جامعة الانبار/كلية العلوم/ قسم الكيمياء

اسم المادة:- طرائق الفصل

عنوان المحاضرة :- التبادل الايوني

اسم التدريسي :- وهران منعم سعود

التبادل الايوني Ion exchange

على الرغم من ان الامتزاز الفيزيائي او الكيميائي لا يلعب دورا مهما في طرائق التبادل الايوني الا ان هذه الطرائق تصنف ضمن طرائق الكروماتوغرافيا للأسباب التالية :

١ . تعتمد هذه التقنية كما هو الحال في كل طرائق الكروماتوغرافيا على طورين احدهما ساكن والأخر متحرك بالدرجة الأولى

٢ . الكثير من طرائق الكروماتوغرافيا لاتعتمد على الامتزاز بل على توازنات التوزيع بالدرجة الأولى .

٣ . تتفق طرائق التبادل الأيوني مع بعض طرائق الكروماتوغرافيا الأخرى بطريقة التظهير الكروماتوغرافي حيث تطغى طريقة الاسترداد التدريجي او التاتبعي

الأسس و المبادئ العامة

يقصد بالتبادل الأيوني التبادل بين ايونات متشابهة بالشحنة بين محلول على تماس مع جسم صلب لا يذوب فيه يحمل شحنة ثابتة غير متحركة معاكسة لشحنة الأيونات المتبادلة عليه هذا الجسم يسمى بالمبادل الأيوني ويشترط بمادة المبادل الأيوني ان يكون لها تركيب جزيئي مسامي تسمح بحركة الأيونات والمذيب الطور المتحرك خلالها بحرية دخولا " وخروجا " وهناك كثير من هذه المواد التي تصلح لذلك الغرض والتي يمكن استخدامها كمبادلات ايونية مثل المواد الطبيعية كالطين والتربة فلو كان جسم التربة مثلا " يمتلك شحنة سالبة ثابته هو " R فهو يحاول معادلة هذه الشحنة مع شحنة موجبة ولتكن Na^{+} مثلا " الموجودة في المحلول الخارجي حيث يصبح على شكل

- $R + Na^{+}$ $R^{-} Na^{+}$

- ان ايونات الصوديوم هذه تكون قابلة للتبادل مع ايونات موجبة اخرى في المحلول ضمن شروط خاصة ،الذي هو على تماس مع جسم التربة بالشكل التالي :

- $2R^{-} Na^{+} + Ca^{+2}$ $(R^{-})_2 Ca^{+2} + 2Na^{+}$

وعلى هذا فان R هو جسم الذي يحمل شحنة سالبة ثابتة تتعادل مع شحنات موجبة مثل Na^{+} وهذه الشحنات على عكس شحنات جسم المبادل غير ثابتة بل تكون متحركة تتبادل مع كايتونات أخرى موجودة في المحلول ويسمى جسم المبادل في هذه الحالة بالمبادل الكايتوني لان التبادل على جسم المبادل R^{-} هو للأيونات التي تحمل شحنة موجبة ، اما اذا كان المبادل يمتلك شحنة موجبة R^{+} فيسمى بالمبادل الانيوني وذلك لان الانيونات التي تمتلك شحنة سالبة مثل , NO_3^{-} , OH^{-}, Cl^{-} هي التي تتبادل على جسم المبادل

المبادلات الأيونية الاصطناعية

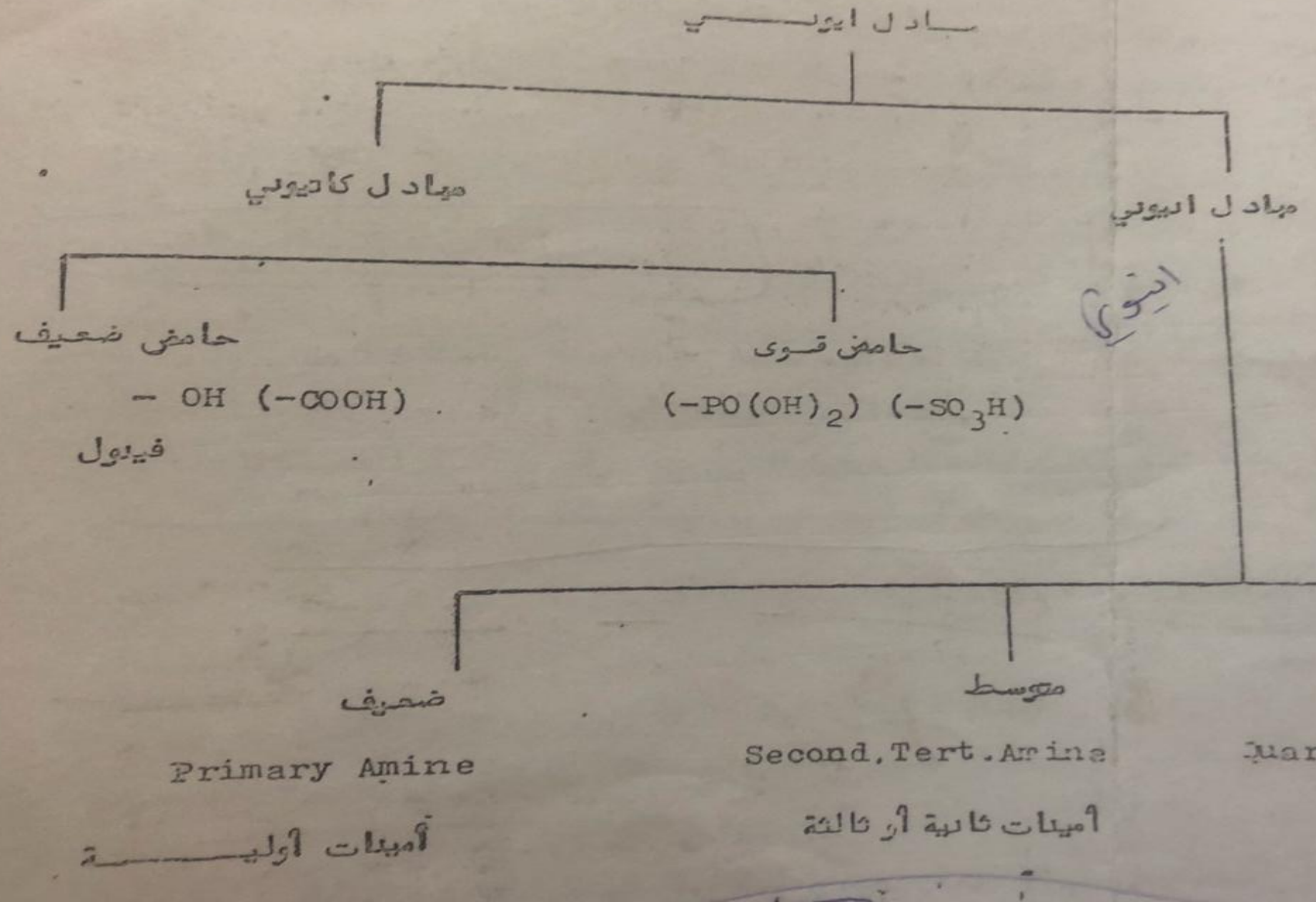
- اغلب المبادلات الايونية المستخدمة في عملية الفصل في التحليل الكيميائي هي مبادلات اصطناعية بمكان تحضيرها من بلمرة بعض المركبات العضوية وتمتاز هذه المبادلات بانها قليلة الذوبان جدا في الماء او المذيبات العضوية كما انها تكون مشحونة بشحنة ثابتة (سالبة او موجبة) تستطيع ان تأخذ ايونات معاكسة لها بالشحنة من المحيط الخارجي (المحلول الذي يكون على تماس مع دقائقها) ويمكن تعريف المبادل الاصطناعي بانه بوليمر مشحون بشحنة معينة ثابتة تتعادل هذه الشحنة عن طريق اتحادها مع الأيونات الخارجية وهي اما ان تكون مبادلات كايتونية او أنيونية .
- ١-المبادلات الأيونية الكايتونية :- من المبادلات الكايتونية الواسعة الاستخدام هو الراتنج Resinالمحضر من البلمرة المشاركة للستايرين مع البارا داي فنيل بنزين ثم تبعها ادخال مجموعة سالبة على جسم المبادل مثل SO_3^- او CO_2 ان الخواص الفيزيائية لهذا الراتنج تعتمد بشكل كبير على الترابط او التشابك تقرها نسبة الداي فنيل بنزين DVB المستخدمة في البلمرة

المبادلات الأنيونية

- حيث تكون شحنة جسم المبادل الثابتة موجبة ، والايونات الخارجية التي تتبادل لمعادلة الشحنة هي انيونات ذات شحنة سالبة وتسمى هذه المبادلات بالمبادلات القاعدية وتحضر من البلمرة المشاركة للستارين مع البنزين وان الخواص الفيزيائية لهذا المبادل تعتمد لشكل كبير على الترابط المتعامد ودرجته وان درجة الترابط تقررها نسبة الداي فاينيل بنزين التي تستخدم عند البلمرة

٢ـ المبادلات الانيونية الاصطناعية

- هو بوليمر ذو وزن جزيئي وترابط متعامد يحوي مجاميع امينية او مجموعة الامونيوم او ما شاكل ذلك كأجزاء مكملة لشبكة او هيكل البوليمر وتكسبه الشحنات الموجبة الثابتة وهذه تأخذ بدورها كمية مكافئة من ايونات سالبة الشحنة مثل Clأو OH و غيرها وهذه المبادلات الأنيونية الشائعة الاستعمال هي البوليمر ذات الوزن الجزيئي العالي على شكل سلسلة مترابطة تعامديا مكونا شبكة هي جسم المبادل وتكون لها خواص قاعدية (عكس المبادلات الكاتيونية التي تكون لها خواص حامضية) وسبب هذه الخواص هي المجاميع المعرفة والتي تكسب المبادل الشحنة الموجبة و الثابتة حيث تكون مجاميع قاعدية عادة ويمكن تحويل هيكل راتنج بنفس الطريقة السابقة (بلمرة استايرين مع (DVB) وتتبعها عملية ادخال CH_2Clفي الموقع بارا ثم التفاعل مع قاعدة مناسبة تراي مثيل امين . و من الممكن تحضير المبادلات الكاتيونية و الانيونية السابقة بإدخال مجموعة التبادل الفعالة اولا على جزيئة ستايرين ومن ثم اجراء عملية البلمرة مع DVB


مبادل ايوني
مبادل كاتيوني
مبادل انيوني
حامض ضعيف
- OH (-COOH)
فينول
حامض قوى
(-PO(OH)2) (-SO3H)
ضعيف
Primary Amine
أمينات أولية
متوسط
Second, Tert. Amine
أمينات ثانية أو ثالثة
قاعدى قوى
Quarte. Amine
امينات رباعية

المتطلبات الرئيسية للراتنج

- ١- يجب أن تكون له ترابطات عمودية Cross linkingكافية لكي تكون ذوبانيته قليلة جدا يمكن اهمالها حيث أن الترابطات المتعامدة تقرر الكثير من خواص المبادلات الأيونية .
- ٢- يجب ان يكون الراتنج سامح او محب للماء حتى يسمح بنفوذ الايونات في داخل شبكته بشكل منتظم .
- ٣- يجب ان يتميز بالثبات الكيميائي وان يحوي على مجاميع كاتيونية او انيونية فعالة كافية وهذا ما يحدد سعة المبادل
- ٤- يجب ان يكون اكثر كثافة من الماء

خواص المبادلات الايونية

- يجب أن تتوفر في المبادلات الأيونية خواص معينة لكي تكون صالحة الاستعمال ولعدة مرات دون فقدان المتطلبات الأساسية التي تحدد خواص الراتنج المنتج ومن الممكن السيطرة على الخواص المهمة للمبادل الايوني عند تحضير الراتنج ومنها :
- ١- درجة التحبب :
- يجب استخدام مبادلات حبيباتها منتظمة متساوية الكبر قدر الامكان والاختلاف في قطر الحبيبات يجب أن لا يتجاوز عن 0.2mmولذلك يستحسن نخل مادة الراتنج بمنخل ذو فتحات معينة قبل استخدام الراتنج ، أن كبر الحبيبة له تأثير على سرعة جريان الطور المتحرك وبالتالي على سرعة التبادل الأيونات بين الطورين لذا فلا ينبغي أن تكون الحبيبات كبيرة لدرجة تصبح فيها السيطرة على سرعة الطور المتحرك صعبة وبالتالي عدم اتاحة الوقت الكافي لحصول حالات التوازن كما لا ينبغي أن تكون حبيبات الراتنج صغيرة جدا بحيث انها تعيق حركة الطور المتحرك اعاقة كبيرة .
- ٢ - الشبكية ودرجة التشابك : راتنجات المبادل الايوني لها تركيب شبكي فراغي ودرجة هذا التشابك يؤثر على خواص الكثير من المبادلات وخاصة ذوبانيته وانتفاخه وسعته وانتقائيته حيث أن زيادة نسبة التشابك تقلل من النفوذية داخل هيكل او جسم الراتنج كما انها تقلل من قابلية انتفاخ حبيباته وفي نفس الوقت زيادة الشبكية تتيح امكانية ادخال مجاميع ايونية فعالة بصورة متقاربة اكثر في هيكل الراتنج مما يؤدي إلى زيادة الانتقائية ودرجة التشابك تعرف بانها نسبة الترابطات التساهمية المتعامدة Cross linking او مقدار التفرعات وكلما تزداد نسبة التشابك كلما تقل مساسات حبيبات المبادل وقد تصل إلى درجة يعمل معها المبادل كمنخل او مصفاة جزيئية

٣- الانتفاخ : يزداد حجم حبيبات الراتنج عند وضعه في الماء وذلك نتيجة لامتصاصها للماء وانتفاخها (الماء او أي مذيب اخر) وسبب هذا الانتفاخ هو الضغط الازموزي العالي الناشئ بسبب التركيز الأيوني العالي الجسم الراتنج مقابل التركيز الأيوني الواطئ للمذيب ويمكن اجمال العوامل المؤثرة على الانتفاخ بما يلي :

- ١ . يقل الانتفاخ اذا زادت درجة تشابك الراتنج
- ٢ـيقل الانتفاخ اذا كانت تراكيز الأيونات في المحيط الخارجي (الطور المتحرك)عالى
- ٣ . تزداد قابلية الانتفاخ بزيادة كثافة الشحنة أي بمقدار شحنة المجاميع الفعالة فالمبادلات الأيونية التي تحوي مجاميع فعالة ثنائية التكافؤ او ثلاثية التكافؤ له قابلية انتفاخ اكبر من المبادلات التي تكون مجاميعها الفعالة احادية التكافؤ
- ٤- السعة : يمكن تعريفها علي انها كمية الأيونات المعاكسة بالشحنة لشحنة المجموعة الفعالة لجسم المبادل التي تستطيع ان تأخذها كمية معينة من المبادل (كمية حجمية او وزنية) والسعة الوزنية تقدر عادة بعدد الملي مكافئات من الأيونات التي يأخذها غرام واحد من المبادل (أي ملي مكافئ لكل غرام مبادل) (meq / g) حيث يكون هذا المبادل عادة هيدروجيني للمبادلات الكايتونية وعلى شكل OH او Cl للمبادلات الانيونية وهذا المقياس هو للراتنج الجاف وبصورة عامة تزداد سعة المبادل الايوني بزيادة عدد المجاميع الفعالة وزيادة درجة التشابك .
- ٥ - الانتقائية : هي خاصية المبادل التي تعين قابليته او استعداده لمبادلة الأيونات المختلفة تحت نفس الشروط حيث ان الانتقائية هي مقدار ميل المبادل لهذا الايون او ذاك وهناك تفسيرات للانتقائية و اسبابها فبعض النظريات تعزي الانتقائية بالدرجة الأولى إلى كثافة المجاميع الفعالة في المبادل كما أن درجة التشابك او الانتفاخ تأثير مهم في تعيين انتقائية المبادلات . ان العوامل الثرموديناميكية هي ليست العوامل التي تعتمد عليها انتقائية المبادلات الأيونية فالزمن الذي تستغرقه عمليات التبادل لا تقرره سرعة التفاعل الكيميائي بقدر ما تقرره العوامل المؤثرة على نفوذ الايونات خلال حبيبات الراتنج واختراقه إلى داخل هيكل الشبكة .

القواعد عامة للانتقائية

- ١- في التراكيز الواطئة ودرجة حرارة المختبر تزداد الانتقائية للأيونات في المحاليل المائية حسب كير شحنتها

- $Th^{+4} > Al^{+3} > Ca^{+2} > Na^{+1}$

٢- للكايتونات ذات نفس التكافؤ تزداد الانتقائية كلما نقص نصف القطر الفعال للأيون.

٣- بالنسبة لزمرة القلويات فالانتقالية تكون حسب التسلسل الاتي

$Cs^{+} > Rb^{+} > Ca^{+2} > Na^{+} > Li^{+}$:

نصف القطر البلوري A ° 1.69 , 1.48 , 1.33 , 0.95 , 0.6 .

نصف قطر الأيون المتميا A ° ٢,٢٨ , 2.28, 2.32,2.67 ,3.4

أما بالنسبة لأيونات H^{+}, NH_4^{+} تتكون الانتقائية كما يأتي :

$Li^{+} < H^{+} < Na^{+} < NH_4^{+} < Rb < Cs^{+}$

اما الكايتونات ثنائية التكافؤ تتكون الانتقائية أيضا " للأيونات ذات نصف القطر الفعال الأصغر

$Mg^{+2} < Ca^{+2} < Sr^{+2} < Ba^{+2}$

$Ba^{+2} > Pb^{+2} > Sr^{+2} > Ca^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Ni^{+2} = Cu^{+2} > Zn^{+2} = Mg^{+2} > Mn^{+2} > Be^{+2} > Cd^{+2}$

٤ ، بالنسبة للمبادلات الأيونية وخاصة القوية فتكون الانتقائية للأيونات الأكثر استقطابا

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

\والذي يقرر الاستقطاب هنا هو مقدار بعد الالكترونات الخارجية عن النواة الموجبة فكلما كان نصف قطر الايون كبير كلما قل تأثير النواة الموجبة على جذب الالكترونات الخارجية الأمر الذي يؤدي إلى زيادة جذب الايون السالب من قبل الشحنات الموجبة الفعالة الثابتة على جسم المبادل ويمكن توضيح التسلسل الاتي $OH^- >$

$$F^- > CH_3\,CO0^- > HCO_3^- > Cl^- > NO_2^- > HS0_3^- > CN^- > Br^- = ClO_3^- > HSO_4^-, > I^- .$$

٥-انتقائية الأيونات ذات الشحنة الأقل (الموجودة في المحلول) لغرض تبادلها مع ايونات اخرى اعلى بالشحنة متواجدة على جسم المبادل تعتمد على التركيز فزيادة تركيز الأيونات الاقل شحنة في المحلول سيؤدي إلى انتقاله من قبل المبادل حيث يحل او يتبادل مع الأيون الأكبر بالشحنة والموجود على جسم المبادل وهذه القاعدة مهمة في اعادة تنشيط المبادل .

من الملاحظات السابقة يتضح ان بالإمكان فصل ايونات الفلزات الثنائية عن ايونات الفلزات الأحادية (تركيزها متقارب) بسهولة وذلك لان انتقائية المبادل للأيونات الثنائية اكبر من انتقائيته للأيونات الأحادية كما يمكن فصل الأيونات ذات نفس التكافؤ اذا كان هنالك فرق في الانتقائية فمثلا " بالإمكان فصل ايون الكلوريد عن ايون البروميد باستخدام مبادل ايوني قوي اما اذا كانت الانتقائية متقاربة فمن الممكن تحقيق فصل ناجح بالسيطرة على بعض العوامل :

١ - تغير pHالمحلول

٢ - تكوين معقدات

٣ - تغير الشكل التأكسدي

- تقنيات العمل في المبادلات الايونية على الرغم من وجود عدة تقنيات الا ان تقنية الاعمدة هي أكثر استخداما في طرائق التبادل الايوني العامة والاعمدة المستخدمة لهذا الغرض تختلف حسب متطلبات العمل كما يمكنك استخدام السحاحة الاعتيادية لهذا رض بعد وضع حشوة مناسبة من صوف الزجاج في داخل السحاحة لمنع نزول حبيبات الراتنج . اما الراتنج ضع اولا في ماء مقطر كي ينتفخ ومن ثم ينقل الى العمود على دفعات مع كمية كافية من الماء المقطر دائماً اعلى في تعبئة العمود عدم وجود كسر او فقاعه في الراتنج المعباً كما ينبغي بقاء كمية ٢ - ١ cm2 من الماء فوق الراتنج دائما وذلك بعد الانتهاء من تعبئة العمود لغرض تجنب الجفاف او حصول تشققات وبهذا العمود جاهز للعمل . ويتم تهيئة العمود للعمل بثلاث خطوات : الأولى تحويل الراتنج الى الشكل المطلوب والخطوة الثانية يضاف النموذج السائل دفعة واحدة اما الثالثة غسل العمود بالمذيب

تقنيات العمل في المبادلات الأيونية

- على الرغم من وجود عدة تقنيات الا ان تقنية الاعمدة هي أكثر استخداماً في طرائق التبادل الأيوني العام ، والاعمدة المستخدمة لهذا الغرض تختلف حسب متطلبات العمل كما بامكان استخدام السحاحة الاعتيادية لهدا الغرض بعد وضع حشوة مناسبة من صوف الزجاج في داخل السحاحة لمنع نزول حبيبات الراتنج . اما الراتنج فيوضع اولا في ماء مقطر كي ينتفخ ومن ثم ينقل الى العمود على دفعات مع كمية كافية من الماء المقطر دائما ويراعى في تعبئة العمود عدم وجود كسر أو فقاعه في الراتنج المعيا كما ينبغي بقاء كمية ٢ - ١ cm^2 من الماء المقطر فوق الراتنج دائماً وذلك بعد الانتهاء من تعبئة العمود لغرض تجنب الجفاف او حصول تشققات وبهذا يكون العمود جاهز للعمل . ويتم تهيئة العمود للعمل بثلاث خطوات :
- الخطوة الأولى : تحويل الراتنج الى الشكل المطلوب وهذا يتوقف على نوع المبادل الانيوني ام كاتيوني كما يتوقف على الغرض من التجربة حيث يحول المبادل الكتيوني الى H^+ - from والمبادل الانيوني الى OH^- - from عن طريق امرار حامض وقاعدة مخففين مناسبين على التوالي . ثم يغسل العمود بالماء المقطر للتخلص من زيادة الحامض او القاعدة .
- الخطوة الثانية : يضاف النموذج في السائل دفعة واحدة الى اعلى الراتنج ثم يغسل بالماء المقطر الذي يسمح له بالنزول من الفتحة السفلى الى الخارج .
- الخطوة الثالثة : غسل العمود بالمظهر او المذيب Eluting Agentويتم ذلك بإضافة المظهر (الطور المتحرك بطريقة نزوله على شكل قطرات (من قمع فصل او أي شيء اخر مناسب) على قمة الراتنج من مراعاة المحافظة على سرعة الجريان في كل الخطوات السابقة .

- و d سم طول عمود الراتنج ، A مساحة مقطع العمود = Tr^2(دائرة) كذلك يمكن ايجادها من العلاقة .
- $Dv = Vmax / d.A - \beta$
- وتتراوح ما بين (0.8 – ٠.٤) $Vo/Vb=Vo/d.A = \beta$
- وتحسب قيمة Vo حجم العمود الحر او حجم الفراغات او الثغرات بين حبيبات الراتنج باستخدام العلاقة
- $N_1V_1=N_2V_2$
- $\beta=Vo/Vb$ ⟹ $Vb=d.A$
- مثال/ عند فصل ، أيون الكلوريد على مبادل ابوئي طوله (٦ cm) ومساحة مقطعه. ($cm^2$١)كانت (١٠٦) mlاحسب نسبة التوزيع الحجمية Dvاذا كانت (٠,٦ =β)
- $Vo/Vb=Vo/d.A = \beta$
- $Vo/d.A=0.6$
- $Vo=3.6$
- $Dv = Vmax - Vo / d.A = 106-3.4/6$
- =17

- $\alpha = ١ + Kd_2 / Kd_1 = 1+66/1+29 = 2.2$
- وعندما يكون تركيز KNO_3 يساوي ٠,٣٥ فان
- $Kd_1\ Cl = 3.3x0.3/0.35 = 2.9$
- $Kd_1\ Br = 3.3x0.7/0.35 = 6.6$
- $A = 1+6.6/1+2.9 = 2$

- أي إن α لا تزال عالية رغم زيادة تركيز النترات ونقصان Kd

المصادر

١-الاسس العامة للتحليل الكيميائي والوزني د.**صفاء رزوقي المرعب** .الجزء الثاني .

٢-**طرق الفصل في التحليل الكيميائي ،البرتين حبوش، جامعة بغداد .**

٣- التطبيقات العملية في التحاليل الكيميائية الآلية وطرائق الفصل – اسماعيل خليل الهيتي