บทที่ 3

การแยกไนโอเบียม แทนทาลัม โดยวิธีแลกเปลี่ยนอิออน

3.1 หลักการทั่วไป

เรซิน (resin) เป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่พวกโพลีเมอร์ (polymer) แบบสามมิติ (three dimensional network) ที่ได้จากการรวมตัวกันทางเคมีของสารประกอบโมโนเมอร์ (monomer) แบ่งได้เป็นสองประเภทคือ cation exchange resin สำหรับแยกอิออนบวก cation exchange group ได้แก่ sulfonic acid group, phenolic group และ carboxylic acid group ประเภทที่สองได้แก่ anion exchange resin ซึ่งมี anion exchange group สำหรับแยกอิออนลบ เช่น quaternary ammonium group เป็นต้น

คุณสมบัติที่สำคัญของเรซิน คือจะต้องมีโครงสร้างที่ชอบน้ำ และคงตัว มีรูปแบบที่แน่นอน มีอัตราการแลกเปลี่ยนอิออนที่เร็วมาก มีความคงทนต่อสารเคมี มีความคงทนต่อแรงกระทบ และการเสียดสี สามารถควบคุมและมีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนอิออน มีขนาดคงที่ และมีพื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพเมื่ออยู่รวมกันมาก ๆ หรือเมื่อถูกแรงอัดจากน้ำ

องค์ประกอบที่สำคัญที่ต้องพิจารณาในการใช้เทคนิคการแลกเปลี่ยนอิออนคือ(3)

3.1.1 คุณสมบัติของอิออนที่แลกเปลี่ยน (properties of exchanging ions)

สิ่งแรกคือประจุในสารละลายที่เจือจาง อิออนที่มีประจุมากจะถูกดูดซับได้ดีกว่าอิออนที่มีประจุต่ำกว่า เช่น อิออนที่มี oxidation state 2^+ จะถูกดูดซับโดยเรซินได้ดีกว่าอิออนที่มี oxidation state 1^+

ประการที่สอง คือขนาด อิออนที่มีขนาดใหญ่ โดยเฉพาะอิออนของสารอินทรีย์

จะถูกดูดซับได้ดีและแน่นอนกว่าอิออนขนาดเล็กกว่า แต่ไม่สามารถแลกเปลี่ยนได้เต็มที่ ถ้าโมเลกุลที่ใหญ่มาก เช่น โปรตีน จะถูกดูดซับไว้บนผิวของเรซินเท่านั้น จะไม่สามารถผ่าน (penetrate) เข้าไปในโครงสร้างของเรซินได้

ประการสุดท้ายคือสารที่แสดงความมีขั้วสูง (high polarizability) และมีอันดับการดูดน้ำ (degree of hydration) ต่ำ จะถูกดูดซับได้ดีกว่า

3.1.2 คุณสมบัติของเรซินแลกเปลี่ยนอิออน

คุณสมบัติของเรซินในการแลกเปลี่ยนอิออนขึ้นกับอันดับไขว้โยง (degree of cross linking) เรซินจะเลือกจับอิออนได้ดีขึ้น เมื่ออิออนมีขนาดต่างกัน เมื่ออันดับการไขว้โยงเพิ่มขึ้น การพองตัว (swelling) ก็จะลดน้อยลง อิออนที่มีปริมาณของน้ำเข้าไปล้อมรอบ (hydrate volume) น้อย จะถูกดูดซับได้ดีกว่า

3 1.3 คุณสมบัติของสารละลาย

ความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อการกระจายตัวของอิออนระหว่างเรซินกับสารละลายอย่างมาก ถ้าอิออนที่เข้ามาเกี่ยวข้องในกระบวนการแลกเปลี่ยนอิออนมีประจุต่างกัน

3.1.4 สมดุลของการแลกเปลี่ยนอิออน

การศึกษาสมดุลของการแลกเปลี่ยนอิออน (K) ทั้งหลายนั้น มักทำในระบบธรรมดา คือการกระจายตัวของอิออนที่แลกเปลี่ยนระหว่างเรซินกับสารละลาย โดยคิดจากความเข้มข้นของอิออนในเรซิน ต่อความเข้มข้นของอิออนในสารละลาย และปฏิกริยาการแลกเปลี่ยนอิออนนั้น จะต้องเป็นปฏิกริยาผันกลับจนเข้าสู่สมดุล

3.1.5 ความจุของการแลกเปลี่ยนอิออน (ion exchange capacity)

ความจุของการแลกเปลี่ยนอิออน คือจำนวนสมมูลย์ของอิออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ต่อหน่วยน้ำหนัก หรือหน่วยปริมาตรของเรซิน หรือเป็นจำนวนกรัมสมมูลย์ของอิออนที่แลกเปลี่ยนต่อน้ำหนักของเรซินแห้งหนักหนึ่งกรัม

3.1.6 ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายตัว (distribution coefficient) (D)

$$D = \frac{\text{ปริมาณของอิออนในเรซินต่อกรัมของเรซิน}}{\text{ปริมาณของอิออนในสารละลายต่อลูกบาศก์เซนติเมตร}}$$

จากค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของอิออนนี้ มีประโยชน์ในการนำไปใช้ในการเลือกสารละลายชะล้างอิออนจากเรซิน (eluant) ได้

3.2 หลักการหาปริมาตรสารละลายชะล้าง ที่ชะล้างเอาธาตุที่ต้องการออกมาจากเรซินมากที่สุด (8, 9)

การพยากรณ์ปริมาตรของสารละลายชะล้างที่ใช้ ที่จะทำให้ธาตุที่ต้องการถูกชะล้างออกมามากที่สุด โดยอาศัยค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของธาตุในสารละลายชะล้างดังสมการต่อไปนี้

$$V_{max} = \rho D + i \quad \text{---------- 1}$$

V_{max} = คือปริมาตร (ใน bed-volumes) ที่ถูกชะล้างออกมา เมื่อธาตุที่ต้องการถูกชะล้างออกมามากที่สุด

ρ = คือความหนาแน่นของ Resin Bed (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)

D = คือสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของธาตุระหว่างเรซินกับสารละลาย

i = คือปริมาตร (ใน bed volumes) ของสารละลายในคอลัมน์ (หมายถึงปริมาตรของสารละลายที่อยู่ในคอลัมน์ และระหว่างเม็ดเรซิน และ particles ต่าง ๆ ตลอดทั้งปริมาตรของสารละลายทั้งด้านบนและด้านล่างของ resin bed ด้วย)

$$V_{max} = \frac{V_1}{V_b}, \quad \rho = \frac{W}{V_b} \qquad i = \frac{i_1}{V_b}$$

ดังนั้นสมการ (1) จะเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$V_1 = WD + i_1 \quad \text{---------- 2}$$

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อ W = คือน้ำหนัก (กรัม) ของเรซินแห้งในคอลัมน์

V_1 = คือปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร) ที่ถูกชะล้างออกมาเมื่อธาตุนั้น ๆ ถูกชะล้างออกมามากที่สุดในสารละลายชะล้าง

i_1 = คือปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร) ของสารละลายในคอลัมน์

V_b = คือปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร) ของเรซินเบด

ค่าน้ำหนักของเรซินแห้งที่ใช้กับ resin bed มักให้เป็นหนึ่งกรัมเสมอ และ i_1 จะประมาณ 2 ลูกบาศก์เซนติเมตร ดังนั้นจำได้สมการง่าย ๆ ดังนี้

$$V_1 = D + 2$$

D = ลูกบาศก์เซนติเมตรของสารละลายที่ผ่านลงในคอลัมน์ ที่จะทำให้ธาตุนั้น ๆ แยก หรือค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสารละลาย = D

ถ้า V = ลูกบาศก์เซนติเมตรของสารละลายที่ผ่านลงในคอลัมน์ (V D) แล้ว $\frac{V}{D}$ จะเป็นปริมาตรช่วงหนึ่ง (fraction) ที่ผ่านลงมาแล้วมาเอาธาตุนั้น ๆ ออกมามากที่สุด ถ้าปริมาตรช่วงนี้ถูกคำนวณสำหรับธาตุนั้น ๆ ในแต่ละขั้นของการชะล้าง ผลของการกระจายตัวของธาตุ จำทำได้โดยการเพิ่มแต่ละ fraction เข้าไป ผลบวกของ fraction ต่าง ๆ อาจจะเป็น $\frac{V}{D}$ สำหรับธาตุนั้น ๆ $\frac{V}{D}$ จะต้องน้อยกว่า 1

3.3 เทคนิคการแยกไนโอเบียม และแทนทาลัม โดยวิธีแลกเปลี่ยนอิออน[2, 6, 8]

พบว่าระบบ HCl-HF เป็นระบบที่เหมาะที่สุดที่ใช้ในการแยกธาตุไนโอเบียม และแทนทาลัมในแร่ต่าง ๆ โดยวิธีแลกเปลี่ยนอิออนในสารละลายฟลูออไรด์อิออน จะทำให้ไม่เกิดปฏิกริยาไฮโดรลิซีส (hydrolysis) และส่วนผสมของ HCl กับ HF ทำให้แทนทาลัม และไนโอเบียม ละลายได้ดีขึ้น[2] และความสามารถในการดูดซับ (adsorbability) ของเรซินที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อน ขึ้นกับความเข้มข้นของคลอไรด์ด้วย กลไกของการแลกเปลี่ยนอิออนในสารละลายผสมของ HCl-HF ขึ้นกับสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นของแทนทาลัม ไนโอเบียม และธาตุอื่น ๆ สารประกอบเชิงซ้อนของไนโอ-

007129

เบียมยังคงมีออกซิเจนอยู่เป็นแบบ $NbOCl_4^-$, $NbOCl_5^{2-}$, $NbOCl_3F_2^{2-}$, $NbOF_5^{2-}$ ถ้ามีฟลูออไรด์อิออนมากขึ้น ออกซิเจนในสารประกอบเชิงซ้อนของ $NbOX_5^{2-}$ จะถูกฟลูออไรด์อิออนเข้าแทนที่ ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนของแทนทาลัม เมื่อเติมกรดไฮโดรฟลูออริก จะเปลี่ยนจากสารประกอบเชิงซ้อนที่มีคุณสมบัติเป็นเบส (basic complex) ซึ่งมี O_2 หรือ OH^- ไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของคลอโรฟลูออโร (chlorofluoro complexes) เช่น $TaCl_5F^-$, $TaCl_5F_2^{2-}$, TaF_7^{2-} และอื่น ๆ ซึ่งสามารถดูดซับโดยเรซินชนิดแลกเปลี่ยนอิออนลบได้มากกว่าสารประกอบไนโอเบียม ทั้งนี้เพราะความเป็นกรดของสารประกอบไนโอเบียม และแทนทาลัมลดลงตามลำดับดังนี้ H_2MXF_7, H_2MOX_5.....$M(OH)_5$ การเลือกการถูกดูดซับโดยเรซิน สามารถอธิบายได้โดยอาศัยหลักที่ว่า การเปลี่ยนแปลงความเป็นกรดของสารประกอบเชิงซ้อนต่าง ๆ นั้น เช่นในการชะล้างแทนทาลัม ตัวชะล้าง (elute) ปกติใช้ชนิดที่เป็นกรดน้อย และมีฟลูออไรด์มาก เช่นใช้ 4M NH_4Cl-1M HF หรือจะให้ดีกว่าก็ใช้ 3-4 M NH_4Cl-1M NH_4F นั่นก็คือเป็นการเพิ่มประจุลบ หรือเป็นการเพิ่มฟลูออไรด์ให้แก่สารประกอบเชิงซ้อนของแทนทาลัม ส่วนธาตุอื่น ๆ ที่เจือปนอยู่กับไนโอเบียม และแทนทาลัม จะแสดงคุณสมบัติลักษณะของการดูดซับต่าง ๆ ออกไป เพราะสารประกอบเชิงซ้อนของคลอโรฟลูออโร (chloro-fluoro complexes) จะต่างกันไปและมีความเสถียร (stability) ต่างกัน

การเลือกสารละลายที่จะใช้เป็นตัวชะล้างการดูดซับบนเรซินนั้น ดูได้จากค่า

$$S = \frac{\text{สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของอิออน 1}}{\text{สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของอิออน 2}}$$

โดยให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายตัวของอิออนอื่นมีค่าสูง ส่วนของอิออนที่จะหาให้มีค่าต่ำมาก ๆ