التبادل الايوني Ion Exchange

التبادل الايوني :- عملية تتضمن انتقال ايونات عبر الحدود بين طورين احدهما سائل والاخر صلب حيث تزيح الايونات في الطور السائل الايونات الموجودة على سطح الطور الصلب . ويتم ذلك باستخدام مادة تسمى المبادل الايوني والذي يمكن تعريفه

المبادل الايوني . بوليمر عضوي او مادة لاعضوية يحتوي في تركيبه مواقع عاملة تسمى مواقع التبادل الايوني وهي مجاميع فعالة قد تكون حامضية او قاعدية قادرة على التاين .

يمكن تقسيم المبادلات الايونية الى

1- مبادلالت ايونية طبيعية
2- مبادلات ايونية صناعية

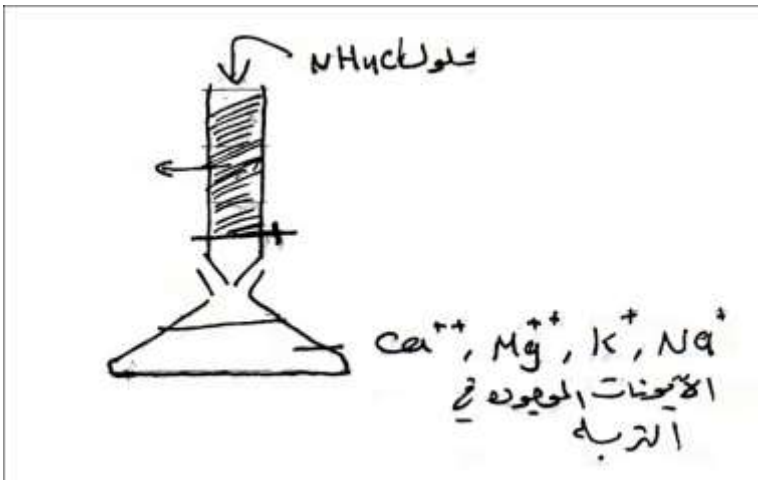
مادة المبادلات الصناعية يمكن تقسيمها الى

A) مبادلات صناعية لاعضوية
B) مبادلات ايونية صناعية عضوية

المبادلات الايونية الطبيعية

هي مواد طبيعية متوفرة تمتلك القدرة على التبادل الايوني من امثلتها

1- الاطياف المختلفة
2- كذلك استخدم الرمل في العصور القديمة لتنقية المياه من الشوائب
3- كذلك استخدم التربة كمبادل ايوني لاستخلاص العناصر الموجودة فيها بواسطة كلوريد الامونيوم.
وجد في هذه التجربة انتقال ايونات K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} من الرتبة الى محلول المستخلص
واستبقاء [اخذ] كمية مكافئة من ايونات
NH_4 بواسطة التربة
4- يعتبر الذيولايت
$Na_2[Al_2Sio_3.XH_2O]$
من انواع المبادلات اللاعضوية
ان تركيب التراب يمكن ان يكتب بالشكل الاتي
$Al_2(Sio_3)_3$. XH2O + Sio_2
اكاسيد بعض المعادن بشكل شوائب
+ K2Co3 + رمل + سليكات الالمنيوم المائية



المبادلات الايونية الصناعية

1- المبادلات اللاعضوية :- تم تحضير سليكات الالمنيوم واستخدمت في ازالة عصرة الماء .
مبادلات مثل A– اكاسيد الانتمون والالمنيوم
B– فوسفات الزركانيوم وهذه تستخدم بكثرة في ازالة وتنظيف النفايات الاشعاعية والغسيل الكلوي وكذلك في تطبيقات تحليلية اخرى

2- المبادلات العضوية الصناعية :- وتسمى الراتنجات (Resins) .
هي اكثر انواع المبادلات شيوعا واستخداما وهس ذات امكانية كبيرة لفصل الايونات الموجبة او السالبة وحسب نوع المبادل المستخدم ومتوفرة بكثرة على المستوى التجاري وهي سهلة التحضير .

ان المقارنة بين المبادلات العضوية واللاعضوية يمكن اجمالها بما يلي

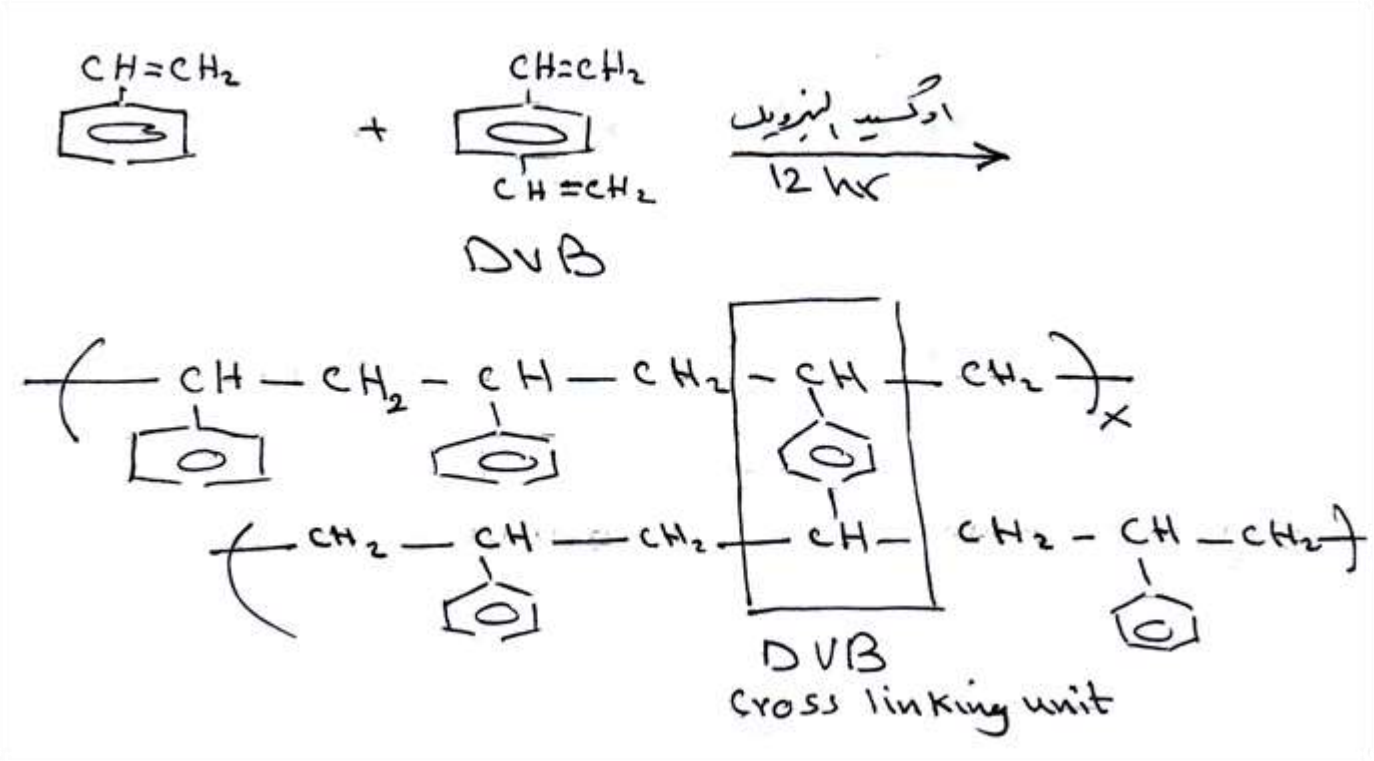
المبادلات العضوية	المبادلات اللعضوية
1 – انتقائية متوسطة	1- انتقائية جيدة
2 – الثبات تجاه الحرارة يصل الى 200 C^o	2- ثابت الى درجة 1000 co
3 – مقاومة عالية للحوامض والقواعد	والمقاومة للاشعاعات
4 – عالي الكلفة	3- مقاومة منخفضة للحوامض والقواعد
	4- واطئ الكلفة

المبادلات العضوية (الراتنجات) Organic resins

يمكن تحضير المبادلات في المختبرات بصفات فيزيائية وكيميائية معلومة وتحضر هذه المبادلات بخطوتين الاولى تحضير حسم الراتنج الصلب والثانية هي اضافة المجاميع الوظيفية والتي تحدد فيها كون الراتنج مبادل ايوني موجب Cation او مبادل ايوني سالب

اولا :- تحضير جسم المبادل الصلب

بعملية البلمرة المشتركة Copolymariztion يتم تحضير المبادل عن طريق بلمرة مادة اليتايرين العضوية بنسبة قد تصل الى styrene90% وثنائي فينيل البنزين DVB (100%)divinylbenzen بنسبة قد تصل الى 10% وبوجود اكسيد البنزيل .



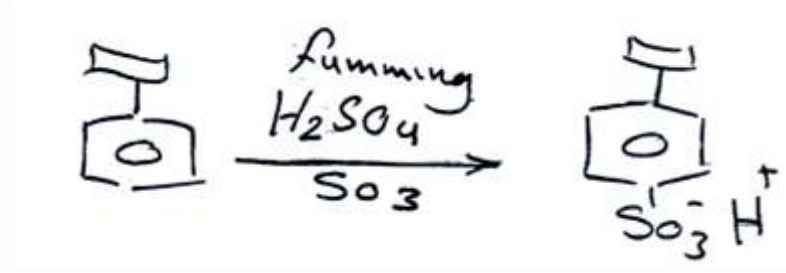
ناتج التفاعل اعلاه يضاف الى محلول صابوني وينتج هذا مستحلب [قطرات عضوية في الماء] ويسخن المستحلب ويتحول بدوره الى جسم كروي صلب ويتم طحنه ويتكون [يحضر] الراتنج الصلب .

ثانيا :- اضافة المجاميع الوظيفية

يتم الحصول هذه الخطوة على المبادل العضوي ونوعية المبادل فيما اذا كان مبادل موجب Cation او مبادل سالب anion . باضافة مجاميع حامضية او قاعدية على جسم الراتنج الصلب .

A) مبادل كايتوني قوي (موجب) Strong cation exchanger

يتم تحضيره بعملية السلفنة Sulphonation وفيها ترتبط مجموعة So3H تقريبا في كل نواة اروماتية في المادة الراتنجية



ان الناتج يسمى مبادلا موجبا قوي في شكله الهيدروجيني (H Form) .

ان الشحنة $(R - So_3^-)$ تسمى الشحنة الثابتة او H^+ تسمى الشحنة المتحركة .

ان هذا النوع يقوم باستبدال الايونات الموجبة للعينة بايونات (H+) كما في المعادلة

$$RSO_3^-H^+ + M^+ \longrightarrow RSO_3^-M + H^+$$ في المحلول

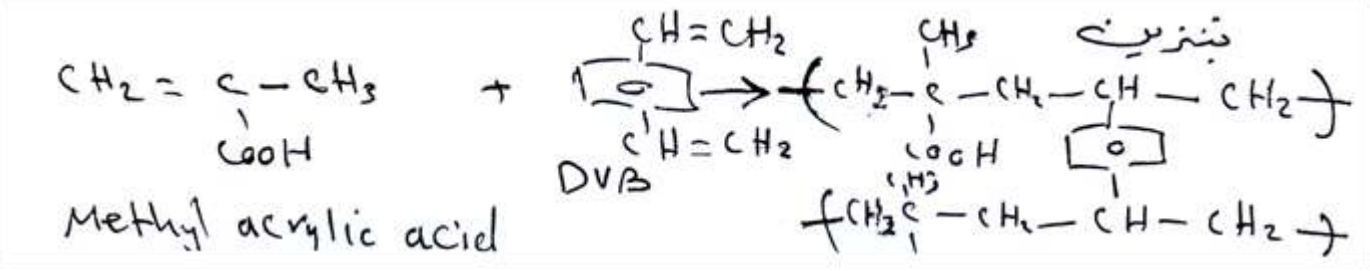
المبادل الايوني المحلول طور متحرك المبادل الايوني

طور ثابت Mobile phase

Stationary Pha

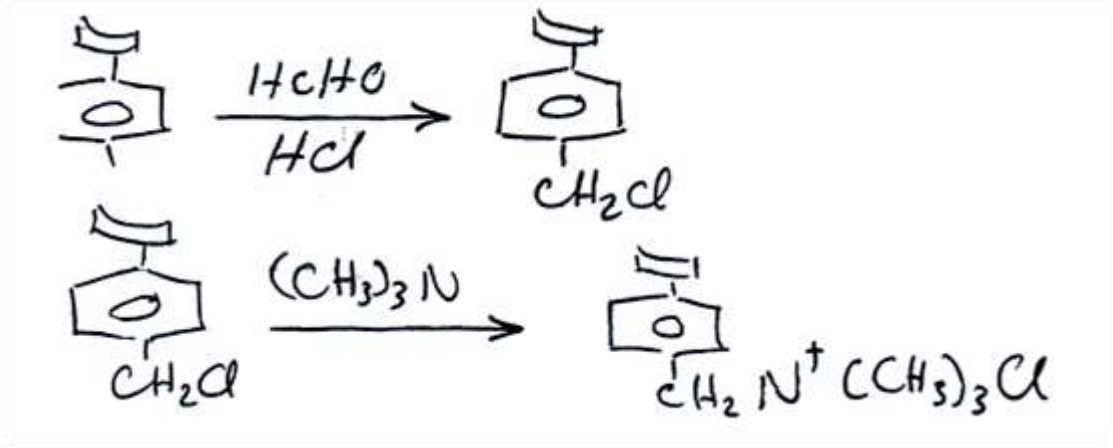
* يمكن ايضا الحصول على مبادلات كايتونية ضعيفة بادخال مجموعة (CooH) على حلقة البنزين .

* او بواسطة البلمرة المشتركة لحامض الالكريليك المثيطي مع داي فينيل بنزين



B) مبادل انيوني قوي (سالب) Anion Exchanger

يتم ادخال مجموعة كلوريد المثيل الى الراتنج وذلك يتفاعل مع حامض Hcl والفورمالديهايد HCHO



ان الناتج اعلاه يسمى مبادلا سالبا في الشكل الكلوريدي Cl^- ferm يقوم هذا النوع باستبدال الايونات السالبة مع الايونات السالبة في العينة (النموذج)

$$RcH_2N^+(CH_3)_3Cl^- + X^- \longrightarrow R - CH_2N^+(CH_3)_3X + Cl^-$$

الطور الساكن الطور المتحرك الطور الساكن محلول

(المتحرك)

يمكن الحصول على مبادل انيوني (سالب) اضعف باستخدام الامينات الثانوية او الامينات الاولية .

ان كلا من المبادلات الايونية الموجبة والسالبة يمكنت الحصول عليها تحت اسماء تجارية

Dowex or Amberlite IR 120

Dowex 1 or Amberlite 1RA 400 .

كذلك يمكن ان يوجد المبادل الايوني بشكل H form او Na form والمبادل الايوني السالب بشكل Cl^- form او OH .

المتطلبات الاساسية (شروط) الراتنج

1- ذوبانية قليلة جدا يمكن اهمالها عن طريق وجود ترابطات عمودية كافية .
2- له تراكيب مسامي لنفوذ الايونات في الداخل شبكته بشكل منتظم
3- يجب ان يكون ثابتا كيميائيا
4- يجب ان يمتلك مجاميع موجبة او سالبة فعالة قابلة للاستبدال مع الطور المتحرك .
5- يجب ان يكون الراتنج اكثر كثافة من الماء

خواص المبادلات الابونية :-

1- درجة التحبب :- يجب ان تكون المبادلات الايونية بشكل حبيبات صغيرة (قمائم) قطر كل حبيبة يتراوح عادة بين 0.3 الى 0.8 ملم . وهناك نوعان اصغر .
يجب ان تكون حبيبات الراتنج Resin منتظمة ومتساوية في الحجم قدر الامكان وان الاختلاف يجب ان لايتجاوز 0.2 ملم . لذلك يستحسن نخل مادة الراتنج بمنجل Sieve ذو Mesh معلوم.
ان درجة تحجب الراتنج تؤثر على سرعة جريان الطور المتحرك .

2- غالشبكية درجة التشابك :-
وهي نسبة الترابطات التساهمية المسامرة وما يقرر درجة التشابك ، هو نسبة DVB الى Styrene . ان نسبة DVB بحدود 8 – 12 % . وان الرمز 8X الموجود على الراتنج يعني ان درجة التشابك هي 8% اي نسبة DVB .
* زيادة نسبة التشابك تقلل من النفوذية داخل جسم الراتنج . كما اغنها تقلل من قابلية انتفاخ حبيباته .
* كذلك تؤدي زيادة التشابك الى زيادة الانتقائية

* كلما زادت نسبة التشابك كلما قلت مسافات حبيبات المبادل وقد تصل الى درجة ان يعمل المبادل كمنخل او مصفاة جزيئية .

3- الانتفاخ :- تعرف وزن الماء المتضمن في 1 غم من الراتنج . يزداد حجم حبيبات الراتنج عند وضعه في الماء نتيجة لامتصاصها الماء وانتفاخها ان سبب هذا الانتفاخ هو الضغط التنافري Osmotic effect العالي الناشئ بسبب التركيز العالي الايوني لجسم الراتنج مقابل التركيز الواطئ للمذيب . وهناك عدة امور تؤثر على الانتفاخ هي

العوامل المؤثرة على انتفاخ الراتنج

A- يقل الانتفاخ اذا ازدادت درجة تشابك الراتنج
B- اذا كان تركيز الايونات في الطور المتحرك عالية . كما ان الانتفاخ يكون اعلى في المذيبات البولارية القوية مثل الماء
C- تزداد قابلية الانتفاخ بزيادة كثافة شحنة المجاميع الفعالة

4- السعة :- السعة Capadity او تسمى السعة الكلية Total Capacity عدد المليمولات المستبدلة (الماخوذة) بواسطة 1غم من الراتنج الجاف .

مثلا

$$Rso_3^- H^+ + Na^+ \longrightarrow Ros_3^- Na$$

$$2RSo3H^+ + Ca^{2+} \longrightarrow (Rso_3)_2^- Ca$$

اي ان السعة التبادلية للنحاس Ca^{2+} تساوي نصف السعة الاستبدالية للصوديوم . اي ان

1مول هيدروجين يستبدل 1مول صوديوم وان

1مول هيدروجين يستبدل 1مول من النحاس

س :- تم رج 1غم من راتنج ايوني رطب وبعد تجفيفه كان وزنه 0.5غم بشكل H-form مع 100 ml من محلول يحوي على ايونات الصوديوم بتركيز 0.1 M . وبعد ازاحة الصوديوم من المبادل بواسطة 2 M حامض Hcl وجد ان 100 ml من الصوديوم المزاح تركيزه 0.075 M احسب سعة المبادل

الحل :- عدد مليمولات الصوديوم قبل الاستبدال 0.1 M × 100 ml = 10 mmol

عدد مليمولات الصوديوم بعد الاستبدال 0.075 M × 100 ml = 7.5 mmol

عدد مليمولات الصوديوم الماخوذة

من قبل الراتنج 10 – 7.5 = 2.5 mmol

$$\text{التبادلية السعة} = \frac{\text{ملمول المادة كمية الماخوذة بالـ}}{\text{غم الجاف الراتنج بالـ وزن}}$$

$$T.C = \frac{2.5\ mmol}{0.5\ g} = 5\ mmel\ lg$$

مثال :- مبادل ايوني موجب بشكل H-form مرر عليه 100 ml من كبريتات الصوديوم بتركيز 0.5 M وحل جميع الصوديوم محل الهيدروجين احسب تركيز H النازل .

5) الانتقائية Slectivity

هي خاصية المبادل التي تعيين قابلية او استعداده المبادله الايونات المختلفة تحت نفس الظروف ، وهي مقدار ميل المبادل لهذا الايون او ذاك

معمل الانتقائية Selectivity Cofficient

مما سبق في الموضوع الانتقائية يتبين ان كافة المبادلات الايونية وتحت نفس الظروف لها ميل (تفضيل) لايون عن الاخر .

فاللتفاعل التالي محلول $R - H + A^+ \longrightarrow R - A + H^+$

جسم المبادل المحلول صلب

$$K = \frac{[A]resin}{[H]resin}$$

كلما كان معامل الانتقائية كبير كلما كانت قابلية الراتنج على على التبادل كبيرة . مثال ذلك محلول يحتوي على ايونات (A+ , B+ , C+ , D+) لها معاملات انتقائية (20 , 10 , 5 , 2) على التوالي هذا يعني ان الالفة النسبية للتبادل هي D > C > B > A

قواعد عامة للانتقائية :-

1- في التركيز الواطئة .

A) تزداد الانتقائية للايونات حسب كبر شحنتها $Th^{4+} > La^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+}$

B) عندما تتناقص الشحنة للايونات (نفس التكافؤ)

تزداد الفتها كلما زاد نصف القطر الفعال للايون تقريبا كلما زاد العدد الذري

$$Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$$

$$Ba2+ > Sr2+ > Ca2+ > Mg2+$$

هنا يكون للانيوتات الاكثر استقطاب $I > Br^{-} > Cl^{-} > F^{-}$

2- في التراكيز العالية

تنخفض فروقات الانتقائية لايونات مختلفة الشحنة وفي بعض الحالات قد تزداد انتقائية الايون ذو الشحنة القليلة مثل $Na^{+} > Ca^{2+}$.

3- عند درجة حرارة مرتفعة لاتنخفض انتقائية الايونات التي لها نفس الشحنة بنقصان العدد الذري . بل تتشابه الانتقائية الى حد كبير او قد تنقص عند اعداد ذرية عالية .

4- عندما ينقص الترابط العرضي Croee – linking تقل امكانية التبادل الايوني

5- تعتمد قدرة التبادل الايوني على التركيز مجموعة الحامض او القاعدة العاملة عندما يتضمن ذلك H^{+} او OH^{-} فعندما تقل قوة حامضية او قاعدية الراتنج Resine تزداد قابلية تبادل H^{+} او OH^{-} في المحلول نحو الراتنج .

<u>تطبيقات التبادل الايوني</u>

1- ازالة الايوناتRemoval of Ions

ان مزيل العسرة ((Softener)) للمياه المستعملة للاغراض المنزلية يعتبر من احسن الامثلة لعمليات التبادل الايوني .

فجميع الايونات الموجبة ($Fe^{2+} – Mg^{2+} – Ca^{2+}$) يمكن ان تستبدل مع ايون الصوديوم فالماء الذي اصبح يسرا بالتبادل الايوني يحتوي املاح صوديوم غير ضارة بشبكة انابيب الماء ولمعظم الاستعملات المنزلية .

ويمكن تحضير الماء الخالي من الايونات ((deionizeod)) من خلال امرار الماء الخام على مبادل كايتوني Water حيث يبادل جميع الكايتونات [الايونات الموجبة] بالهيدروجين ومن ثم امراره على مبادل ايوني الذي يبادل الايونات السالبة بالهيدروكسيد وان المحصلة هي ماء خالي من الايونات .

2- تركيز مكون ضئيل ((Concentration of trace of Constituent))

يتم اختيار طريقة التبادل الايوني عندما يكون المطلوب فصل وتقدير مكون موجود بتركيز قليل في حجم محلول كبير حيث يتم امرار هذا المحلول على مبادل ايوني مناسب فيتم حجز المكون على المبادل ويخرج بقية المحلول من نهاية العمود وبعدها يتم استرجاع المكون المفصول باستخدام محلول اخر ((eluent)) حجم ضغير جدا ويستفاد من هذه الطريقة في تحليل الكمي .

3- تحضير الكواشف preparation of Reagents

ليس من السهولة تحضير محاليل محدودة التركيز لحوامض او قواعد قوية بسبب عدم وجود بعض الكواشف القياسية الاولية . فعند امرار حجوم صغيرة من هذه المحاليل راتنج [مبادل] ايوني بشكل هيدروجين او هيدروكسيلي سوف تنتج كميات مكافئة من حامض او قاعدة . يمكن الكشف عن التركيز لها بسهولة .

4- فصل الفلزات Separation of Mwtals

ان التبادل الايوني مفيد في فصل الايونات الفلزية المتشابهة فمن السهولة فصل الفلزات القلوية والقلوية الترابية في محاليل خلائطها رغم انه لايمكن فصلها بالطرق الاخرى .

5- فصل الحوامض الامينية Separation of Amine acid

تستخدم تقنية التبادل الايوني في فصل الحوامض الامينية وتستخدم لهذا الغرض طرق مختلفة منها الاستفادة من تغير PH المحلول او استخدام الفلزات تعقيد Cd^{2+} , Cu^{2+}