

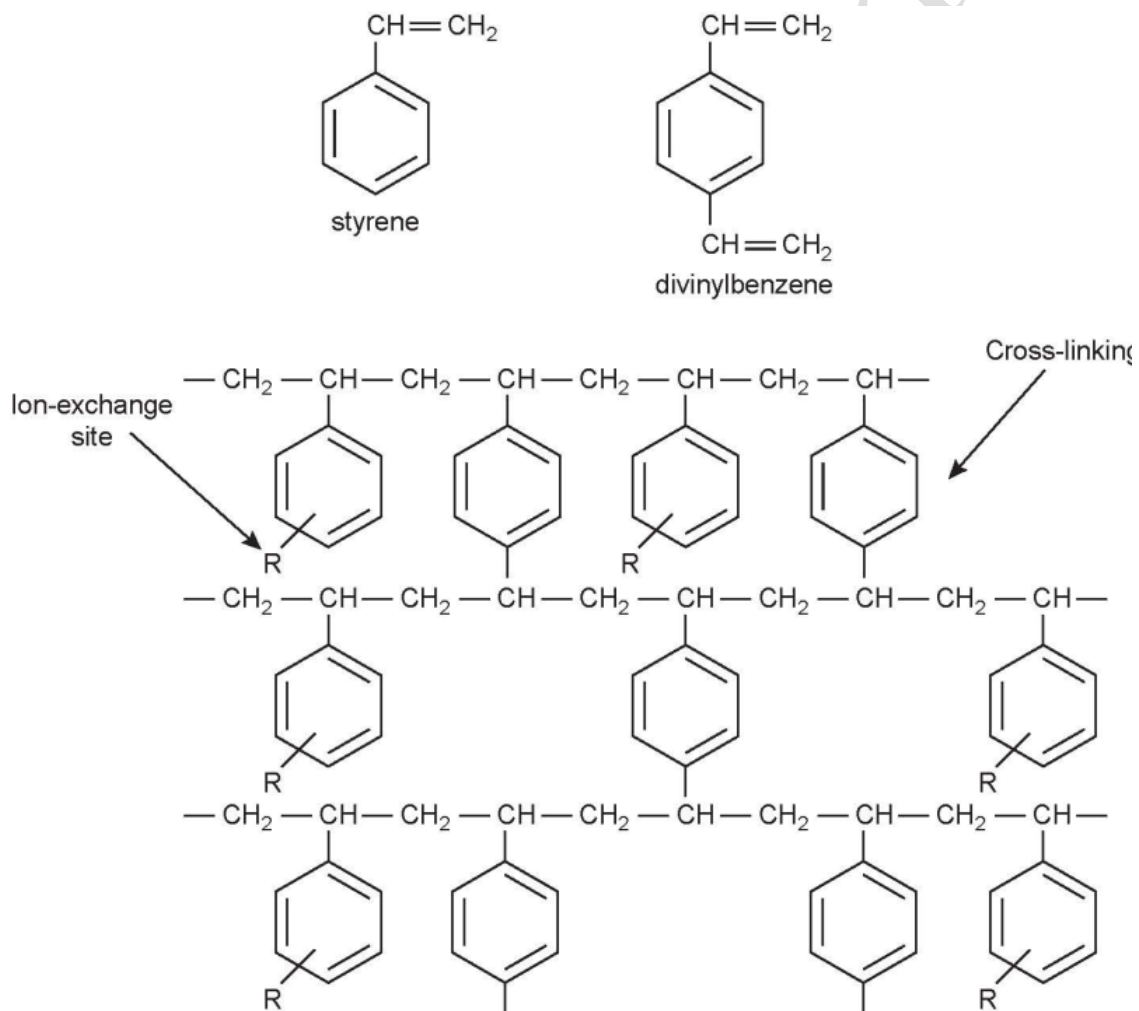
الفصل السادس كروماتوغرافيا التبادل الأيوني : Ion exchange chromatography

1-6- مقدمة :

إن كروماتوغرافيا التبادل الأيوني شكلا من أشكال الكروماتوغرافيا (سائل -صلب) التي تسمح بفصل الكاتيونات والأنيونات الموجودة في المحلول (الطور المتحرك)، وذلك عن طريق مبادلتها بأيونات أخرى مرتبطة بطور ثابت (طور المبادل الأيوني)، وهناك العديد من المبادلات الأيونية الطبيعية والصناعية.

2-6- مبدأ كروماتوغرافيا التبادل الأيوني :

تعتمد هذه التقنية من الكروماتوغرافيا على الطور الساكن الذي يتألف من راتنج (رزين) بوليميري ذي ربط تشابكي (تصالبي) ويكون عادة ثنائي فنيل بنزن ذي ربط تشابكي من البولي ستيرين مع مجموعات وظيفية أيونية معلقة تساهميا كما في الشكل (1-6)



الشكل (1-6)

تكون الأيونات المضادة لهذه الشحن المثبتة متحركة ويمكن أن تستبدل بأيونات أكثر ألفة لمواقع التبادل. وتقع راتنجات (رزينات) التبادل الأيوني في أربعة صفوف :

1. مبادلات كاتيون حمض قوي
2. مبادلات كاتيون حمض ضعيف
3. مبادلات أنيون أساس قوي
4. مبادلات أنيون أساس ضعيف

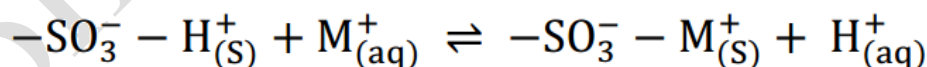
ويتضمن الجدول (1-6) قائمة بعدة راتنجات (رزينات) تبادل أيوني شائعة.

جدول (1-6) راتنجات (رزينات) تبادل أيوني شائعة

Type	Functional Group	Examples
strong acid cation exchanger	sulfonic acid	$-\text{SO}_3^-$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$
weak acid cation exchanger	carboxylic acid	$-\text{COO}^-$ $-\text{CH}_2\text{COO}^-$
strong base anion exchanger	quaternary amine	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3^+$
weak base anion exchanger	amine	$-\text{NH}_3^+$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$

تتضمن رزينات التبادل الكاتيوني حمض - قوي مجموعة وظيفية من حمض السلفونيك التي تحتفظ بشكلها الأنيوني، وبالتالي فإن سعتها للتبادل الأيوني تكون في محلول حمضي قوي. أما المجموعة الوظيفية لمبادل كاتيون حمض- ضعيف فيكون مبرتن كليا في سويات من ال pH أقل من 4، لهذا فإنه يخسر سعته التبادلية. وتصنع المبادلات الأنيونية أساس قوي باستخدام أمين رباعي، لهذا فهي تحتفظ بشحنة موجبة حتى في المحاليل القلوية القوية، بينما تبقى مبادلات أنيون أساس ضعيف مبرتنة في سويات من ال pH المتوسط القلوية فقط. وتحت شروط أكثر قلوية يفقد المبادل الأنيوني لأساس ضعيف شحنته الموجبة ويغير سعته التبادلية.

يأخذ تفاعل التبادل الأيوني والذي أحادي التكافؤ M^+ على موقع تبادل حمض قوي الشكل التالي :



ويعطي ثابت توازن التبادل الأيوني والذي يدعى أيضا "معامل الإنتقائية" بالعلاقة :

$$K = \frac{\{-\text{SO}_3^- - \text{M}^+\}[\text{H}^+]}{\{-\text{SO}_3^- - \text{H}^+\}[\text{M}^+]}$$

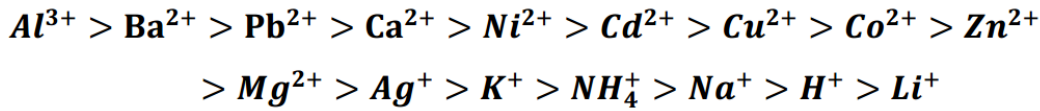
حيث تشير الأقواس { } إلى التركيز السطحي، وبإعادة ترتيب العلاقة يتبين أن نسبة التوزع لتفاعل التبادل هي من الشكل :

$$D = \frac{\text{في الطور الثابت } M^+ \text{ كمية}}{\text{في الطور المتحرك } M^+ \text{ كمية}}$$

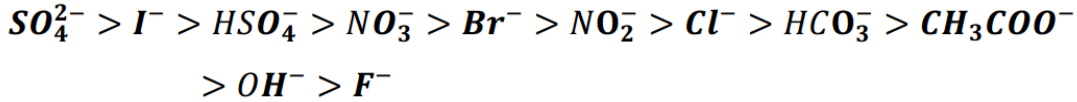
$$D = \frac{\{-SO_3^- - M^+\}}{[M^+]} = K \frac{\{-SO_3^- - H^+\}}{[H^+]}$$

التي تكون تابعة لتركيز H^+ وبالتالي ل pH الطور المتحرك.

تعباً مبادلات التبادل الأيوني في أعمدة ال HPLC إما على شكل بوليمير حبيبي مسامي أو يبيل على حبيبات مسامية من السيليكا وتعتمد الإنتقائية في بعض الأحيان على تضمن المبادل موقع تبادل قوي وضعيف على طول الربط التشابكي. وتعد هذه الميزة الأخيرة هامة بصورة خاصة لأنها تضبط سماحية الرزين وقابليته لمواقع التبادل. وتعطى الرتبة التقريبية للانتقائية من أجل رزين تبادل كاتيوني حمض قوي بمرتبة تناقص D وفق التالي :



لاحظ أن الأيونات العالية الشحنة ترتبط بقوة أكبر من الأيونات المنخفضة الشحنة، كما أن الأيونات ذوات أقطار التميؤ الأصغر ترتبط بقوة أكبر. ومن أجل مبادل أنيوني اساس قوي تكون المرتبة العامة من الشكل :

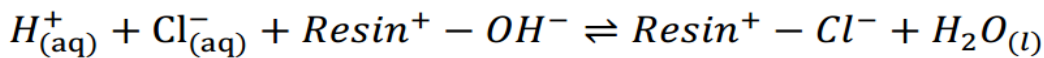


كذلك نجد ان الأيونات ذوات الشحن الأعلى وأقطار التميؤ الأصغر ترتبط بقوة أكبر من الأيونات ذوات الشحن الأقل وأقطار التميؤ الأكبر.

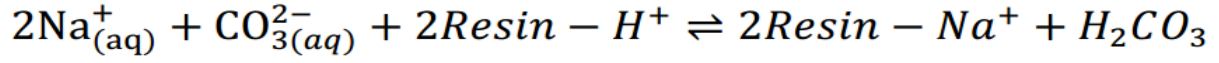
إن الطور المتحرك في ال IEC عبارة عن محلول واق مائي. ويحدد pH المحلول وتركيبه الأيوني زمن احتفاظ المركب، ويمكن استخدام تقنية تدرج التمليص وفيها يتم تغيير القوة الأيونية أو pH الطور المتحرك مع الزمن، فمثلا يمكن أن تستخدم عملية فصل IEC لكاتيونات محلول ممدد من HCL كطور متحرك ويزيادة تركيز HCL يتسرع معدل التمليص من أجل الكاتيونات ذات الاحتفاظ القوي لأن التركيز المرتفع ل H^+ الأيوني.

إن الكاشف الأكثر استخداما في تقنية التبادل الأيوني هو كاشف الناقلية الكهربائية الذي يقيس ناقلية الطور المتحرك عند خروجه من العمود، لكن تركيز الإلكتروليت المرتفع في الطور المتحرك يخلق مشكلة، لأن أيونات الطور المتحرك تهيمن على الناقلية، فمثلا عند استخدام محلول ممدد من HCL كطور متحرك، فإن وجود تركيز من H_3O^+ و Cl^- يحدث ناقلية تخلفيه (تشويش) يمكن أن تعيق كشف المركب الخارج من العمود.

من أجل تخفيض مساهمة الطور المتحرك بالناقلية إلى حدها الأدنى يوضع عمود مخمد أيون- ion suppressor column بين مخرج العمود التحليلي ومدخل الكاشف، حيث تعمل انتقائية هذا العمود على عزل أيونات إلكتروليت الطور المتحرك بدون عزل أيونات المركب، فمثلا في كروماتوغرافيا التبادل الأيوني لكاتيون التي تستخدم محلول ممدد من HCL كطور متحرك، يستخدم عمود مخمد يحوي راتنج(رزين) تبادل أنيون حيث يحدث تفاعل التبادل التالي :



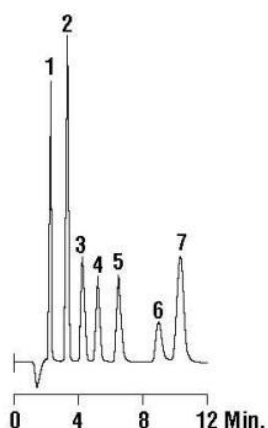
الذي يستبدل HCL الأيوني ب H₂O، وتخرج الكاتيونات على شكل أملاح هيدروكسيدية عوضا عن أملاح كلوريدية. وتستخدم عملية مماثلة في كروماتوغرافيا التبادل الأيوني لأنيون وفيها يوضع راتنج (رزين) تبادل كاتيون في عمود التخميد، فإذا احتوى الطور المتحرك Na₂CO₃ فإن تفاعل التبادل التالي :



يستبدل الإلكتروليت القوي Na₂CO₃ بالإلكتروليت الضعيف H₂CO₃، وهكذا نجد أن تخميد الأيون ضروري عند استخدام طور متحرك يحوي تركيزا مرتفعا من الأيونات.

إن كروماتوغرافيا التبادل الأيوني لاقت تطبيقات هامة في تحليل المياه وفي الكيمياء الحيوية، فمثلا يوضح الشكل (2-6) إمكانية استخدام هذه التقنية لتحليل سبع أنيونات مألوفة معا لمدة 12 دقيقة تقريبا، وكان مثل هذا التحليل يتطلب يومين على الأقل قبل هذه التقنية. ويمكن استخدام هذه التقنية أيضا لتحليل : البروتينات، الحموض الأمينية، السكريات، النكليوتيدات والمركبات الصيدلانية ويتضمن الشكل (2-6) عدة أمثلة.

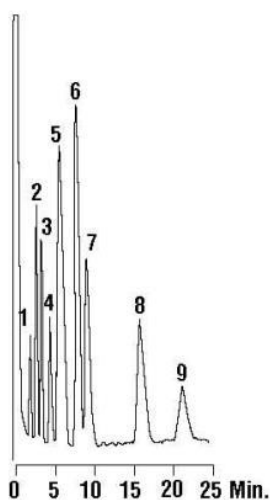
Anion standards



1. Fluoride, (2 ppm)
2. Chloride, (4 ppm)
3. Nitrite, (4 ppm)
4. Bromide, (4 ppm)
5. Nitrate, (4 ppm)
6. Phosphate, (6 ppm)
7. Sulfate, (6 ppm)

Column: Allsep™ Anion, 100 × 4.6 mm
Mobile Phase: 0.7 mM NaHCO₃:1.2 mM Na₂CO₃
Flowrate: 1.0 mL/min
Temperature: 40°C
Detector: Suppressed conductivity

(a)

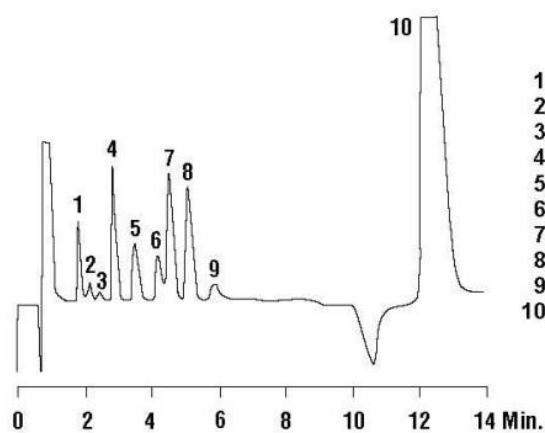


1. Lithium (0.5 ppm)
2. Sodium (0.5 ppm)
3. Ammonium (0.5 ppm)
4. Potassium (0.8 ppm)
5. Nickel (5 ppm)
6. Zinc (5 ppm)
7. Cobalt (5 ppm)
8. Magnesium (0.35 ppm) and Manganese (0.35 ppm)
9. Calcium (0.7 ppm)

Column: Universal cation 100 × 4.6 mm
Mobile Phase: 2 mM Tartaric acid/1 mM oxalic acid
Flowrate: 1.0 mL/min
Detector: Conductivity

(b)

Antifreeze analysis

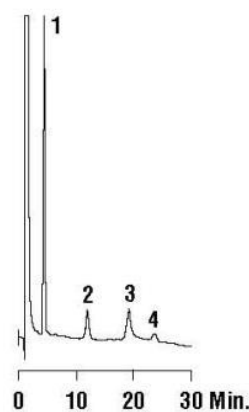


1. Glycolate
2. Phosphate
3. Formate
4. Chloride
5. Nitrite
6. Bromide
7. Chlorate
8. Nitrate
9. Benzoate
10. Sulfate

Column: Wescan Anion/S, 250 × 4.6 mm
Mobile Phase: 4 mM Phthalic Acid, pH3.9
Flowrate: 3.4 mL/min
Detector: Conductivity

(c)

Carnitine and choline in vitamins



1. Sodium (1 ppm)
2. L-Carnitine (3 ppm)
3. Choline (3 ppm)
4. Calcium, trace

Column: Universal cation, 100 × 4.6 mm
Mobile Phase: 5 mM HCl
Flowrate: 1.0 mL/min
Detector: Conductivity

(d)

الشكل (2-6) أمثلة متنوعة عن تطبيق كروماتوغرافيا التبادل الأيوني