

# QUÍMICA ANALÍTICA I

## Intercambio iónico

Diseño de esquemas de separación por etapas, con funciones  $\log \frac{f}{(1-f)} = f(\text{pH}) \left( p\left(\frac{m}{V_0}\right) = \text{cte} \right)$

Semestre 2009-I

Q. Arturo de Jesús García Mendoza

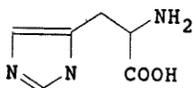
Facultad de Química, UNAM.

### Problema 5 (RESUELTO)

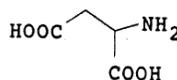
#### Planteamiento del problema

Se pretende estudiar la posible separación del ácido aspártico y de la histidina de una mezcla 0.1 mM de cada aminoácido, por intercambio iónico empleando una resina catiónica fuerte preparada en forma de  $\text{H}^+$ . Se conoce la siguiente información de los analitos.

Aminoácidos	pKa $\alpha$ -COOH	pKa $\alpha$ -NH <sub>2</sub>	pKa grupo R	K <sub>i</sub>
Ácido aspártico	2.09	9.82	3.86	5.0
Histidina	1.82	9.17	6.00	10.0



HISTIDINE



ACIDO ASPARTICO

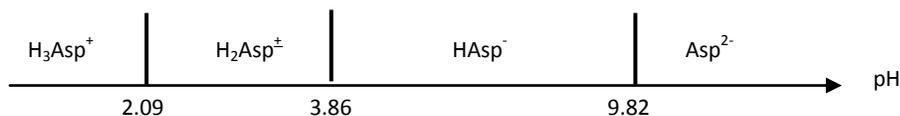
#### Preguntas

- Trace el DUZP del comportamiento ácido base de los sistemas descritos.
- Trace el DUPE para los equilibrios de intercambio descritos anteriormente, para ello considerar  $C_i = 5 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $m = 10 \text{ g}$ ,  $C_0 = 0.1 \text{ mM}$  y  $V_0 = 50 \text{ mL}$ .
- Trace la variación de  $\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = f(\text{pH})_{(p(m/V))}$ .
- Proponga un esquema de separación para ambos aminoácidos, determinando la cantidad de cada uno que predomina en cada fase.
- Calcular el valor de  $\text{pH}$  que habría que imponer en el medio acuoso para fijar el 50 % de ácido aspártico. En este valor de  $\text{pH}$ , ¿qué porcentaje de histidina permanece en la fase acuosa?
- ¿Qué porcentaje de fijación se logra de ácido aspártico acidificando la solución con  $\text{HNO}_3 \text{ 1M}$ ?

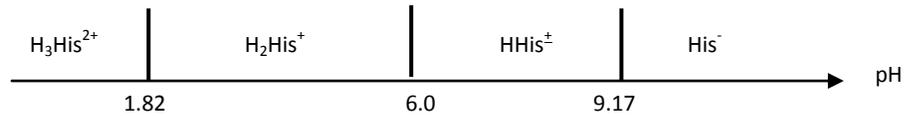
#### Solución

- El DUZP corresponde al comportamiento ácido – base que exhiben los analitos considerándolos en medio acuoso, es decir, en medio homogéneo. En tal caso, la descripción de la deprotonación del ácido conjugado con mayor carga se relaciona a aquella especie química susceptible a presentar una protonación en los grupos funcionales adecuados.

Tomando en cuenta la naturaleza de los grupos funcionales del ácido apartico, la máxima protonación posible sobre la molécula puede manifestarse sobre los grupos funcionales carbonilo y sobre el grupo amino, brindándole al conjunto una carga neta de  $1+$  a valores de  $\text{pH}$  ácidos. El DUZP correspondiente es:



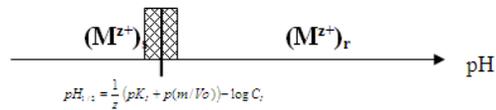
En el caso de la histidina (His), se tiene que el comportamiento ácido base presenta la siguiente escala de zonas de predominio de especies, atendiendo a la protonación del grupo amino y del heterociclo (sobre alguno de los átomos de nitrógeno) a valores de pH relativamente ácidos:



Por tanto, existen diferencias significativas sobre la distribución de la carga formal de cada analito a un mismo valor de pH impuesto.

- b) El DUPE permite predecir el grado y el sentido del desplazamiento del equilibrio químico sobre el medio heterogéneo.

Es posible, para los dos analitos, predecir con facilidad el equilibrio resultante de la primera interacción de la especie predominante a pH ácido con la resina catiónica. Se cumple el esquema general de DUPE para cationes:



Considerando las especificaciones experimentales señaladas se considera que para el ácido aspártico:  $C_i = 5 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $m = 10 \text{ g}$ ,  $C_0 = 0.1 \text{ mM}$ ,  $V_0 = 50 \text{ mL}$  y  $K_i = 5$ . Evaluando la fórmula para  $pH_{1/2}$  se cumple:

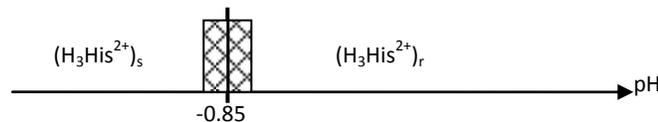
$$pH_{1/2} = \frac{1}{2} \left( pK_i + p \left( \frac{m}{V_0} \right) \right) - \log C_i$$

$$pH_{1/2} = \frac{1}{2} \left( -\log(5) - \log \left( \frac{10}{50} \right) \right) - \log(5) = -0.69$$

Por tanto, el DUPE parcial para el ácido aspártico es:



Por otro lado, para la histidina se puede realizar un análisis sistemático considerando que  $C_i = 5 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $m = 10 \text{ g}$ ,  $C_0 = 0.1 \text{ mM}$ ,  $V_0 = 50 \text{ mL}$  y  $K_i = 10$ . Haciendo uso de la expresión de  $pH_{1/2}$  y evaluando se tiene que:

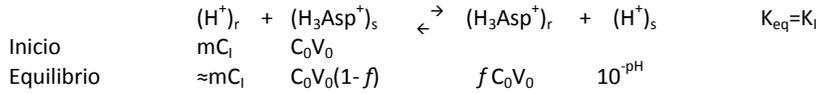


En una primera aproximación, se aprecia que ambas especies presenta una fuerte afinidad por la resina a valores de  $pH$  ácidos; sin embargo, las propiedades ácido – base de los analitos a valores de  $pH$  impuestos más alcalinos determinarán el éxito de la separación.

- c) Para determinar la función  $\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = f(pH)_{(p(m/V))}$  para los dos analitos se puede deducir la función continua que describa el estado de cada especie con la evolución del  $pH$ , o bien, analizar el DUZP respectivo y obtener una ecuación que describa la evolución de cada especie en el intervalo de  $pH$  en el que sea predominante. En total se obtendrán cuatro ecuación por cada analito considerando la opción de análisis por zonas de predominio (ya que cada analito está especiado en cuatro formas a lo largo de la escala de  $pH$ ).

Para el ácido aspártico se tiene que:

Para  $pH \leq 2.09$  predomina  $H_3Asp^+$ , se presenta un intercambio iónico con un catión con  $z = +1$ .



Empleando la definición de  $K_1$ , se tiene:

$$K_1 = \frac{[H_3Asp^+]_r [H^+]_s}{[H^+]_r [H_3Asp^+]_s}$$

Sustituyendo los valores definidos en la tabla de variación de especies y acomodando términos, se tiene que:

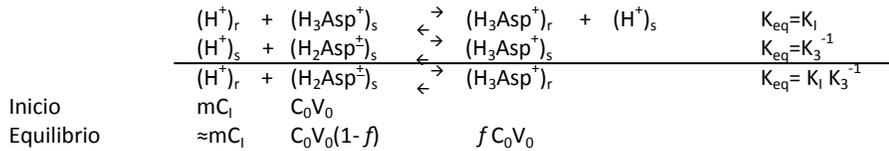
$$K_1 = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right) (10^{-pH})}{\left(\frac{m C_i}{m}\right) \left(\frac{C_0 V_0 (1-f)}{V_0}\right)} = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right) (10^{-pH})}{(C_i) (C_0 (1-f))}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_1 + \log C_i + \log\left(\frac{m}{V_0}\right) + pH$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p K_1 + \log C_i - p\left(\frac{m}{V_0}\right) + pH$$

En la sustitución, se observa que cada valor extraído de la tabla de variación de especies se divide entre la masa de la resina o el volumen inicial, dependiendo si corresponde a una fase resinosa o una fase acuosa respectivamente. Tras la eliminación de términos, se obtiene la partícula de intercambio  $\log\left(\frac{m}{V_0}\right)$ .

Para  $2.09 \leq pH \leq 3.86$  predomina  $H_2Asp^+$ , se presenta un equilibrio de adhesión a la resina.



Empleando la constante de este equilibrio se tiene que:

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_3} = \frac{[H_3Asp^+]_r}{[H^+]_r [H_2Asp^+]_s}$$

Sustituyendo los valores de la tabla de variación de especies y acomodando términos en la  $K_{eq}$  anterior:

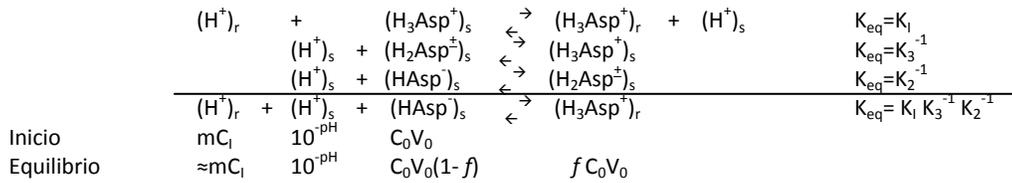
$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_3} = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right)}{\left(\frac{m C_i}{m}\right) \left(\frac{C_0 V_0 (1-f)}{V_0}\right)} = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right)}{(C_i) (C_0 (1-f))}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log\left(\frac{K_1}{K_3}\right) + \log C_i + \log\left(\frac{m}{V_0}\right)$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p\left(\frac{K_1}{K_3}\right) + \log C_i - p\left(\frac{m}{V_0}\right)$$

Esta ecuación no depende del  $pH$  y denota el máximo de la fracción que puede ser asociada a la resina de intercambio. No es posible separar una fracción mayor sin el uso de equilibrios colaterales asociados.

Para  $3.86 \leq pH \leq 9.82$  predomina  $HAsp^-$ , se presenta un equilibrio que no favorece el intercambio iónico.



Se observa que el  $pH$  al inicio y al equilibrio es el mismo puesto que estamos suponiendo condiciones de imposición de  $pH$  por amortiguamiento. Empleando la constante del equilibrio anterior:

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_3 K_2} = \frac{[H_3Asp^+]_r}{[H^+]_r [H^+]_s [HAsp^-]_s}$$

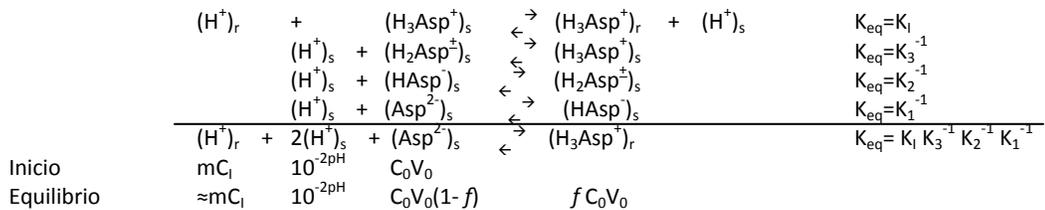
Sustituyendo y acomodando términos en  $K_{eq}$ :

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_3 K_2} = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right)}{\left(\frac{m C_l}{m}\right) (10^{-pH}) \left(\frac{C_0 V_0 (1-f)}{V_0}\right)} = \frac{\left(f \frac{C_0 V_0}{m}\right)}{(C_l) (10^{-pH}) (C_0 (1-f))}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log\left(\frac{K_1}{K_3 K_2}\right) + \log C_l + \log\left(\frac{m}{V_0}\right) - pH$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p\left(\frac{K_1}{K_3 K_2}\right) + \log C_l - p\left(\frac{m}{V_0}\right) - pH$$

Finalmente, para  $pH \geq 9.82$  predomina  $Asp^{2-}$ , se magnifica el equilibrio que no favorece el intercambio iónico.



Se presenta la misma observación de amortiguamiento del  $pH$  que en el caso anterior. Empleando la constante del último equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_3 K_2 K_1} = \frac{[H_3Asp^+]_r}{[H^+]_r [H^+]_s^2 [Asp^{2-}]_s}$$

Sustituyendo y acomodando términos en  $K_{eq}$ :

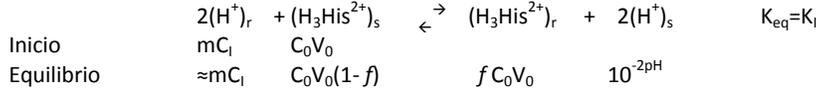
$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_3 K_2 K_1} = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right)}{\left(\frac{m C_l}{m}\right) (10^{-2pH}) \left(\frac{C_0 V_0 (1-f)}{V_0}\right)} = \frac{\left(f \frac{C_0 V_0}{m}\right)}{(C_l) (10^{-2pH}) (C_0 (1-f))}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log\left(\frac{K_1}{K_3 K_2 K_1}\right) + \log C_l + \log\left(\frac{m}{V_0}\right) - 2pH$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p\left(\frac{K_1}{K_3 K_2 K_1}\right) + \log C_l - p\left(\frac{m}{V_0}\right) - 2pH$$

Las cuatro ecuaciones son válidas sólo en los intervalos de pH para los que fueron deducidas. Estas ecuaciones presentan continuidad como se aprecia el diagrama  $\log(f/1-f) = f(\text{pH})_{(p(m/V))}$  para el ácido aspártico que se muestra más adelante.

Por otro lado, se puede realizar un análisis sistemático para la histidina, considerando el equilibrio inicial y construyendo equilibrios asociados eliminando los protones de uno en uno. Así, para un  $\text{pH} \leq 1.87$  predomina  $\text{H}_3\text{His}^{2+}$ , un equilibrio de intercambio iónico de un catión con  $z = +2$ .



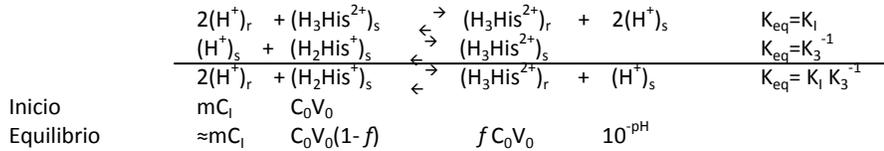
El valor asociado de la constante de intercambio está definido por:

$$K_I = \frac{[\text{H}_3\text{His}^{2+}]_r [\text{H}^+]_s^2}{[\text{H}^+]_r^2 [\text{H}_3\text{His}^{2+}]_s}$$

Sustituyendo los valores respectivos de la tabla de variación de especies y reacomodando términos se tiene:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p K_I + 2 \log C_1 - p\left(\frac{m}{V_0}\right) + 2\text{pH}$$

En el intervalo  $1.82 \leq \text{pH} \leq 6.00$  predomina  $\text{H}_2\text{His}^+$ , nuevamente se tiene un equilibrio de intercambio pero con un catión con  $z = +1$ .



Se observa que un protón de la resina se utiliza para protonar la histidina, mientras que el otro se libera al medio acuoso. Empleando la constante resultante:

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_I}{K_3} = \frac{[\text{H}_3\text{His}^{2+}]_r [\text{H}^+]_s}{[\text{H}^+]_r^2 [\text{H}_2\text{His}^+]_s}$$

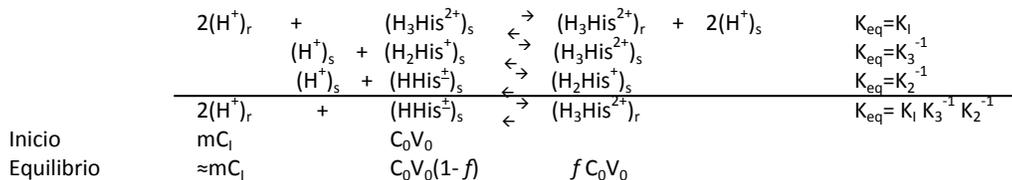
Sustituyendo los valores de la tabla de variación de especies y reacomodando:

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_I}{K_3} = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right) (10^{-\text{pH}})}{\left(\frac{m C_1}{m}\right)^2 \left(\frac{C_0 V_0 (1-f)}{V_0}\right)} = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right) (10^{-\text{pH}})}{(C_1)^2 (C_0 (1-f))}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log\left(\frac{K_I}{K_3}\right) + 2 \log C_1 + \log\left(\frac{m}{V_0}\right) + \text{pH}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p\left(\frac{K_I}{K_3}\right) + 2 \log C_1 - p\left(\frac{m}{V_0}\right) + \text{pH}$$

Para  $6.00 \leq \text{pH} \leq 9.17$  predomina  $\text{HHis}^{\pm}$ , en este momento se presenta un equilibrio de adhesión.



Dos protones de la resina se utilizan para protonar el analito y adherirlo a la resina. Se presenta la máxima fracción de histidina capaz de mantenerse asociada a la fase resinosa. Por el equilibrio deducido:

$$K_{eq} = \frac{K_I}{K_3 K_2} = \frac{[H_3 His^+]_r}{[H^+]_r^2 [HHis^\pm]_s}$$

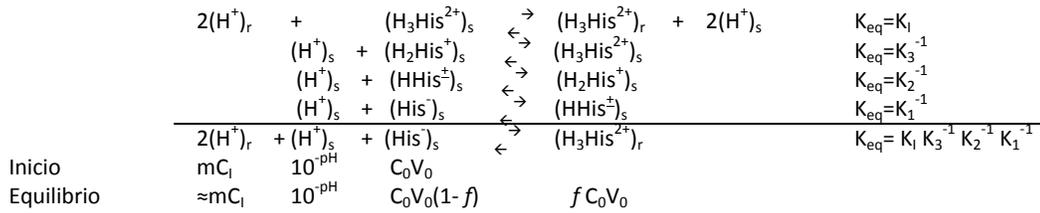
Sustituyendo y reacomodando términos en la expresión anterior:

$$K_{eq} = \frac{K_I}{K_3 K_2} = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right)}{\left(\frac{m C_I}{m}\right)^2 \left(\frac{C_0 V_0 (1-f)}{V_0}\right)} = \frac{\left(f \frac{C_0 V_0}{m}\right)}{(C_I)^2 (C_0 (1-f))}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log\left(\frac{K_I}{K_3 K_2}\right) + 2 \log C_I + \log\left(\frac{m}{V_0}\right)$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p\left(\frac{K_I}{K_3 K_2}\right) + 2 \log C_I - p\left(\frac{m}{V_0}\right)$$

En último lugar, para  $pH \geq 9.17$  predomina  $His^-$ , se manifiesta un equilibrio adverso al intercambio iónico.



En este caso, dos protones de la resina y uno del medio se emplean para protonar el analito y adherirlo a la resina; sin embargo, el medio es pobre en protones solvatados en estos valores de  $pH$ . Con el equilibrio obtenido:

$$K_{eq} = \frac{K_I}{K_3 K_2 K_1} = \frac{[H_3 His^{2+}]_r}{[H^+]_r^2 [H^+]_s [His^-]_s}$$

Sustituyendo y reacomodando términos en  $K_{eq}$ :

$$K_{eq} = \frac{K_I}{K_3 K_2 K_1} = \frac{\left(\frac{f C_0 V_0}{m}\right)}{\left(\frac{m C_I}{m}\right)^2 (10^{-pH}) \left(\frac{C_0 V_0 (1-f)}{V_0}\right)} = \frac{\left(f \frac{C_0 V_0}{m}\right)}{(C_I)^2 (10^{-pH}) (C_0 (1-f))}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log\left(\frac{K_I}{K_3 K_2 K_1}\right) + 2 \log C_I + \log\left(\frac{m}{V_0}\right) - pH$$

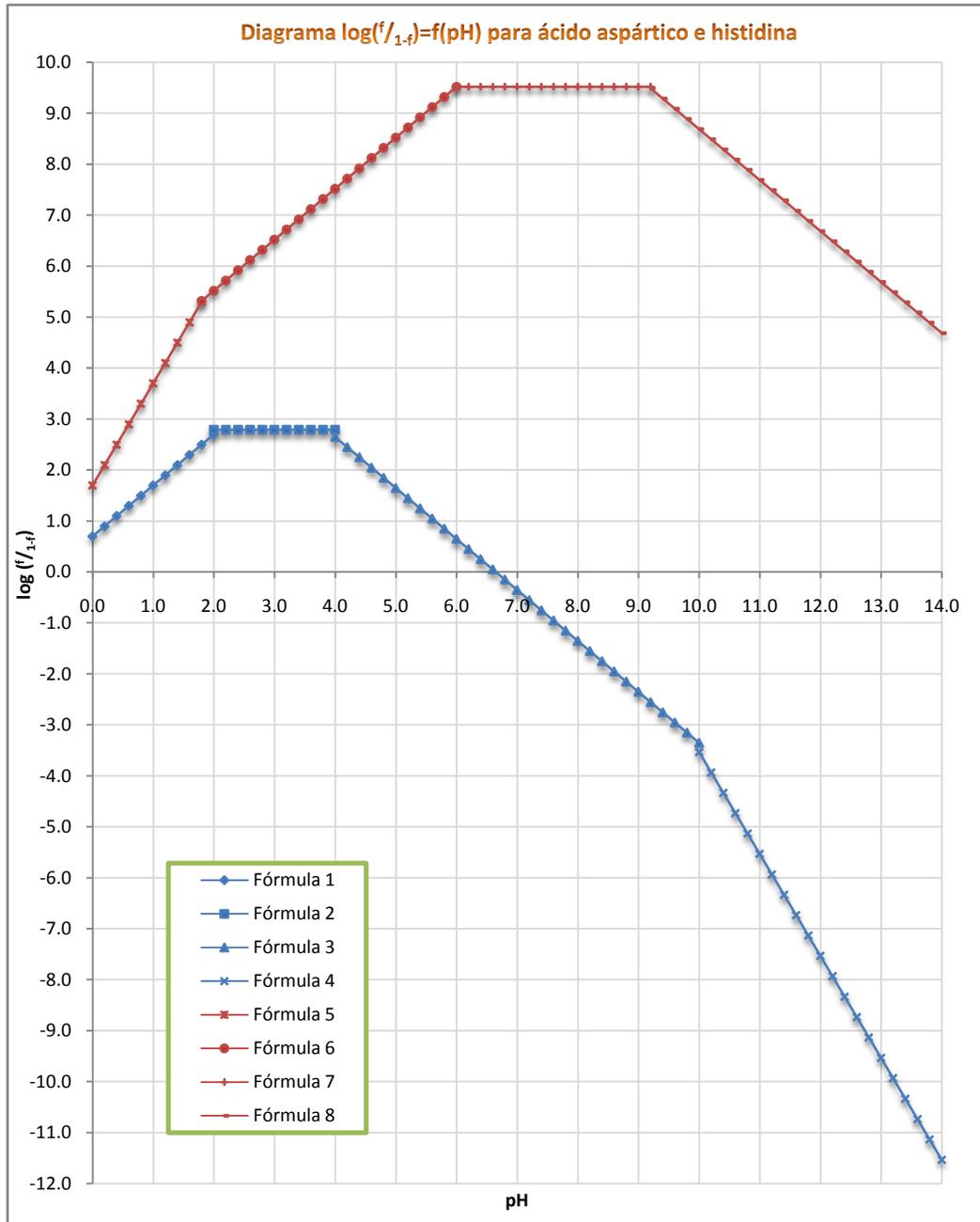
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p\left(\frac{K_I}{K_3 K_2 K_1}\right) + 2 \log C_I - p\left(\frac{m}{V_0}\right) - pH$$

Estas ecuaciones son distintas a las obtenidas para el ácido aspártico; sin embargo, en su conjunto, explican la afinidad de la histidina por la resina catiónica ante distintos niveles de acidez en el medio.

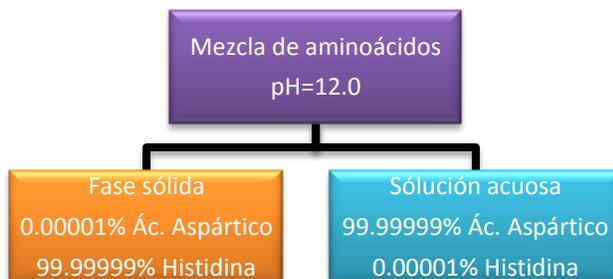
Las cuatro ecuaciones son válidas sólo en los intervalos de  $pH$  para los que fueron deducidas. Estas ecuaciones presentan continuidad como se aprecia el diagrama  $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)_{(p(m/V))}$  para el ácido aspártico que se muestra más adelante.

En el gráfico de la siguiente página se muestra el diagrama completo, con el sistema del ácido aspártico en azul y el de la histidina en rojo. Se denota el uso de cada fórmula por una serie de puntos de diferente estilo. Vale la pena recordar que entre todas las funciones existe continuidad

Como se puede apreciar, existe una importante influencia del nivel de protonación de cada analito antes los distintos valores de pH posibles en los que se puede realizar la separación.

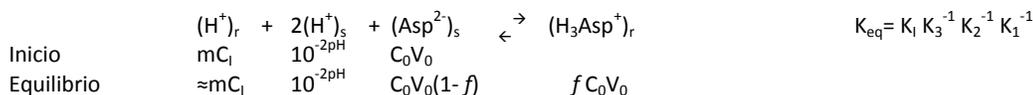


- d) Indiscutiblemente, la mejor separación se consigue manteniendo al ácido aspártico en solución acuosa y retirando la histidina por medio de su afinidad a la fase resinosa. Esta condición se logra cómodamente a valores de  $pH$  alcalinos; sin embargo,  $pH = 12.0$  maximiza el efecto de separación entre los dos componentes manteniendo óptimos porcentajes de pureza de cada componente en cada fase.



En el valor de  $pH$  elegido, el ácido aspártico presenta un  $\log \left( \frac{f}{1-f} \right) \approx -7_{(p(m/V)=0.7)}$ . Se deduce que  $f \approx 0.0000001$ . Así, el porcentaje de ácido aspártico en la resina es de sólo el 0.00001%, y en la fase líquida quedará el 99.99999% disuelto.

Convocando la tabla de variación de especies que describe la zona de trabajo (Ecuación 4), se puede conocer con precisión el valor de todas las especies al equilibrio.



La cantidad de ácido aspártico adherido a la resina es paupérrima y está dada por:

$$f C_0 V_0 = 0.0000001 \left( 0.1 \frac{mmol}{L} \right) (0.05L) = 5 \times 10^{-10} mmol$$

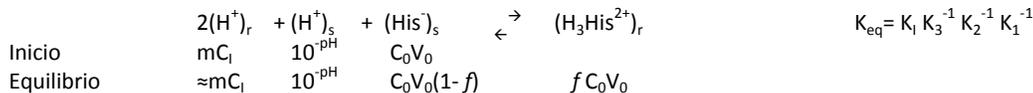
De manera complementaria, la cantidad de ácido aspártico en solución es:

$$C_0 V_0 (1 - f) = \left( 0.1 \frac{mmol}{L} \right) (0.05L) (1 - 0.9999999) \cong 0.005 mmol$$

La separación es óptima para este analito en el valor de  $pH$  impuesto.

Para la histidina, se aprecia que en este valor de  $pH$ , se tiene que  $\log \left( \frac{f}{1-f} \right) \approx 7_{(p(m/V)=0.7)}$ , por lo que  $f \approx 0.9999999$ . El porcentaje de histidina en la fase sólida corresponde al 99.99999%, mientras que en solución acuosa permanece sólo el 0.00001% de este aminoácido.

Considerando que el valor de  $pH$  elegido está dentro del dominio de la Fórmula 8 (empleada para determinar el comportamiento de la histidina en el sistema), entonces se puede emplear la tabla de variación de especies respectiva para calcular la concentración de todas las especies al equilibrio en  $pH = 12$ .



Se tiene que la cantidad de histidina en la fase sólida es:

$$f C_0 V_0 = 0.9999999 \left( 0.1 \frac{mmol}{L} \right) (0.05L) = 0.005 mmol$$

Mientras que la cantidad que permanece en solución está dada por:

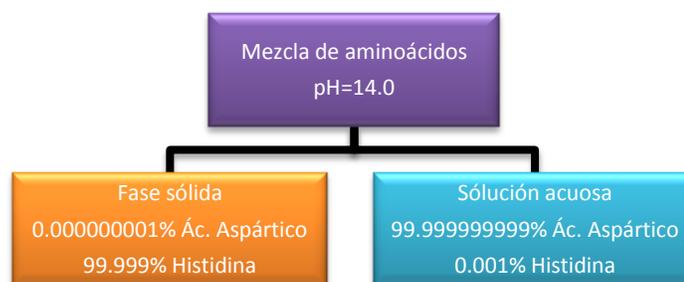
$$C_0 V_0 (1 - f) = \left(0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}\right) (0.05\text{L}) (1 - 0.9999999) = 5 \times 10^{-10} \text{mmol}$$

La cantidad de histidina en una fase con respecto a la otras es diez millones de veces distinta, por lo que la separación cumple su fin en este analito.

En conjunto se aprecia que ambos analitos se pueden separar con pulcritud al valor de pH elegido además, la contaminación de un aminoácido con respecto al componente prioritario es mínima. Incluso, los dos aminoácidos se logran separar con porcentajes de pureza idénticos.

Existe una gama de valores de *pH* a los que puede llevarse a cabo la separación; sin embargo, la contaminación de un analito con respecto al otro provocará la separación exitosa de sólo un aminoácido, con contaminación del otro en órdenes de magnitud inferiores a  $10^{-14}$  mmol; sin embargo, el otro componente se separaría con cantidades apreciables del otro aminoácido como componente. Analicemos el siguiente valor de *pH* que puede ser amortiguado fácilmente con NaOH  $F=1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , *pH* = 14.

Aunque *pH* = 14 también es una buena opción porque minimiza la cantidad de ácido aspártico en la fase sólida, también reduce la cantidad de histidina en ésta provocando implicaciones en la fracción de ácido aspártico en la solución, pues se mantendría contaminado con un porcentaje mayor de histidina que el que se alcanza en *pH* = 12.



- e) El trazo del diagrama facilita enormemente la búsqueda de información sobre el sistema en todas las condiciones de amortiguamiento del *pH* posibles en agua.

Por ejemplo, para que  $f=0.5$  en el caso del ácido aspártico se requiere que  $\log \left(\frac{f}{1-f}\right) = 0_{(p(m/V)=0.7)}$ . Esta condición se alcanza en *pH* = 6.8 y la intersección de la función con el eje *x*). En ese mismo valor de *pH*, el equilibrio de intercambio de la histidina ha alcanzado un máximo con  $\log \left(\frac{f}{1-f}\right) = 9.5_{(p(m/V)=0.7)}$ , es decir, la fracción de histidina asociado a la resina es de  $f=0.9999999997$ . La fracción de histidina que permanece en fase acuosa es escasa, de sólo  $3.16 \times 10^{-10}$ .

- f) Para las condiciones solicitadas, se tiene que el  $\text{HNO}_3$  es un ácido nivelado, por lo que el *pH* de esa solución está dado por:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1) = 0$$

Por simple lectura del diagrama, para el ácido aspártico  $\log \left(\frac{f}{1-f}\right) = 1_{(p(m/V)=0.7)}$ , por lo que se habrá fijado sólo el 90% del analito a la fase sólida.

#### Referencias:

- [1]. Baeza Reyes Alejandro. **Química analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas**. S. y G. editores. México (2006). Pág. 220-335.
- [2]. Miguel Valcárcel Cases, M. Gomez Valcarcel, A. Gómez Henz. **Técnicas Analíticas de Separación**. España (1988). Pág. 270-282.
- [3]. Harris Daniel. **Análisis Químico Cuantitativo**. 2ª edición. España, 2001. Reverté. Anexo 1.