

การสกัดและการหาปริมาณธาตุที่สำคัญในกากแร่ถ่านหิน

เนื่องจากกากแร่ถ่านหิน เป็นผลพลอยได้จากถ่านหิน ซึ่งมักมีธาตุแทนทาลัม ไนโอเบียม โทเทเนียม และธาตุอื่น ๆ ปะปนอยู่ ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็ง เพราะเป็นพวก ซิลิเกต, ออกไซด์, อะลูมิเนต, หรือฟลูออไรด์ของธาตุที่เหลือนำมาหลังจากการถลุง ก่อนจะนำไปผ่านกรรมวิธีการสกัด (หรือสลายแร่) โดยบดสลายด้วยน้ำและเกลือ ขนาด 100 - 200 ไมครอน

(4,7)

2.1 กรรมวิธีต่าง ๆ ที่ใช้ในการสกัดธาตุที่สำคัญออกจากกากแร่ถ่านหิน

โลหะแทนทาลัม ไนโอเบียม โทเทเนียม ทังสเตน และโพลีโคเนียม มีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกันข้อหนึ่งคือ มีความโน้มเอียงที่จะเกิดไฮโดรลิซิส (hydrolysis) ได้ ซึ่งคุณสมบัติข้อนี้ทำให้สามารถแยกโลหะเหล่านี้จากธาตุอื่น ๆ ได้ แต่การแยกธาตุเหล่านี้ออกจากกันเองยังเป็นปัญหายากอยู่ และการสกัดโลหะเหล่านี้ทำได้หลายวิธี ในการเลือกวิธีการสกัดนั้นขึ้นอยู่กับธรรมชาติของแร่และส่วนประกอบที่สำคัญของแร่ หรือขึ้นอยู่กับโลหะที่ต้องการศึกษาในการแยก

2.1.1 การสกัดโดยกรดไฮโดรฟลูออริก

วิธีการสกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกนี้ เริ่มต้นโดย Smith ซึ่งใช้สกัดพวกไนโอเบียม และแทนทาลัมของพวกธาตุหายาก (rare earth) ก่อนวิธีนี้ใช้แยกธาตุหายากที่ไม่ละลาย และฟลูออไรด์ของโลหะหมู่ที่ 2 (alkaline earth fluoride) จากสารละลายฟลูออไรด์ แต่สารละลายนี้จะต้องไม่มีสารละลายของเกลืออัลคาไล แล้วจะได้ออกผลฟลูออไรด์ของธาตุยูเรเนียม ตะกั่ว เซอร์โคเนียม ทังสเตน โลหะอัลคาไลเอิร์ท และของเหล็ก ส่วนโลหะที่ละลายในสารละลายก็มีแทนทาลัม ไนโอเบียม โทเทเนียม ทองแดง ถ่านหิน และโลหะอื่น ๆ

2.1.2 การสกัดโดยหลอมด้วยโปแตสเซียมหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมเปอร์ออกไซด์

การหลอมสารตัวอย่างด้วยด่าง จะสามารถสกัดส่วนประกอบทั้งหมดในสารตัวอย่างได้อย่างสมบูรณ์ แต่การเลือกด่างที่ใช้ขึ้น ขึ้นอยู่กับการกระทำต่อไป หรือการสกัด ส่วนที่หลอมเหลวนี้ต่อไป คือ ถ้าหลอมด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมเปอร์ออกไซด์ แล้วนำมาละลายน้ำ แทนทาลัม ไนโอเบียม จะตกเป็นตะกอนอยู่ แต่ถ้าหลอมด้วยโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์แล้วละลายน้ำไนโอเบียม และแทนทาลัมจะอยู่ในสารละลาย ในปัจจุบันการหลอมด้วยด่างมักทำคู่กันไปกับการหลอมด้วยโปแตสเซียมไฟโรซิลเฟต กล่าวคือจะทำการหลอมด้วยโซเดียมเปอร์ออกไซด์ก่อนแล้วจึงหลอมด้วยโปแตสเซียมไฟโรซิลเฟต

2.1.3 การสกัดโดยหลอมด้วยโซเดียมหรือโปแตสเซียมไฟโรซิลเฟต

แทนทาลัม ไนโอเบียม และธาตุอื่น ๆ ที่มีอยู่ในกากแร่ดีบุก ซึ่งมักเป็นซิลิเกต หรือออกไซด์ เมื่อนำมาบดเป็นผงละเอียดแล้ว หลอมด้วยไฟโรซิลเฟต จะให้ผลดีหรือไม่ ขึ้นอยู่กับการละลายส่วนที่หลอมด้วยตัวทำละลาย ทั้งนี้เพราะสารละลายของธาตุที่ศึกษามานั้น เช่น แทนทาลัม ไนโอเบียม เกิดไฮโดรลิซิสได้ และสิ่งที่ช่วยรักษาให้ธาตุเหล่านี้ละลายอยู่ในสารละลายได้คือกรดทาร์ทาริก กรดออกซาลิก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กรดไฮโดรฟลูออริก แมนนิทอล (mannitol) โดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะเหล่านี้

การหลอมนี้ทำในน้ำหลอมซิลิกาที่ฝาปิด โดยใช้โซเดียมหรือโปแตสเซียมไฟโรซิลเฟต 5 - 10 เท่าของสารตัวอย่าง แล้วเขย่าจนแรงที่อุณหภูมิประมาณ 650 - 700 องศาเซลเซียส ส่วนที่หลอมเหลวนี้จะนำไปสกัดต่อไป วิธีสกัดมีหลายวิธี จะเลือกวิธีใดนั้นขึ้นอยู่กับกระบวนการที่จะกระทำต่อไป และชนิดของสารตัวอย่าง ถึงต่อไปนี้

2.1.3.1 การสกัดส่วนที่หลอมเหลวด้วยกรดทาร์ทาริก

เมื่อนำส่วนที่หลอมไปสกัดด้วยกรดทาร์ทาริกพบว่า จะมีตะกอนเหลืออยู่คือซิลิกา (SiO<sub>2</sub>) เลกซัลเฟต (PbSO<sub>4</sub>) และแบคซิเตอร์ไรท์ (SnO<sub>2</sub>) ส่วนสารละลาย

จะมีแทนทาลัม ไนโอเบียม โทเทเนียม ทังสเตน โมลิบดีนัม เหล็ก นิกเกิล โครมอลล์ และธาตุหายากอีกหลาย ซึ่งอาจจะเข้าไปแยกเอาแทนทาลัม และไนโอเบียม และธาตุอื่น ๆ ออกจากกันโดยวิธีการแยกธาตุ ซึ่งจะได้อีกกล่าวต่อไป

2.1.3.2 การสกัดส่วนที่หลอมเหลวด้วยกรดออกซาลิก

เมื่อละลายส่วนที่หลอมเหลวนี้ด้วยกรดออกซาลิก หรือแอมโมเนียมออกซาลेट ธาตุที่ละลายออกมาเป็นแทนทาลัม ไนโอเบียม โทเทเนียม ทังสเตน โมลิบดีนัม เหล็ก เป็นต้น ส่วนกลุ่มธาตุที่หายาก (rare earth) จะตกตะกอน วิธีนี้จึงใช้สำหรับการสกัดแร่ที่มีธาตุหายาก ออกจากธาตุที่ศึกษาเหล่านี้ได้

2.1.3.3 การสกัดส่วนที่หลอมเหลวด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก

วิธีนี้ใช้กับแร่ที่มีธาตุหายากปนอยู่กับธาตุแทนทาลัม ไนโอเบียม โทเทเนียม และธาตุอื่น ๆ ซึ่งไม่สามารถละลายด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกโดยตรง แต่วิธีนี้ไม่สามารถใช้กับสารตัวอย่างที่มีซิลิกาปนอยู่มาก เพราะจะทำให้พวก alkalis ตกตะกอนด้วยนำส่วนที่หลอมกับไฮโรซิลเฟตมาละลายด้วยน้ำ แล้วเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ขยกว่าส่วนที่ตกตะกอนมีแทนทาลัม กับไนโอเบียม แล้วกรองตะกอนออก ละลายตะกอนด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกอีกครึ่งหนึ่ง แล้วล้างตะกอนจนปราศจากเกลืออัลคาไลน์

2.1.4 การสกัดโดยซัลเฟอร์คลอไรด์

วิธีนี้ใช้สกัดแทนทาลัม ไนโอเบียม ทังสเตน ที่มีปริมาณมาก ๆ โดยใช้ซัลเฟอร์โมโนคลอไรด์ (sulfur monochloride) หรือใช้ซัลเฟอร์ไดคลอไรด์ผสมกับคลอรีน โดยนำก๊าซผสมนี้เข้าไปในแร่ที่เผาให้ร้อน โลหะเหล่านี้จะเกิดเป็นคลอไรด์ หรือออกไซด์คลอไรด์ ซึ่งกลายเป็นไอได้ คือโทเทเนียม ไนโอเบียม แทนทาลัม ทังสเตน คีบุก โมลิบดีนัม แวนดีเนียม อาร์เซนิก และเหล็ก ส่วนที่เหลือจะเป็นโลหะที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือไม่ระเหย รวมทั้งซิลิกอน และโบรอน

(4.7)

2.2 กรรมวิธีต่าง ๆ ในการแยกธาตุที่สำคัญ

หลังจากการละลายและการสกัดสารตัวอย่างแล้ว ก่อนที่จะนำไปหาปริมาณของธาตุเหล่านี้ จำเป็นที่จะต้องแยกเอาธาตุแทนหาด้วย ไนโอเบียม โทเทเนียม ทั้งสองชนิด และเหล็กออกจากสารเจือปนอื่น ๆ หรือแยกออกจากกันเองเสียก่อน ทั้งนี้เพื่อการหาปริมาณของธาตุเหล่านี้ไม่ถูกรบกวนจากธาตุอื่น ๆ ซึ่งกรรมวิธีต่าง ๆ ของการแยกธาตุเหล่านี้โดยผู้ทดลองทำการแยก ทั้งเป็นแบบเฉพาะธาตุ และหลายธาตุปนกัน ดังต่อไปนี้

2.2.1 วิธีตกตะกอน

วิธีตกตะกอนทำได้หลายวิธี แต่ละวิธีมีวิธีการค่อนข้างเฉพาะสำหรับธาตุหนึ่ง การแยกโลหะเหล่านี้ออกจากธาตุอื่น ๆ โดยอาศัยคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกันก็อาจเกิดไฮโดรลิซิส (hydrolysis) ได้ง่าย จึงสามารถทำให้ตกตะกอนในสารละลายที่เป็นกรดได้ หรือจะใช้สารเคมีบางชนิดเป็นตัวทำให้ตกตะกอน ส่วนการที่จะแยกธาตุเหล่านี้ออกจากกันเองทำได้ไม่มากนัก

2.2.1.1 วิธีตกตะกอนด้วยแทนนิก

ภายหลังจากการละลายและการสกัดสารตัวอย่างให้อยู่ในสารละลายแล้ว ต้องปรับ pH ของสารละลายให้เหมาะสม ซึ่งทำได้หลายวิธี เช่น ใช้สารละลายแอมโมเนียมออกซาลาเลตเป็นบัฟเฟอร์ ปรับ pH ให้น้อยกว่าหรือเท่ากับ 4.5 ถ้าในสารละลายแอมโมเนียมทาร์เทรต ต้องทำให้สารละลายมี pH เป็น 3.0 หรือในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 - 2.5 โมลาร์ เมื่อปรับ pH แล้วให้เติมกรดแทนนิก (tannic acid) 1 กรัมลงในสารละลาย ที่เขย่าแล้วทิ้งไว้เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง กรดตะกอนออก ล้างตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ และกรดแทนนิก ซึ่งตกตะกอนของแทนทาลัมมีสีเหลืองอ่อน ส่วนตะกอนของไนโอเบียมกับกรดแทนนิก ให้สีแดงสด สำหรับทั้งสามในสารละลายที่เป็นกลาง การตกตะกอนด้วยแทนนิกควรเติมซิงโกนิน (cinchonine) เพื่อช่วยให้ตกตะกอนได้ดีขึ้น โทเทเนียม และพลวงก็สามารถตกตะกอนกับแทนนิกได้เช่นกัน

### 2.2.1.2 วิธีตกตะกอนโดยไฮโดรลิซิส

วิธีนี้ไม่ค่อยนิยมใช้เนื่องจากการตกตะกอนนี้ไม่สมบูรณ์ โดยเหตุที่ไนโอเบียม แทนทาลัม ทั้งสแกน ไทเทเนียม โมลิบดีนัม เมื่อต้มกับกรดแร่ (mineral acid) ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก จะเกิดไฮโดรลิซิสได้ เป็นกรดไนโอเบอิก กรดแทนทาลิก กรดทั้งสี่ตกกรกไทนิก หรือกรกโมลิบดีนิก ซึ่งไม่ละลายน้ำ จึงใช้แยกธาตุเหล่านี้จากสารเจือปนอื่น ๆ ได้ อีกวิธีหนึ่ง แต่ถ้ามักกรกออกซาลิก หรือตัวทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complexing agents) อื่น ๆ อยู่ด้วย จะขัดขวางการตกตะกอน หรือทำให้ตกตะกอนได้น้อยลง

### 2.2.1.3 วิธีตกตะกอนด้วยคัพเฟอร์รอน

ไนโอเบียม และแทนทาลัมสามารถตกตะกอนได้ด้วย สารละลายคัพเฟอร์รอน (cupferron) ซึ่งมีกรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลฟูริกเข้มข้นประมาณ 1 - 2 โมลาร์ ธาตุซึ่งสามารถตกตะกอนรวมออกมาด้วย คือเหล็ก (III) วาเนเดียม เซอร์โคเนียม ไทเทเนียม ทังสเตม แคลเซียม และยูเรเนียม และธาตุที่สามารถตกตะกอนบางเป็นบางส่วน มีแพลเลเดียม ซีเรียม ธอเรียม ทั้งสแกน และโมลิบดีนัม ในสารละลายของกรดทาร์ทาริก และออกซาลิก ไม่ขัดขวางการตกตะกอนแต่อย่างใด

### 2.2.1.4 วิธีตกตะกอนด้วยกรกเฟนิลอาร์โซนิก

ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นหิน และมีปริมาณของธาตุไนโอเบียม แทนทาลัม น้อย ๆ ปนอยู่กับธาตุไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และทังสเตมแล้ว สามารถจะทำให้ธาตุทั้งสองตกตะกอนได้หมดด้วยกรกเฟนิลอาร์โซนิก 5-10 กรัม โดยต้มสารละลายนั้นกับกรกไฮโดรคลอริก 2-3 โมลาร์ หรือกรกซัลฟูริก 1 โมลาร์ และกรองใส่กรกทาร์ทาริกลงไปด้วย 5 กรัม วิธีการอันนี้ได้รับความนิยมมากสำหรับการแยกไนโอเบียม และแทนทาลัมปริมาณน้อย ๆ

โลหะแทนทาลัมสามารถตกตะกอนได้อย่างสมบูรณ์ด้วยกรกเฟนิลอาร์โซนิกในการละลายที่มีกรกซัลฟูริก 10% ถึงความเป็นกรกของสารละลาย (pH). 5.8 โดย

ใช้แอมโมเนียมออกซาลेटเป็นมันเฟอรั และโลหะไนโอเบียมจะตกตะกอนได้ในสารละลาย ออกซาลेट เมื่อ pH สูงกว่า 4.8 ถ้าสารตัวอย่างมี  $Ta_2O_5$  ปนอยู่กับ  $Nb_2O_5$  มากกว่า 1 : 2 แล้ว ในการตกตะกอนของแทนทาลัมว่าเป็นทองแดงตะกอนสองครั้ง โลหะแทนทาลัมสามารถตกตะกอนแยกออกจากโลหะตัวอื่น ๆ ได้ถ้าตกตะกอนในสารละลายที่มี EDTA และมี pH3 ทั้งนี้ยกเว้นโลหะไทเทเนียม เซอร์โคเนียม ตะกั่ว แบริลียม และสกรอนเนียม

กรดเพนทอกซัลฟิวริกสามารถใช้แยกธาตุไนโอเบียมออกจากธาตุแทนทาลัมได้ โดยใช้คอลัม เป็น activated carbon แล้วทำให้กัมกับตัวช่วยการละลายละลายออกซาลेट โดมมีกรดไฮโดรฟลูออริก แทนทาลัม จะตกอยู่ในคอลัม ส่วนไนโอเบียมจะออกมาในสารละลาย และถ้าจะเอาแทนทาลัมออกจากคอลัม ก็ล้างด้วย 7 % น้ำหนักต่อปริมาตรกรดออกซาลิก

2.2.2 การแยกโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน

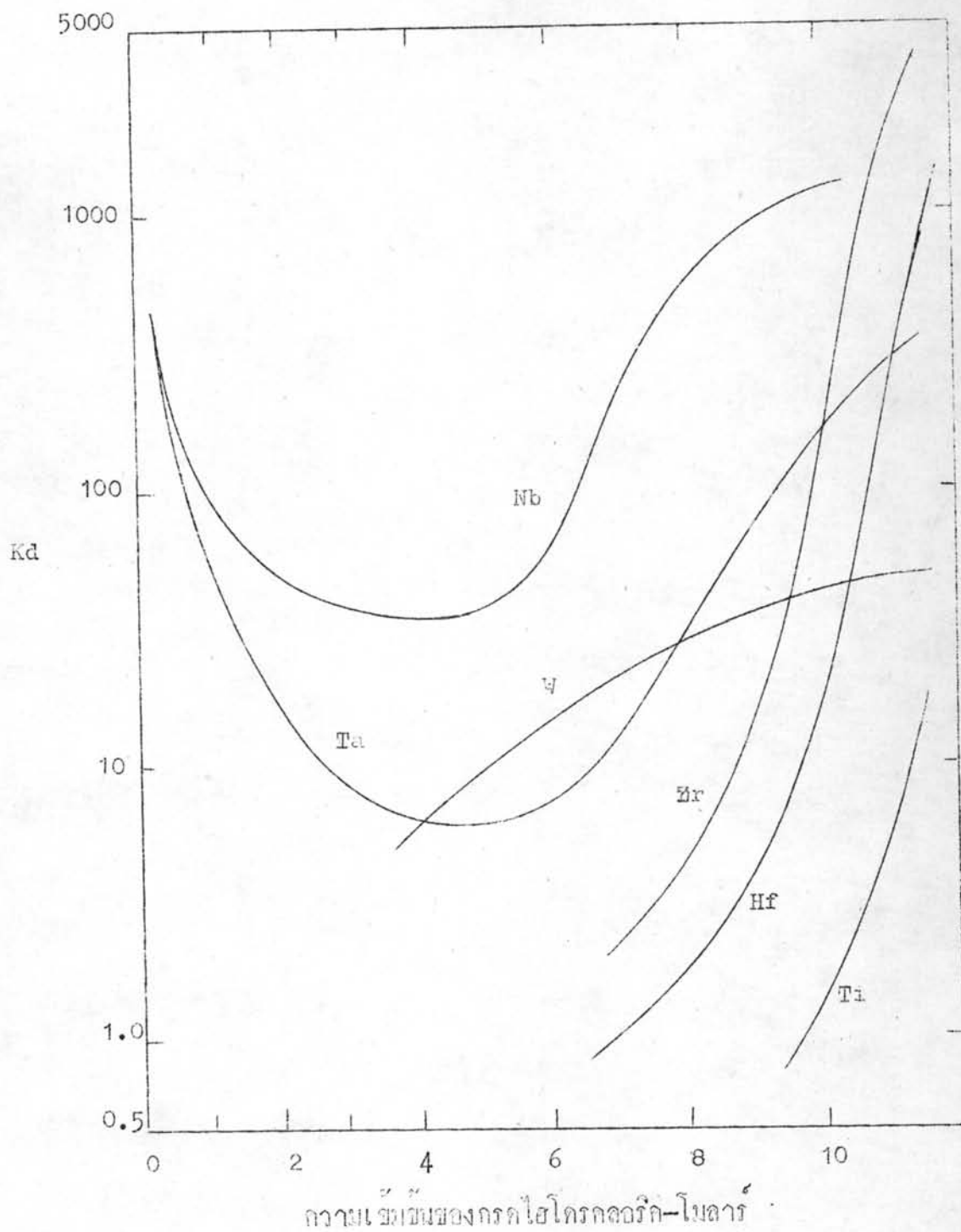
สารละลายของแทนทาลัม ไนโอเบียม ทั้งสอง, โมลิบดีนัม และไทเทเนียมในทาง หรือสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุเหล่านี้ ส่วนมากมักจะอยู่ในรูปแอนไอออน และในสารละลายของกรดไฮโดรฟลูออริก ก็เช่นเดียวกัน มักเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับฟลูออไรด์ ทั้งนี้การแยกโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน จึงนิยมทำในลักษณะการแลกเปลี่ยนแอนไอออน ก็ใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบ (anion-exchange resin) ซึ่งแอนไอออนของธาตุเหล่านี้จะถูกดูดซับไว้บนเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบ และเมื่อดำรงเรซินด้วยกรดไนตริกหรือสารละลายอย่างอื่น ไอออนที่ถูกดูดซับไว้ก่อนจะถูกล้างออกมา ซึ่งการเลือกสารละลายที่จะใช้ล้าง เรซิน เพื่อแยกเอาไอออนที่ต้องการออกมา มีหลักเกณฑ์ดังนี้คือ ให้เลือกค่า pK ของการแยกของสารละลายไอออนคู่หนึ่ง ๆ ที่มีค่ามากที่สุด ซึ่งจะได้อัตราถึงในที่สุด สารละลายต่าง ๆ ที่ใช้เป็นตัวล้างเรซินขอสรุปได้ดังนี้

### 2.2.2.1 สารละลายกรดไฮโดรคลอริก

ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ทั้งแทนทาลัม และไนโอเบียม จะเกิดสารประกอบคลอโรคอมเพล็กซ์ (chloro complex) แต่ถ้ามักน้ำน้อยจะเกิดไฮโดรไลซ์ได้ต่างกัน กล่าวคือ ไนโอเบียม จะอยู่ในรูปไอออนหนึ่ง หรือหลายรูปของดิออนเชิงซ้อน เป็น  $NbOCl_4^-$ ,  $NbOCl_5^{2-}$ ,  $Nb(OH)_2Cl_4^-$ ,  $Nb(OH)_2Cl_5^{2-}$  บางที่ก็พบ  $NbOHC_3^+$  และ  $Nb(OH)_2Cl_3$  ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน และค่าไอออนิก อย่างไรก็ตาม สภาวะเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของแทนทาลัม ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นยังไม่ค่อย แต่การเกิดไฮโดรไลซิสของ  $TaCl_5$  เกิดขึ้นง่ายกว่า  $NbCl_5$  ซึ่ง  $TaCl_5$  ละลายได้ในกรดไฮโดรคลอริก และเกิดไฮโดรไลซ์ในกรดที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ Huffman<sup>(8)</sup> ได้ทำการศึกษาการแยกเซอร์โคเนียม และฮาฟเนียมออกจากไนโอเบียม และแทนทาลัม ได้ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ทั้งแทนทาลัม และไนโอเบียมจะถูกดูดซับบนคอลัมของ Dowex-2 resin ในกรดไฮโดรคลอริก 9 โมลาร์ แต่เซอร์โคเนียม **ฮาฟเนียม** และไทเทเนียม จะถูกล้างออกมาทันที ดังแสดงในรูปที่ 2.1 และสามารถล้างแทนทาลัมออกมาด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 - 9 โมลาร์ โดยที่ไนโอเบียมยังไม่ถูกล้างออกมา ต่อไปจึงล้างคอลัมด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่เจือจางลง ไนโอเบียมก็ถูกล้างออกมา

### 2.2.2.2 สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

Paris<sup>(9)</sup> เริ่มสนใจศึกษาการแยกไนโอเบียม และแทนทาลัม โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ระหว่างธาตุไนโอเบียม แทนทาลัม ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม ทั้งสี่ และโมลิบดีนัม จะถูกดูดซับบนเรซินในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 1 โมลาร์ (มีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของธาตุเหล่านี้ ต่อเรซิน และสารละลายมากกว่า 100) แต่เหล็ก แมงกานีส โคบอลต์ นิกเกิล โครเมียม และทองแดง ไม่ถูกดูดซับ หรือถูกดูดซับที่น้อยมาก จึงแยกธาตุเหล่านี้ ออกจากธาตุอื่น ๆ ได้



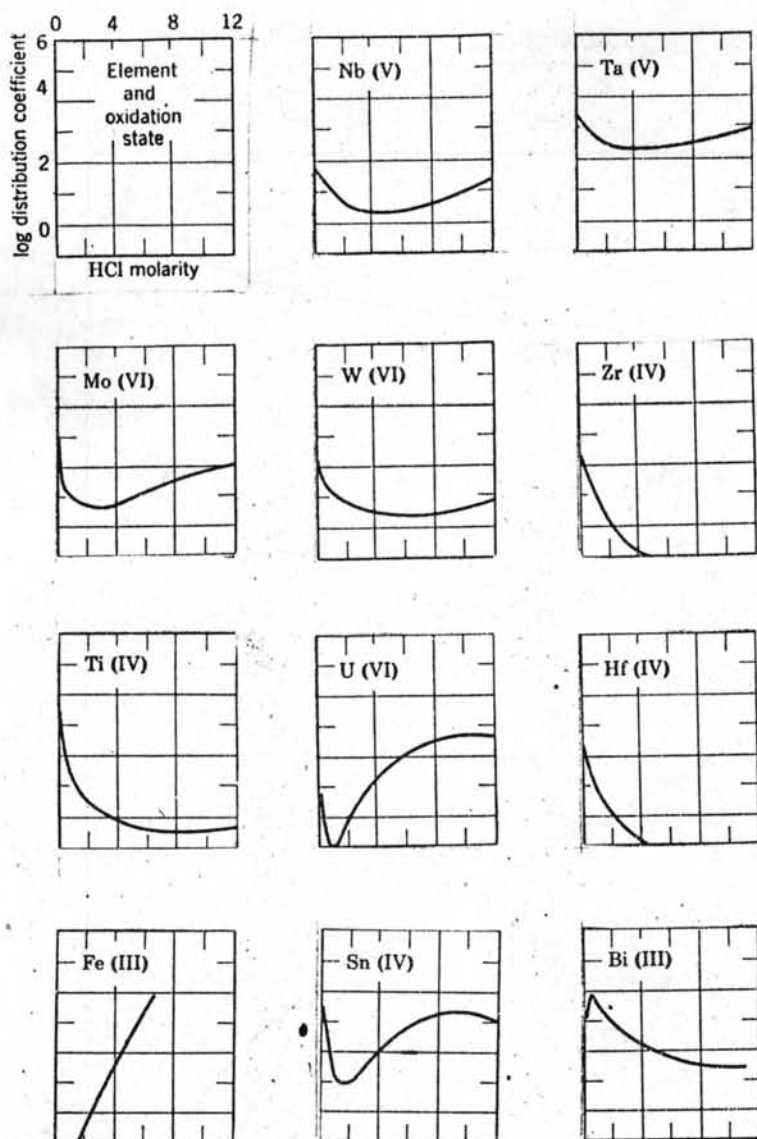
รูปที่ 2.1

สัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) ที่ 25 องศาเซลเซียส ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ (8)



### 2.2.2.3 สารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริกและกรดไฮโดรฟลูออริก

การวิเคราะห์ธาตุไนโอเบียม แทนทาลัม โดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน โดยวิธีสารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริก และกรดไฮโดรฟลูออริกนั้น เริ่มต้นศึกษาโดยคณะนักวิทยาศาสตร์ ที่ Oak Ridge National Laboratory ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการแยกโลหะหมู่ที่ 4 และ 5 (โดยเฉพาะ Zr, Hf, Nb, Ta และ Pa) เนื่องจากธาตุเหล่านี้มักเกิดโพลีเมอร์ไรซ์ (polymerize) และตกตะกอนได้เมื่อไม่มีตัวทำให้อิออนประกอบเชิงซ้อน (complexing agent) แต่ในสารละลายของฟลูออไรด์ไอออน จะช่วยป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์ชุดดังกล่าว จึงได้ศึกษาโลหะเหล่านี้ในสารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริก และกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออน โดยความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน เพราะ HF เป็นกรดอ่อน และความสามารถในการดูดซับ (adsorbability) ของเรซินที่มีไอออนประกอบเชิงซ้อน ขึ้นกับความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก (mass-action effect) <sup>(10)</sup> ดังแสดงในรูปที่ 2.2 เป็นกราฟแสดงการดูดซับของเรซินต่อธาตุต่าง ๆ จากสารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริก และกรดไฮโดรฟลูออริก การแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายของ HF-HCl ขึ้นอยู่กับสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นกับแทนทาลัม ไนโอเบียม และธาตุอื่น ๆ สารประกอบเชิงซ้อนของไนโอเบียม ยังคงมีออกซิเจนอยู่  $NbOCl_4$ ,  $NbOCl_5^{2-}$ ,  $NbOCl_3F_2^{2-}$ ,  $NbOF_5^{2-}$  ถ้ามีฟลูออไรด์ไอออนมากขึ้น ออกซิเจนในสารประกอบเชิงซ้อนของ  $NbOX_5^{2-}$  จะถูกฟลูออไรด์ไอออนแทนที่ ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนของแทนทาลัม เมื่อเติมกรดไฮโดรฟลูออริก จะเปลี่ยนจากสารประกอบเชิงซ้อนที่มีคุณสมบัติเป็นเบส (basic complex) ซึ่งมี  $O_2$  หรือ  $OH^-$  ไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของคลอโรฟลูออโร (chloro-fluoro complexes) เช่น  $TaCl_5F^-$ ,  $TaCl_5F_2^{2-}$ ,  $TaF_7^{2-}$  และอื่น ๆ ซึ่งสามารถถูกจับ โดยเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบ ได้มากกว่าสารประกอบไนโอเบียม ทั้งนี้เพราะความเป็นกรดของสารประกอบไนโอเบียม และแทนทาลัม ลดลงตามลำดับดังนี้  $H_2MX_7$ ,  $H_2MOX_5 \dots M(OH)_5$  การเลือกการดูดซับ โดยเรซินสามารถอธิบายได้โดยอาศัยหลักที่ว่า การเปลี่ยนแปลงความเป็นกรดของ species ต่าง ๆ นั้น เช่น ในการล้างแทนทาลัม ถั่วล้าง (eluate) ปกติที่ใช้เป็นกรดน้อย และมี



รูปที่ 2.2 แสดงการก่อกำเนิดของธาตุบางชนิดจากสารละลาย HCl-HF<sup>(10)</sup>

หมายเหตุ : กรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ใช้กับ Nb, Ta, Zr และ Hf  
 กรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ใช้กับ Ti, W, Mo, U, Fe,  
 Sn และ Bi

ฟลูออไรด์มาก เช่น ใช้  $4M.NH_4Cl-1M.HF$  หรือจะให้ดีกว่าก็ใช้  $3-4M.NH_4Cl-1M.NH_4F$  ซึ่งอธิบายไว้ว่าการเพิ่มประจุลบแก่สารประจําอมเชิงซ้อนของแทนทาลัม เทียบกับการเพิ่มฟลูออไรด์ไอออน (11) ส่วนธาตุอื่น ๆ ที่เจือปนอยู่ในโอเบียม และแทนทาลัม จะแสดงคุณสมบัติลักษณะการถูกขับต่าง ๆ ออกไป เพราะว่าสารประกอบเชิงซ้อนของคลอโรฟลูออโร (chloro-fluoro complexes) ประกอบด้วย species ที่ต่างกัน และมีความเสถียร (stability) ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและกรดไฮโดรฟลูออริกต่างกัน

หลักในการเลือกสารละลายที่จะใช้เป็นตัวล้างการถูกขับบนเรซิน เราดูจากค่าแฟกเตอร์ของการแยก (separation factor = S) ซึ่งหมายถึงอัตราส่วนของค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย ( $K_d$ ) ของไอออน 2 ตัว ที่จะทำการแยก โดยให้ค่ามากที่สุดคือค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย ( $K_d$ ) ของไอออนอื่น ๆ ให้มีค่าสูง ส่วนไอออนที่จะหาให้มีค่าต่ำ ปกติแล้วการแยกจะดีถ้าไอออนที่จะหา มีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายต่ำมาก ๆ ( $\log K_d \leq 1$ )

ในทางปฏิบัติการแยกโลหะแทนทาลัม และไนโอเบียมจากโลหะอื่น ๆ หรือจากแร่ได้ มีผู้ศึกษาค้นคว้าหลายท่าน Kraus และ Moore (12) ได้ศึกษาการแยกไนโอเบียมและแทนทาลัม โดยใช้ Dowex - 1 ในสารละลาย  $9.0M.HCl$  และ  $0.05 M.HF$  แต่อย่างไรก็ตามได้ผลไม่ค่อยดีนัก

Hague (13) ได้หาปริมาณไนโอเบียม แทนทาลัม ไทเทเนียม และเซอร์โคเนียม ที่มีปริมาณน้อยในเหล็กกล้า (steel) โดยละลายเหล็กกล้าด้วยกรด  $4M.HCl$  แล้วตกตะกอนด้วยคัพเฟอร์รอน เพื่อแยกเอาธาตุเหล่านี้ออกจากเหล็ก นำตะกอนไปเผาและนำมาหลอมกับไบซัลเฟต หรือไพโรซัลเฟต แล้วจึงสกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริก-ไฮโดรฟลูออริก ผานสารละลายนี้ลงไปที่คอลัม Dowex-1, 200-400 mesh, 8-10 % crosslinkage เริ่มต้นล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก-ไฮโดรฟลูออริก 50:10 โลหะไทเทเนียม เซอร์โคเนียม วาเนเดียม ทังสแตน และโครเมียม จะออกมาก่อน ต่อมาจึงใช้สารละลายผสมของ 7 กรัม  $NH_4Cl$  12.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร conc.HCl 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร conc.HF คอสารละลาย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร เป็นตัวล้าง

โมลลิบดัม เหล็ก และคัมบุล สารละลายของ 14 กรัม  $\text{NH}_4\text{Cl}$  -4 ลูกบาศก์เซนติเมตร  
 conc.HF ต่อสารละลาย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใช้เป็นตัวล้างไนโอเบียม และสุดท้าย  
 ล้างแทนทาลัมออกจากเรซินโดยใช้สารละลาย 14 กรัม  $\text{NH}_4\text{Cl}$  -4 ลูกบาศก์เซนติเมตร  
 conc.HF ต่อสารละลาย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งสังเกตเห็นด้วยแอมโมเนียที่มี pH6

นอกจากนี้การแยกโลหะเหล่านี้ อาจไม่จำเป็นต้องตกตะกอนด้วย  
 คัพเพอรอนก่อน กล่าวคือเรานำมาละลายด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก 2.5 % แล้วผ่านลงคอลัม  
 ของ Dowex-1 resin ซึ่งไอออนที่เรซินไม่จับไว้จะออกมาก่อน มีเหล็ก โทมอลต์ นิกเกิล  
 โครเมียม แมงกานีส อะลูมิเนียม และทองแดง ส่วนที่ยังติดอยู่บนเรซินก็มีไทเทเนียม  
 เซอร์โคเนียม ทังสเตน โมลลิบดัม ไนโอเบียม และแทนทาลัม ซึ่งไทเทเนียมถูกล้างออกด้วย  
 สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ จำนวน 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร ล้างทังสเตนด้วย  
 สารละลายของ 10 % กรดไฮโดรฟลูออริก และ 60 % กรดไฮโดรคลอริก 300 ลูกบาศก์-  
 เซนติเมตร ล้างโมลลิบดัมด้วยสารละลาย 20 % กรดไฮโดรฟลูออริก และ 25 %  
 กรดไฮโดรคลอริก 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ส่วนไนโอเบียมให้ล้างด้วยสารละลาย 14%  
 แอมโมเนียมคลอไรด์ และ 4 % กรดไฮโดรฟลูออริก 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร และแทนทาลัม  
 ให้ล้างด้วยสารละลาย 14 % แอมโมเนียมคลอไรด์ และ 4 % แอมโมเนียมฟลูออไรด์ จำนวน  
 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร (14)

#### 2.2.2.4 สารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริกและกรดออกซาลิก

นอกจากการแยกโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลาย  
 กรดไฮโดรฟลูออริก และกรดไฮโดรคลอริกแล้ว ยังมีผู้สนใจศึกษาแยกไนโอเบียม แทนทาลัม  
 ออกจากธาตุอื่น ๆ เช่น ในสารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริก และกรดออกซาลิก ใน  
 สารละลายกรดออกซาลิก ไนโอเบียม จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิดไอออนลบ  $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ <sup>-3-</sup>  
 ส่วนสารประกอบแทนทาลัมเชิงซ้อนจะมีกรดออกซาลิกมากขึ้น และไม่ถูกออกซิไดซ์  
 ถ้าในกรดผสมของกรดไฮโดรคลอริก และกรดออกซาลิก สารประกอบเชิงซ้อนจะเมื่อมวลของ  
 กรดทั้ง 2 ชนิด การศึกษาการแยกโดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก และกรดออกซาลิก

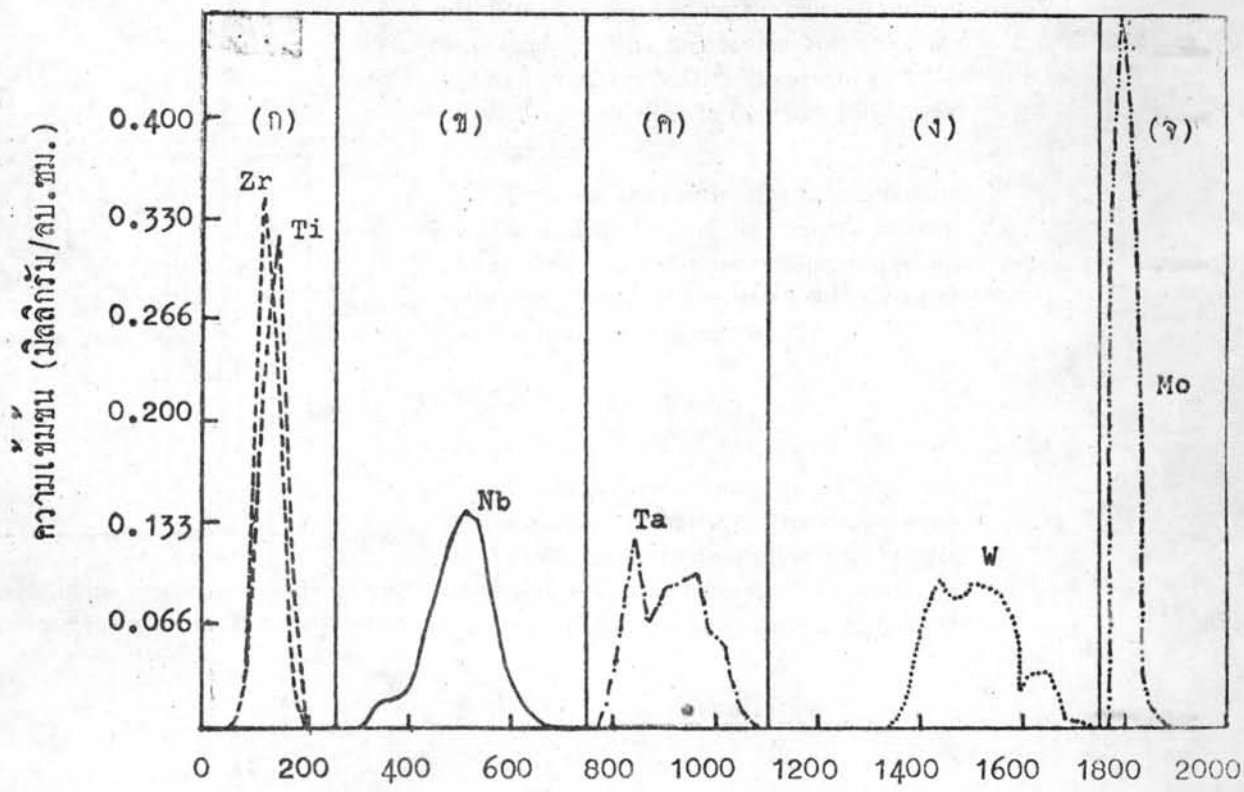
มีผู้ศึกษาเกี่ยวกับของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และกรดไฮโดรฟลูออริก แต่ได้มีมาของใจ  
Bandi (15) เป็นผู้ที่แยกเซอร์โคเนียม ไทเทเนียม นีโอเบียม แทนทาลัม ทั้งสี่แทน และ  
โพลีโคบอลัม ออกจากกันในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และกรดออกซาลิก โดยการเติมสาร  
ประกอบเชิงซ้อนอื่น ๆ เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กรดซัลฟิวริก เป็นต้น เขาใช้สารละลาย  
ของธาตุเหล่านี้ในโมลลิต 0.5 โมลาร์ กรดออกซาลิกมาลงใบวอลัมของ Dowex-1 resin  
แล้วล้างด้วยน้ำต่าง ๆ ด้วยสารละลายต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.3

### 2.2.3 การแยกโดยใช้วิธีเซลล์โลสโครมาโตกราฟี

ในการแยกนีโอเบียม และแทนทาลัม โดยใช้เซลล์โครมาโตกราฟี  
คือใช้คอลัมเป็นเซลล์โลส เริ่มกันทำกันในประเทศอังกฤษ และนิยมทำกันมากในยุโรป ส่วน  
ในอเมริกาไม่ค่อยนิยมใช้ เพราะกำลังสนใจงานทางด้าน การแยกโดยใช้วิธีแลกเปลี่ยนไอออน  
อยู่ แต่ผลการวิเคราะห์ที่ได้ทั้ง 2 วิธีก็สอดคล้องกัน วิธีการทำนั้นจะต้องเตรียมคอลัมด้วย  
activated cellulose ซึ่งทำให้ชุ่มด้วยเอธิล เมธิล คีโตน (ethyl methyl ketone)  
และสารตัวอย่างละลายอยู่ในกรดไฮโดรฟลูออริก แล้วผ่านลงในคอลัม ล้างด้วยตัวทำละลาย  
ต่าง ๆ เช่น ethyl methyl ketone saturated with water เป็น  
ตัวล้างแทนทาลัม และ 1% กรดไฮโดรฟลูออริกใน ethyl methyl ketone เป็นตัวล้าง  
นีโอเบียม ซึ่งจะมีทั้งสี่แทน ทาลัมเปอร์ออกไซด์ด้วย หลักในการแยกคือ  $TaF_7^{2-}$  ถูกสกัด  
ออกมาโดย ethyl methyl ketone ขณะที่  $NbOF_5^{2-}$  ยังคงถูกดูดซับโดย  
hydrophilic cellulose เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของฟลูออไรด์ นีโอเบียมก็จะถูก  
ล้างออกมา

### 2.2.4 การแยกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์

อาศัยหลักการละลายที่ต่างกันของสารประกอบเชิงซ้อนในสารอินทรีย์และ  
ในน้ำเป็นวิธีแยกในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเช่นกัน แทนทาลัมคลอไรด์ เกิดไฮโดรลีส  
ได้ง่ายกว่านีโอเบียมคลอไรด์ เมื่อใช้สารอินทรีย์ที่เหมาะสมสกัด สารประกอบเชิงซ้อนของ



รูปที่ 2.3 การแยกโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนของธาตุไทเทเนียม เซอร์โคเนียม นีโอเบียม แทนทาลัม ทังสแตน และโมลิบดีนัม ซึ่งมีปริมาณธาตุละ 20 มิลลิกรัม<sup>(15)</sup>

(ก) สารละลาย 1.5 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก 0.5 โมลาร์ กรดออกซาลิก และ 0.007 โมลาร์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาตร 200 ลบ.ซม.

(ข) สารละลาย 1.5 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก 0.5 โมลาร์ กรดออกซาลิก และ 0.007 โมลาร์ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาตร 550 ลบ.ซม.

(ค) สารละลาย 3.0 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก 0.5 โมลาร์ กรดออกซาลิก ปริมาตร 300 ลบ.ซม.

(ง) สารละลาย 4.0 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก 0.5 โมลาร์ กรดซิติริก ปริมาตร 600 ลบ.ซม.

(จ) สารละลาย 1.9 โมลาร์ แอมโมเนียมคลอไรด์ 0.44 โมลาร์ แอมโมเนียมซิเตรต ปริมาตร 200 ลบ.ซม.

ไนโอเบียมจะละลายอยู่ในชั้นของสารอินทรีย์ ขณะที่แทนทาลัมคงอยู่ในชั้นของน้ำ (16) และเมื่อไนโอเบียมอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เจือจางลง สารประกอบเชิงซ้อนของไนโอเบียมก็สามารถละลายได้ในชั้นของน้ำมากกว่าชั้นของสารอินทรีย์ ซึ่งวิธีนี้ใช้แยกไนโอเบียมและแทนทาลัม ซึ่งมีปริมาณน้อย ๆ ออกจากกันได้ เพราะถ้ามีปริมาณมากขึ้นจะเกิดไฮโดรลิซิสมากขึ้น อาจจะถูกตะกอนได้

ส่วนในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ไนโอเบียม จะอยู่ในลักษณะออกซิเฮโลเจน (oxyhalogen)  $NbOF_5^{2-}$  และ  $NbOCl_3F_2^{2-}$  แทนทาลัมอยู่ในรูปสารประกอบฟลูออไรด์  $TaF_7^{2-}$  ซึ่งสามารถสกัดได้ด้วย ketone เช่น ethyl methyl ketone, hexone, isobutyl ketone เป็นต้น และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก ไนโอเบียมก็จะถูกสกัดออกมาได้ เนื่องจากเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ  $NbF_7^{2-}$  (17)

### 2.3 การศึกษาวิธีหาปริมาณของธาตุต่าง ๆ ที่จะมีในสารตัวอย่าง

การหาปริมาณของธาตุแทนทาลัม ไนโอเบียม โทเทเนียม ทังสเทน โมลิบดีนัม และเหล็กนั้น ทำได้หลายวิธีด้วยกัน การเลือกใช้วิธีที่เหมาะสมนั้น เราพิจารณาจากกรรมวิธีที่สามารถทำให้ธาตุเหล่านี้ออกมาอยู่ในสารละลายได้ทั้งหมด ซึ่งการจะหาปริมาณก็จำเป็นต้องเลือกใช้วิธีที่ให้ความแม่นยำและความถูกต้องสูง

#### 2.3.1 การหาปริมาณโดยวิธีอะตอมมิคแอนาไลซิสสเปกโตรโฟโตเมทรี

ในการหาปริมาณของธาตุแทนทาลัม ไนโอเบียม โมลิบดีนัม ทังสเทน และโทเทเนียม โดยวิธีทางอะตอมมิคแอนาไลซิสสเปกโตรโฟโตเมทรีนั้น ต้องใช้ก๊าซไนตรัสออกไซด์และก๊าซอะเซทิลีนเป็นตัวช่วยในการสันดาป และเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งให้อุณหภูมิสูงประมาณ 3000 องศาเซลเซียส ธาตุเหล่านี้จะถูกเผาให้แตกตัวเป็นอะตอม ส่วนการทำให้เหล็กเป็นอะตอมเหล็กใช้ก๊าซ และก๊าซอะเซทิลีนเป็นสารลุกไหม้ซึ่งมีอุณหภูมิสูงประมาณ 2300 องศาเซลเซียส ตำแหน่งความสูงของ burner จะต้องจัดให้พอเหมาะ นอกจากนั้น

จะต้องจัดโมโนโครเมเตอร์ให้ความยาวคลื่น (wavelength) ของแสงที่ใช้ยาวไ้มากที่สุด  
เมื่อไม่มีสารตัวอย่าง จัดตำแหน่งของหลอดซึ่งจะทำให้แสงจากหลอดฉายาเรเล็ก ๆ (slit)  
ไ้มากที่สุดเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง เช่นกัน

ในการหาปริมาณของธาตุเหล่านี้โดยใช้เครื่องอะตอมมิกแอปซอร์ปชัน มี  
ค่าต่าง ๆ ที่ต้องจัดให้เหมาะสม ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าความยาวคลื่น ช่วงปริมาณที่เหมาะสม ความกว้าง  
ของ slit ค่าที่กักการวัดของการหาปริมาณธาตุต่างชนิด  
โดยใช้เครื่องอะตอมมิกแอปซอร์ปชัน

ธาตุ	ความยาวคลื่น (nm)	ช่วงปริมาณที่เหมาะสม ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	ความกว้างของ slit ( $\mu\text{m}$ )	ค่าที่กักการวัด ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )
แทนทาลัม	271.5	500 - 2000	100	2.1
ไนโอเบียม	334.9	1000 - 4000	50	2.0
ไทเทเนียม	364.3	60 - 240	50	0.1
ทังสเตน	255.1	250 - 1000	25	1.2
โมลิบดีนัม	313.3	15 - 60	100	0.04
เหล็ก	248.1	2.5 - 10	50	0.005



### 2.3.2 การหาปริมาณโดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี

การหาปริมาณแทนทาลัม ไนโอเบียม และทังสเตน โดยวิธีอะตอมมิค แอปซอร์ปชันไทม์ไลน์บนอน เพราะให้ความสามารถในการวิเคราะห์ที่ต่ำ ถ้าหากมีธาตุ ปริมาณน้อย ๆ ก็วัดไม่ได้ ดังนั้นจึงนิยมหาปริมาณโดยใช้วิธีทางสเปกโตรโฟโตเมตรี ซึ่งมี ผู้ศึกษาไว้หลายวิธีด้วยกัน ตัวอย่างเช่น

#### 2.3.2.1 วิธีหาปริมาณโดยใช้ไทโอไซยาเนต

ไนโอเบียม เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไทโอไซยาเนต (KCNS) ในสารละลาย 20 % โปแตสเซียมไทโอไซยาเนต (KCNS) เป็นสีเหลือง และสามารถ ดูดกลืนแสงได้มากที่สุด (maximum absorption) ที่ความยาวคลื่น 385 นาโนเมตร แต่วิธีนี้ถ้ามีทองแดง, ปรอท, โมลิบดีนัม, ทังสเตน, ยูเรเนียมวาเนเดียม, ทังสเตน ปนอยู่ จะเกิดการรบกวน (interfere) ได้ สำหรับการหาปริมาณทังสเตนในสารละลายไทโอ-ไซยาเนต (KCNS) ซึ่งมีสแตนนิคลอไรด์ ( $\text{SnCl}_2$ ) และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น จะทำให้เกิดสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีเหลือง ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุด ที่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร แต่ถูกรบกวนได้จากสารตัวอย่างที่มีทองแดงและฟลูออไรด์

#### 2.3.2.2 วิธีหาปริมาณโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

สารละลายไนโอเบียมที่มีกรดซัลฟูริกเข้มข้น 60 - 100 % เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเปอร์ออกไซด์ไนโอเบต (peroxyniobate complex) ให้ค่า maximum absorption ที่มีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร และใช้ได้ในช่วงของความเข้มข้น 10 - 100 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์ เซนติเมตร แทนทาลัม และทังสเตนก็สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไฮโดรเจนเปอร์-ออกไซด์ และดูดกลืนแสงได้มากที่สุดที่ความยาวคลื่น 285 นาโนเมตร และ 310 นาโนเมตร ตามลำดับ (18)

### 2.3.2.3 วิธีหาปริมาณโดยใช้ไฟโรแกลลอล

วิธีที่ใช้สำหรับหาปริมาณแทนทาลัม และไนโอเบียม ในการหาปริมาณไนโอเบียมนั้น ไนโอเบียมทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไฟโรแกลลอล ที่ pH 7 ถึง 8 ให้สารละลายที่มีสีเหลือง โดยมีอัตราส่วนของไนโอเบียมต่อไฟโรแกลลอลเป็น 1 : 1 และให้ค่า maximum absorption ที่มีความยาวคลื่น 410 นาโนเมตร (19) ส่วนแทนทาลัม จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไฟโรแกลลอลเป็นสีเหลือง ใต้ที่  $pH = 2$  (19) และให้ค่า maximum absorption ที่มีความยาวคลื่น 398 - 400 นาโนเมตร ถ้าในสารละลาย กรดไฮโดรคลอริก และเพิ่มความเข้มข้นของกรดเป็น 4 โมลาร์ Absorption spectra จะเลื่อนไป (shift) ที่ 325 นาโนเมตร (20)

นอกจากวิธีดังกล่าวแล้ว แทนทาลัม ไนโอเบียม และทั้งสแกน ยังสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารต่าง ๆ ได้อีก ทำให้เกิดสี ซึ่งวัดค่า Absorbance ที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน เช่น Hydroquinone (21) 8-Quinolinol (22) (23) Catechol และวิธีอื่น ๆ

(24)

### 2.3.3 การหาปริมาณโดยวิธี X-ray Fluorescence

เทคนิคทาง X-ray fluorescence เป็นเทคนิคที่นิยมใช้หาปริมาณ แทนทาลัม ไนโอเบียม และธาตุอื่น ๆ ในภาคแร่ถลุง เพราะสะดวก รวดเร็ว และไม่ต้องการทำลายสารตัวอย่างในการหาปริมาณธาตุไนโอเบียม แทนทาลัม และธาตุอื่น ๆ ผสมกันอยู่ เราต้องเตรียมสารตัวอย่างมาตรฐาน (standard sample) ที่มีส่วนประกอบทางเคมี และกายภาพใกล้เคียงกับสารตัวอย่างจริง ๆ ทั้งนี้เพื่อลดข้อผิดพลาดเนื่องจากส่วนประกอบของสารตัวอย่าง (matrix effect) และส่วนประกอบของธาตุต่าง ๆ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ยังมีผลต่อการเพิ่มหรือลดความเข้ม (intensity) ของธาตุใดธาตุหนึ่งได้

สารตัวอย่างมาตรฐาน ได้จากการผสมสารเคมีพวกออกไซด์ของธาตุต่าง ๆ ที่ทราบชนิดและปริมาณแน่นอน เพื่อใช้ในการวิเคราะห์เปรียบเทียบทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) จะเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคหรือโฟตอนที่  
มีพลังงานสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน จึงไปชนอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนหลุด  
ออกจากออร์บิทัล (orbital) จึงทำให้เกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลถัดไปข้างนอก  
จะเข้ามาแทนที่พร้อมทั้งมีการให้พลังงาน ออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ ซึ่งมีค่าเฉพาะตัวของ  
อะตอมของธาตุนั้น แหล่งกำเนิดที่ใช้ในการกระตุ้นสารเพื่อทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์เป็น  
สารกัมมันตรังสี ซึ่งจะสลายให้รังสีแอลฟา, เบตา, แกมมา, หรือรังสีเอกซ์ ตัวอย่างเช่น  
 $^{147}\text{Pm}$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเบตา, ส่วน  $^{60}\text{Co}$  และ  $^{109}\text{Cd}$  ให้พลังงานโฟตอน  
ขนาดพลังงานต่ำกว่า 60 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ (keV.)

ในการกระตุ้น K X-ray ของธาตุใด ถ้าพลังงานที่เข้ากระตุ้นมีค่า  
น้อยกว่า K absorption edge ของธาตุนั้น ๆ แล้ว พลังงานนั้นจะไม่พอที่จะไปกระตุ้น  
K X-ray ได้ แต่สามารถกระตุ้น L X-ray ได้ ทั้งนี้จึงถือว่าพลังงานของ  $K_{\alpha 1}$   
และ  $K_{\beta 1}$  เป็นพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัว ซึ่งเปล่งออกมามากที่สุด และพลังงานของ  
 $L_{\alpha 1}$  และ  $L_{\beta 1}$  มีปริมาณรังสีที่เปล่งออกมาน้อยกว่า ในการหาปริมาณแทนหาลัม  
ไบโอเคมี ทั้งสแกน โวลลิคัมมิ และธาตุนั้น ๆ ที่ผสมอยู่ โดยวิธีทาง X-ray fluorescence  
ซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในตอนต่อไป

นอกจากวิธีที่กล่าวมาแล้ว ยังมีวิธีที่สามารถหาปริมาณธาตุที่สำคัญเหล่านี้  
ได้อีกหลายวิธี เช่น วิธีโคเกรชัน (25) วิธีทางโพลารोगราฟี ( polarography )  
หรือโดยวิธีทางสเปกโตรกราฟฟี ( spectrography ) (26) หรือวิธีนิวตรอนแอคทีเวชัน (27)  
(neutron activation analysis ) เป็นต้น