanguratsuenak hauexek dira:

- Selektibitate-koefizientea (K_A^B)
- Erretxinaren ezaugarri fisikoak: partikula-tamaina, zutabearen luzera, fluxuaren abiadura...

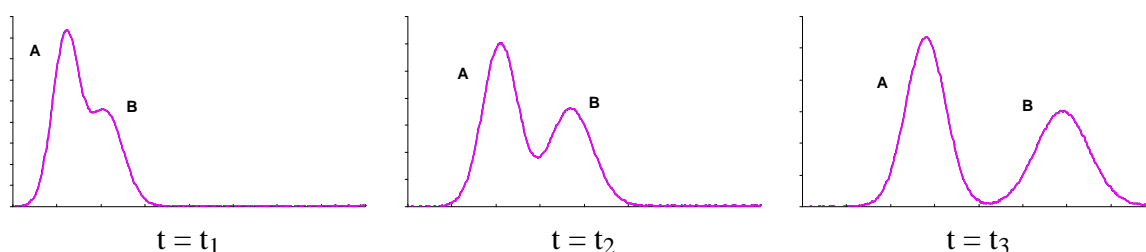
1.6.1 Ioi-trukearen kromatografia

Ohiko separazio kromatografikoak bezala, ioi-trukea hiru modutan erabili daiteke:

1. **Metodo frontala.** Demagun erretxina D-eran dagoela eta zutabetik zehar A, B eta C ioiak pasaraziko direla etengabe. Kontuan hartzen baldin badugu afinitatearen

hurrenkera $D < C < B < A$ dela, zutabetik irtetzen diren ioien hurrenkera D, C, B eta A izango da.

2. **Desplazamenduaren metodoa.** Aurreko egoeraren antzera baina B eta C ioien disoluzioaren bolumen txikia D-erako zutabetik zehar pasarazi ondoren, erreteniturik geratu diren B eta C ateratzeko A ioiaren disoluzioa pasaraziko da etengabe.
3. **Eluzioaren metodoa.** Aurreko ereduaren antzera baina A eta B ioiak ateratzeko D ioiaren disoluzioa pasaraziko da etengabe. Kasu honetan, A eta B ioiek multzo bakartua eman dezakete zutabetik zehar abiadura desberdinarekin higitzen baitira (ikus 1.6 irudia). Zutabearen beheko muturra irtetzean biak guztiz bananduak izan behar dira. Metodo hau da gehien erabiliko dena separazio analitikoan.



Irudia 1.6: Eluzioaren metodoa ioi-kromatografian.

Ioi-trukearen kromatografiak erabilera ugari ditu separazio analitikoetan. Oro har, ondoko hiru erabilerak azpimarra ditzakegu:

- **Ioi-truke osoan oinarritutako metodoak.** Kasu hauetan ioi-trukea desplazamenduzko erreakzioa da eta trukatzaille sendoak erabiltzen dira H^+ edo OH^- askatu eta horien kontzentrazioa bolumetrikoki determinatzeko. Metodo horren lekuko gatzaren kontzentrazio osoaren determinazioa da, hots, ur-laginetan dauden katioen eta anioen kontzentrazioen determinazioa. Horretarako, ur-laginaren alikuota bat katioi-trukatzailetik zehar pasarazi ondoren, eluitutako azidoa baloratuko da. Determinatutako H^+ -aren kontzentrazioa disoluzioak dituen katioi guztien kontzentrazioaren baliokidea da. Antzeko zerbait egin daiteke anioi-trukatzaillea erabiliz gero.
- **Ioi-interferentearen eliminazioa.** Katioien eta anioen determinazioetan, askotan, haien arteko bateraezintasunak daude. Hau da, zenbait anioiren determinazioa egi-teko ezin dira hainbat katioi egon, edo alderantziz. Horrelako baldintzetan, H^+ edo Na^+ -erako zutabetik zehar pasarazi ondoren interferitzen duten katioiak inolako eragin kaltegarririk ez duen H^+ -aren edo Na^+ -aren ordez ordezkatuko ditugu

eta bertan nahi den anioiaren determinazioa egin daiteke. Antzeko zerbait pentsa daiteke edozein aztarnaren determinazioa egin nahi denean beste katioi nagusiago bat dagoen disoluzioan. Horretarako, bai katioi nagusi hori erretenitzeko edo nahi den beste aztarna erretenitzeko katioi-trukatzaile egokiaren bidez egin daiteke.

- **Aztarnen aurrekontzentrazioa.** Ioi-metalikoaren disoluzioa katioi-erretxinatik zehar pasaraziz gero, disoluzioaren aztarnak erreteniturik geratuko dira erretxinan. Aztarna horiek berreskuratzeke disoluzioaren bolumen txikia erabiliko bada, aztarnen aurrekontzentrazioa lortuko dugu.

1.7 Ariketak

1 Eztabaidatu ia Ca^{+2} -a eta Cu^{+2} -aren banaketa lor daitekeen biak $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -ko 100 ml-ko disoluzioa eta Dowex 50*8 erretxinaren 2 g bat egiten badira. Kontuan hartu behar da ur-disoluzioak $\text{NaCl } 0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -a eta $\text{HEDTA } C_{\text{osoa}}=10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -a (azido moduan) dituela.

2 Aurreko ariketaren baldintzetan, eman metal bien erretentzio-portzentaia banaketa pH 4.0-an egiten bada eta HEDTA errektiboa azido eran gehitu beharrean gatz trisodiko bezala gehitu bada.

3 Eztabaidatu ia Fe^{+3} -aren eta La^{+3} -aren banaketa lor daitekeen ondoko nahastetik abiatuz: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.05 mmol, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0.05 mmol, Na_2EDTA 0.15 mmol eta NaNO_3 5.0 mmol 100 ml-tan disolbatu ondoren eta sodio eran dagoen Dowex 50*8 erretxinaren 2 g-rekin nahastu ondoren.

4 Demagun zutabea dugun H-erako Dowex 50*8 erretxinaren 25 ml-ren gainean Na^{+} $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -ko, Ca^{+2} $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -ko eta Mg^{+2} $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -ko disoluzioaren 25 ml gehitu ditugula. Eman katioi horien erretentzio-koefizienteak eta proposatu ondoko metodoen artean zein den egokiena kaltzioa eta magnesioa erretxinatik askatzeko :

- $\text{NaCl } 2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -aren 50 ml pasaraziz
- $\text{HCl } 2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -aren 50 ml pasaraziz
- $\text{Na}_2\text{EDTA } 0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -aren 25 ml (pH = 9-an) pasaraziz.

5 Dowex 50*8 katioi-trukatzailea eta Dowex 1*8 anioi-trukatzailea eskuragarriak badira, proposa ezazu nola banatuko dituzun ondoko osagaiak:

- Fe^{+3} eta Al^{+3} .
- Azetatoa eta zianuroa.
- Hg^{+2} eta Cu^{+2} amoniako-girotan.
- SO_4^{-2} eta SCN^{-} .

- Nitratoa eta Fosfatoa.
- Amonioa eta Potasioa.
- Bromuroa eta Ioduroa.
- Formiatoa eta Bentzoatoa.

6 Na^+R katioi-erretxinaren egokitasuna aztertu nahi da Al^{+3} -aren eta UO_2^{+2} -aren separazioan. Horretarako, ondoko taulan bildutako oreka-konstanteen balioak erabiliz gero:

Orekak (Na^+R)	log K
$\text{UO}_2^{+2} + 2 \text{Na}^+\text{R} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{R}_2 + 2 \text{Na}^+$	0.33
$\text{Al}^{+3} + 3 \text{Na}^+\text{R} \rightleftharpoons \text{AlR}_3 + 3 \text{Na}^+$	0.88
C_E ($\text{mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$)	1.35
ρ ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	0.29

100 ml-ko ur-disoluzioa ($C_{\text{Al}} = C_{\text{UO}_2^{+2}} = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) erretxinaren 10 g-tik zehar pasarazi dela jakin ondoren, zein pH-bitartean ziurta daiteke separazioaren kuantitatibitasuna?

Aurreko erauzketa metodoa konparatu behar ba da HK-aren bidezko erauzketa likidoarekin, aurreko ur-faseko 25 ml eta bolumen bereko toluenotan disolbaturiko HK-rekin ($C_{\text{HK}} = 5\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) batera jarritz gero. Erauzketa likidoaren bidezko oreka bilduma, ondoko taulan bildu da:

Orekak	log K
$\text{H}^+ + \text{K}^- \rightleftharpoons \text{HK}$	4.16
$\text{HK}_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{HK}_{\text{org}}$	3.1
$\text{UO}_2^{+2} + 2 \text{HK}_{\text{org}} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{K}_{2(\text{org})} + 2 \text{H}^+$	-0.84
$\text{Al}^{+3} + 3 \text{HK}_{\text{org}} \rightleftharpoons \text{AlR}_{3(\text{org})} + 3 \text{H}^+$	-4.31