

Ion Exchange Chromatography

Type of Chromatography

Annisa Fillaeli

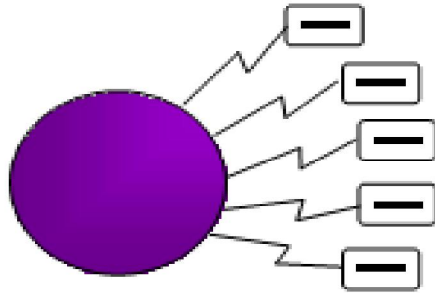
TUJUAN

- *Setelah pembelajaran ini selesai maka siswa dapat melakukan analisis kimia menggunakan resin penukar ion.*

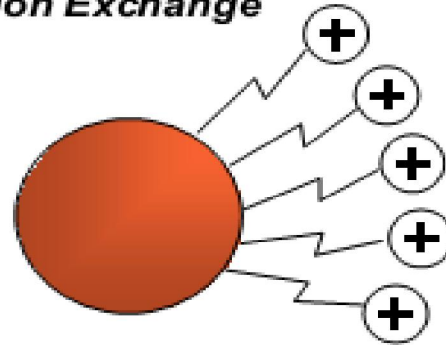
Ion Exchange Theory

Cation Exchange vs Anion Exchange

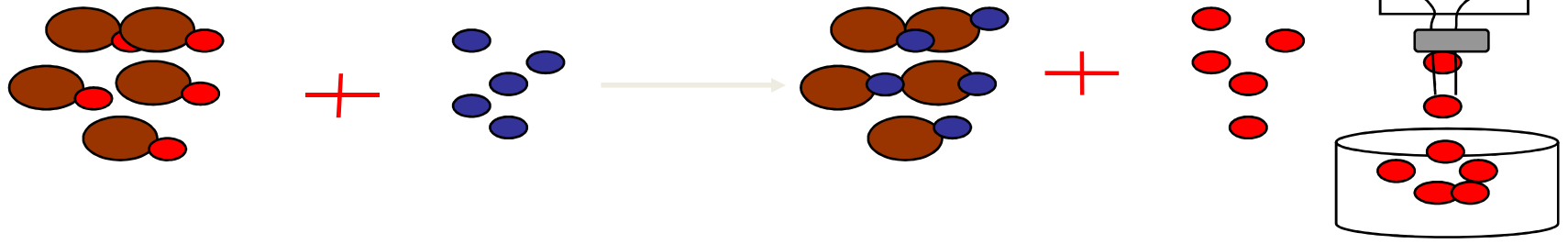
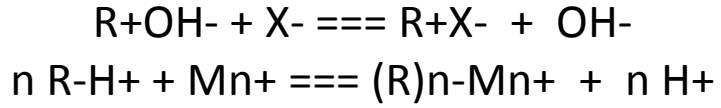
Cation Exchange



Anion Exchange



**Cation exchange columns have a negative charge to attract cations.
Anion exchange columns have a positive charge to attract anions**



- Syarat padatan untuk bertukar ion harus mengandung ion sejenis. Dan pertukaran akan cepat dan efisien, jika padatan mempunyai struktur molekuler yang terbuka dan mudah ditembus (permeabel) sehingga ion pelarut dapat mudah keluar masuk dengan bebas.
- Jadi, padatan berfungsi sebagai fasa diam dan larutan sebagai fasa geraknya.
- Padatan penukar ion biasanya terbuat dari polimer polisterina yang terhubung silang dengan senyawa **Divinil Benzena**. Polimer dengan rantai hubung silang ini disebut **RESIN**, mempunyai gugus fenil bebas yang mudah mengalami reaksi addisi oleh gugus fungsi ionik (misalnya : gugus sulfonat).
- Dalam analisis berfungsi untuk pemisahan ion-ion anorganik (kation dan anion)

Sifat-Sifat Resin Penukar Ion

1. Tidak larut dalam air tapi mampu menyerap sejumlah molekul air dalam strukturnya.
2. Mempunyai Mr yang tinggi.
3. Tahan terhadap zat kimia (Asam, Basa, pelarut Organik)
4. Bila dialiri suatu larutan yang mengandung ion, maka ada ion yang diikatnya , sebaliknya ada ion yang dilepasnya.
5. Pertukaran ion hanya untuk ion-ion sejenis.
6. Proses pertukaran terjadi pada saat yang bersamaan



Jenis-jenis Resin Penukar Ion

1. Tipe penukar kation asam kuat dengan gugus fungsi penukar asam sulfonat.
2. Tipe penukar kation asam lemah dengan gugus fungsi penukar asam karboksilat.
3. Tipe penukar anion basa kuat dengan gugus fungsi penukar ion amonium kuarterner.
4. Tipe penukar anion basa lemah dengan gugus fungsi penukar gugus anion.



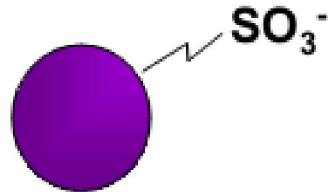
Functional groups

CATION EXCHANGERS		ANION EXCHANGERS	
TYPE	FUNCTIONAL GROUP	TYPE	FUNCTIONAL GROUP
Sulfonic acid	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	Quaternary amine	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$
Carboxylic acid	$-\text{COO}^- \text{H}^+$	Quaternary amine	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{EtOH})^+$
Phosphonic acid	$\text{PO}_3^- \text{H}^+$	Tertiary amine	$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$
phosphinic acid	$\text{HPO}_2^- \text{H}^+$	Secondary amine	$-\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$
Phenolic	$-\text{O}^- \text{H}^+$	Primary amine	$-\text{NH}_3^+ \text{OH}^-$
Arsonic	$-\text{HAsO}_3^- \text{H}^+$		
Selenonic	$-\text{SeO}_3^- \text{H}^+$		

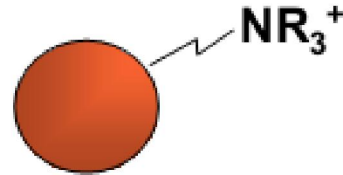
Ion Exchange Theory

Strong vs. Weak Exchange Materials

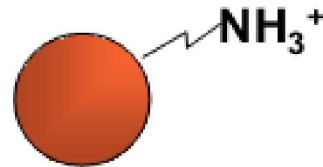
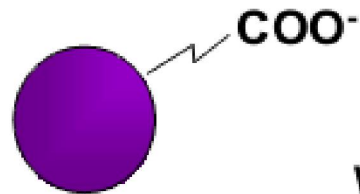
Cation exchanger



Anion exchanger



STRONG



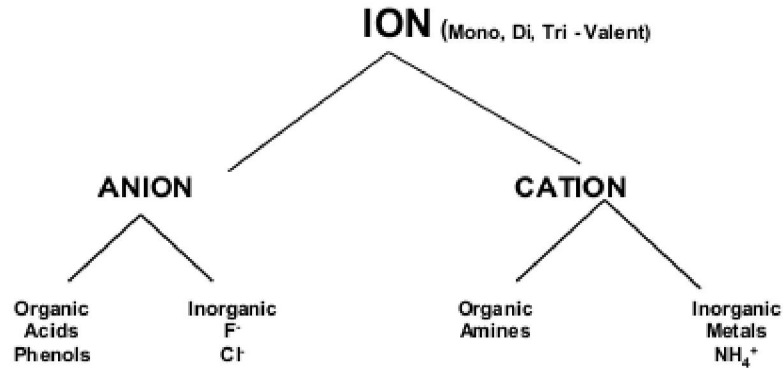
WEAK

**Strong Exchangers stay ionized as pH varies between 2 and 12.
Weak exchangers can lose ionization as a function of pH.**



Title

Analysis of Ions - Ion Chromatography



Ions can be characterized as:
organic or inorganic, anion or cation, mono or polyvalent.



Title

Ion Exchange - Bonded Functionalities

	Cation	Anion
WEAK	$\sim\sim\sim\text{COO}^- \text{Na}^+$ Carboxylic Acid	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \sim\sim\sim\text{N}^+-\text{R} \text{Cl}^- \\ \\ \text{H} \end{array}$ Primary, Secondary or Tertiary Amine
STRONG	$\sim\sim\sim\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ Sulfonic Acid	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \sim\sim\sim\text{N}^+-\text{R} \text{Cl}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$ Quaternary Amine

Typical chemical functionalities used for commercial exchangers.



Resin Penukar Kation (Cation Exchanger Resin)

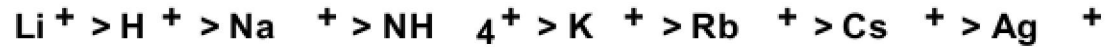
- Merupakan suatu kolom yang berisi asam / R-H berfungsi untuk menukar kation-kation dalam air dengan ion H^+ pada resin tersebut.
- $R_z - H + C^+ \rightleftharpoons R_z - C + H^+$
- C^+ misalnya : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , dll.
- Untuk tipe penukaran kation asam kuat, gugus H berupa gugus asam sulfonat, yang bersifat asam kuat seperti asam sulfat, sehingga reaksinya.
- $nR_z - SO_3^- + M^{n+} \rightleftharpoons (R_z - SO_3)_n M + nH^+$
- Sedang untuk tipe kation asam lemah, gugus H berupa gugus fungsi karboksilat yang hanya terionisasi sebagian dengan reaksinya
- $nR_z - CO_2H + M^{n+} \rightleftharpoons (R_z - CO_2)_n M + nH^+$

ION EXCHANGE

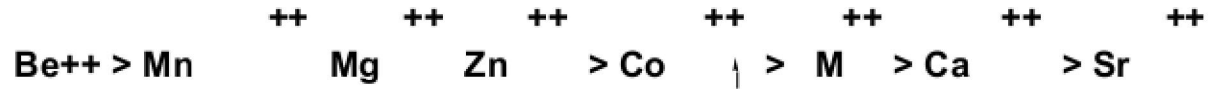
CATIONS

RETENTION & ELUTION STRENGTH

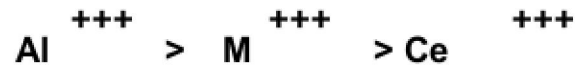
MONO-VALENT



DI-VALENT



TRI-VALENT



transition
metals

Transition
metals



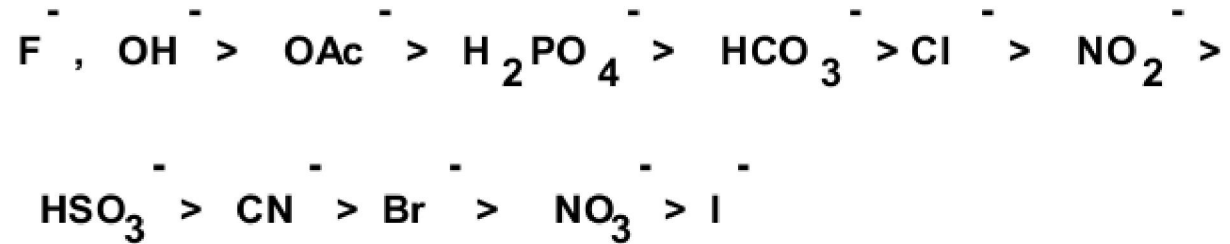
Resin Penukar Anion (Anion Exchanger Resin)

- Merupakan suatu kolom yang berisi basa / R-OH berfungsi untuk menukar anion-anion dalam air dengan ion **OH⁻** pada resin tersebut.
- **R_z** - OH + A⁻ ⇌ R_z - A + OH⁻
- A⁻ misalnya : Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, dll.
- Untuk resin penukar Anion basa kuat, reaksinya
- $nR_z NR_3^+ OH^- + A^{n-} \rightleftharpoons (R_z NR_3)^- nA + nOH^-$

ION EXCHANGE

ANIONS

RETENTION & ELUTION STRENGTH



Keselektifan Reaksi Penukar Ion

- **2 faktor utama** yang menentukan selektifan distribusi ion antara resin penukar ion dan suatu larutan adalah
 - *sifat dari ion yang saling ditukarkan ,*
 - *sifat dari resin penukar ion yang dipakai.*

Sifat Dari Ion Yang Ditukarkan

- Pada konsentrasi larutan yang rendah dan pada suhu kamar ; maka ion yang semakin besar muatannya akan ditahan kuat oleh resin. Misal : **Al³⁺ > Ca²⁺ > Na⁺**
- Pada kondisi yang sama, dan untuk ion yang bermuatan sama, maka :
 - *Untuk ion bermuatan satu,*
 - Penyerapan resin semakin kuat bila ukuran ion yang terhidratasi makin kecil. Misal: **Li⁺ < H⁺ < Na⁺ < NH⁴⁺ < K⁺ Rb⁺ < Cs⁺**
 - *Untuk ion bermuatan dua,*
 - Penyerapan resin ditentukan oleh ukuran ion dan ketidaksempurnaan disosiasi garam ion-ion tersebut. Misal: **Cd²⁺ < Ba²⁺ < Mn²⁺ < Mg²⁺ = Zn²⁺ < Cu²⁺ = Ni²⁺ < Co²⁺ < Ca²⁺ < Si²⁺ < Pb²⁺ < Ba²⁺**

- *Pada resin penukar ion yang bersifat basa kuat, anion yang bermuatan satu akan mempunyai selektifitas penyerapan yang sesuai dengan muatan kation +1. Misalnya : Urutan bertambah kuatnya penyerapan yang sesuai dengan urutan bertambah kecilnya ukuran ion yang terhidratasi : $F^- < NO^- < HCO^{3-} < Cl^- < HSO^{3-} < OH^- < Br^- < NO^{3-} < I^-$*
- Dalam larutan encer, anion bermuatan lebih dari satu akan lebih diserap dengan kuat dibanding anion bermuatan satu.
 - Bila suatu kation dalam larutan ditukar dengan ion lain yang terikat pada resin dan valensi (Σ muatan) tidak sama, maka aktivitas ion yang muatannya lebih tinggi terhadap resin akan semakin besar bila konsentrasi ion yang muatannya tinggi itu semakin kecil. Misalnya:ada ion yang muatannya lebih tinggi ada dalam larutan dan ion yang muatannya lebih rendah terikat di dalam resin dan akan dipertukarkan. Maka reaksi penukaran ion tersebut akan semakin baik berlangsung jika larutan bersifat encer. Sebaliknya, terjadi jika ion dengan muatan yang besar terikat di resin dan yang rendah dalam larutan.

Sifat Dari Resin Penukar Yang Dipakai

- Secara kuantitatif, afinitas resin penukar ion terhadap ion-ion yang ditukar dinyatakan dengan besaran angka banding distribusi (D) sebagai berikut:

$$D = \frac{\text{Kuantitas sampel dalam resin pada pelat tertentu}}{\text{Kuantitas sampel dalam larutan pada pelat yang sama}}$$

- Dalam praktek keseharian D didefinisikan sebagai berikut:

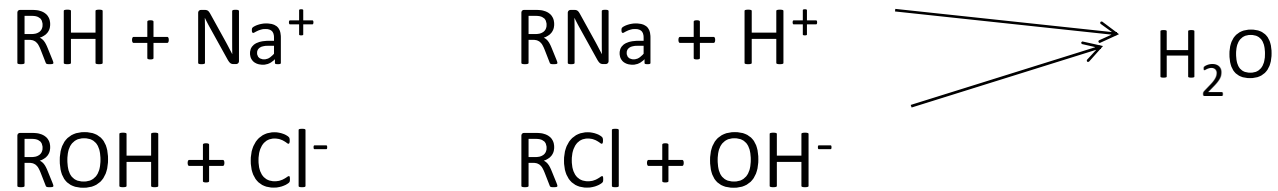
$$D = \frac{\text{Jumlah ion yang terikat pada resin kering/gram resin kering}}{\text{Jumlah ion tertinggal dalam larutan/ml larutan}}$$

Efek Pereaksi Pengompleks Pada Pemisahan Ion-Ion Logam Pada Kolom Penukar Anion

- Berbagai logam dapat dipisahkan pada kolom penukar anion dengan mengubahnya menjadi anion oleh pengompleks. Pereaksi pengompleks adalah suatu anion seperti klorida, bromida dan fluorida, yang hasil pengompleksannya sangat dipengaruhi oleh harga pH.
- Beberapa pemisahan logam berhasil dilakukan dengan menggunakan kolom penukar anion. Suatu asam dengan konstituen tinggi ditambahkan untuk mengubah logam menjadi anionnya. Misalnya + HCL pekat yang dapat membentuk anion kompleks dengan kebanyakan logam **kecuali** terhadap logam alkali dan alkali tanah, Al(III), Ni(II), dan Cr(III). Hampir semua logam dapat diserap pada kolom penukar anion yang berisi resin amonium kuarterner

Deionisasi air (Pengolahan air minum)

- Menggunakan 2 macam resin, yaitu: RPK dan RPA
- Jika ada pengotor ionik dalam air, misal Na^+ dan Cl^- , maka



Pemisahan Analitik

- Pemisahan anion² dan ion² logam alkali dan alkali tanah
- F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ dg NaNO₃ 1 M pH 10,4 (Dowex 2)
- Li⁺, Na⁺, K⁺ dg HCl 0,7 M (Dowex 50 atau Amberlite IR 120)
- Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ dengan ammonium laktat 1,2 M (dowex 50)
- Analisis kuantitatif orde 10⁻⁶ menggunakan teknik otomatis kromatografi ion ---- HPLC

Regenerasi Resin

- Jumlah kation dan anion yang dapat ditukar dengan resin tergantung pada kapasitas resin tersebut. Jika resin telah mengikat sejumlah ion yang melebihi kapasitas maksimum, maka resin tersebut telah jenuh sehingga resin harus diregenerasi.
- Regenerasi untuk resin penukar kation digunakan : Asam : HCl, H₂SO₄.
- Reaksinya : $\text{Rz} - \text{C} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Rz} - \text{H} + \text{C}^+$
- Regenerasi untuk resin penukar anion digunakan : Basa : NaOH.
- Reaksinya : $\text{Rz} - \text{A} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Rz} - \text{OH} + \text{A}^-$

Properties of Mobile phases

- Compatibility with the detection mode - Suppressed or Non-suppressed.
- Nature of the competing ion
- Concentration of the competing ion
- Mobile phase's pH
- Buffering capacity of the mobile phase
- Ability to complex the ionic sample components
- Organic modifiers



Ion capacity

The number of functional groups per unit weight of the stationary phase.

A typical ion-exchange capacity in IC is 10-100 mequiv/g.



Reference

- * Shulamit Levin, AC, Medtechnica
- * Soebagio, dkk, UM Press
- * M. Loan, Chemical Separation

