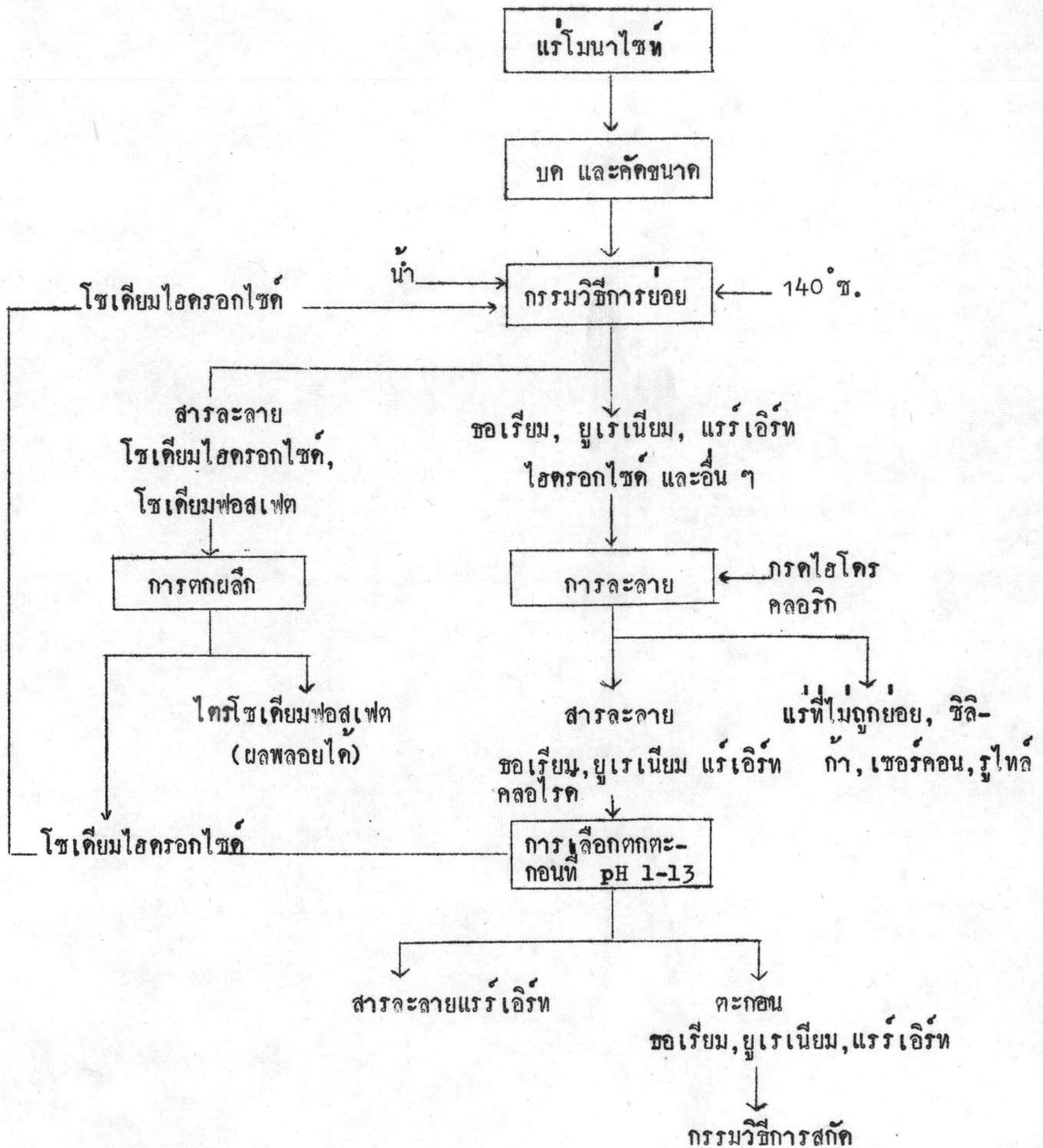


การทดลอง

4.1 การเตรียมแรรีเอิร์ทออกไซด์ผสม

แรรีเอิร์ทออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาทดลองได้จากการย่อยแรรีโมนาไซด์ในประเทศ ค่ายค่าง (Caustic Digestion) ตามวิธีของ สมบูรณ์ แก้วปิ่นทอง<sup>1</sup> มีขั้นตอนดำเนินการดังนี้ นำแรรีโมนาไซด์ขนาด 200-250 mesh ทบแห้ง 100 กรัม ใส่ลงในเครื่องย่อย (Digester) ทำด้วยเหล็กกล้า (ดังรูปที่ 3.3) แล้วเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นที่ 140°ซ จำนวน 200 ซม.<sup>3</sup> กวนด้วยใบพัดเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเกิดสม่าเสมอ ที่ 140°ซ. เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นที่ 110°ซ. เป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองในขณะร้อนๆ ล้างตะกอน ซึ่งประกอบด้วยไฮดรอกไซด์ ของซอเรียม และแรรีเอิร์ท รวมทั้งแรรีที่ไม่ถูกย่อย (Undigest sand) ด้วยน้ำร้อน สารละลายที่กรองได้คือ โซเดียม-ฟอสเฟต และโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหลือจากปฏิกิริยา นำตะกอนมาละลายในกรดไฮโดรคลอริกที่เข้มข้น กรองและล้างตะกอนซึ่งจะเป็นแรรีที่ไม่ถูกย่อย ส่วนสารละลายซอเรียม และแรรีเอิร์ทคลอไรด์ที่ได้นำมาเติมสารละลาย 4 M. โซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อตกตะกอนที่ pH 1-3 ซอเรียมส่วนใหญ่จะตกตะกอนเป็นซอเรียมไฮดรอกไซด์ ที่ pH นี้ กรองเก็บตะกอนซอเรียมไฮดรอกไซด์ สำหรับนำไปทำการสกัดต่อไป ส่วนสารละลายที่เหลือ เมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อไป จนกระทั่ง pH 9 แรรีเอิร์ทจะตกตะกอนเป็นแรรีเอิร์ทไฮดรอกไซด์ทั้งหมด นำตะกอนที่ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนหนึ่งนำไปแยกเอาซีเรียมออกก่อนด้วยวิธีให้เกิดออกซิเดชันในอากาศ (air oxidation) แล้วจึงนำแรรีเอิร์ทที่เหลือไปแยกวิธี Ion exchange chromatography อีกส่วนหนึ่ง นำไปแยกด้วยวิธี ion exchange chromatography เลย ทั้งนี้ มีจุดประสงค์เพื่อจะศึกษาว่าวิธีใดจะให้ผลดีกว่า และสะดวกในการปฏิบัติ แผนภาพแสดงวิธีย่อยแรรีโมนาไซด์ด้วยค่าง ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1

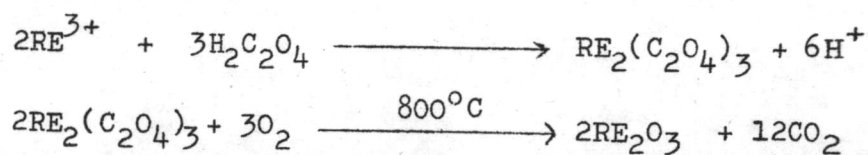
<sup>1</sup> Ibid



รูปที่ 4.1 แผนภาพแสดงการย่อยแรมโมนาไซต์ด้วยวิธีต่าง

#### 4.1.1 การตกตะกอนแร่เอิร์ทออกไซด์ผสม

ละลายแร่เอิร์ทไฮดรอกไซด์ ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น จากนั้นทำสารละลายให้เจือจางประมาณ 1-2 M. เติม 10 % สารละลายกรดออกซาลิก (oxalic acid) เพื่อตกตะกอนแร่เอิร์ทออกซาเลท ที่ 60° ซ. กรองตะกอนแร่เอิร์ทออกซาเลท และเผาตะกอนที่ 800° ซ. 3-4 ชั่วโมง จะได้แร่เอิร์ทออกไซด์ ดังปฏิกิริยา



แร่เอิร์ทออกไซด์ที่ได้นำมาละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น และทำซ้ำวิธีเดิมอีก 1-2 ครั้ง เพื่อขจัดเหล็กและสิ่งเจือปนอื่น ๆ <sup>2</sup> แล้วจึงนำไปแยกเป็นแร่เอิร์ทแต่ละตัว ด้วยกรรมวิธี Ion exchange ต่อไป ส่วนประกอบของแร่เอิร์ทออกไซด์ผสมที่เตรียมได้จากการย่อยโมนาไซต์ในประเทศ และใช้ในการทดลองนี้ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1

#### 4.1.2 การแยกซีเรียมออกจากแร่เอิร์ทออกไซด์ผสม

อบตะกอนแร่เอิร์ทไฮดรอกไซด์ ที่ 80° ซ. ประมาณ 1-2 วัน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในอากาศ (Air oxidation) ซึ่งจะทำให้  $Ce^{3+}$  เป็น  $Ce^{4+}$  นำตะกอนที่อบแล้วมาบดให้ละเอียด คอย ๆ เติมสารละลายกรดไนตริก 1 M. พร้อมทั้งอุ่น และคนอย่างสม่ำเสมอ จนกระทั่ง pH คงที่ที่ประมาณ 1 ซีเรียม (IV) ไฮดรอกไซด์ ส่วนใหญ่จะไม่ละลาย หลังจากกรองเอาตะกอนซีเรียมไฮดรอกไซด์ออกแล้ว ทำสารละลายให้เจือจาง และตกตะกอนไฮดรอกไซด์ด้วยสารละลายค่าง อบตะกอน และทำซ้ำอีกครั้ง เพื่อแยกซีเรียมไฮดรอกไซด์ที่เหลือออก สารละลายที่ได้จะมีปริมาณซีเรียมลดลงประมาณ 70 % นำไปเตรียมแร่เอิร์ทออกไซด์ผสม ดังที่กล่าวไว้ในตอน 4.1.1

<sup>2</sup> J.E. Powell, F.H. Spedding and D.B. James. Journal of Chemical Education vol. 37, No.12 1960. p.p. 629



แผนภาพแสดงการแยกซีเรียมออกจากแร้วีร์ทออกไซด์ผสม และการตกตะกอนแร้วีร์ทออกไซด์ผสม ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.2

ส่วนประกอบแร้วีร์ทออกไซด์ผสม	ร้อยละ (%)
$\text{La}_2\text{O}_3$	19.90
$\text{CeO}_2$	41.65
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	4.55
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	20.88
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	2.40
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	2.15
$\text{Y}_2\text{O}_3$	2.25
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.75-1.50
$\text{ThO}_2$	4.0 -5.0

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณร้อยละของแร้วีร์ทออกไซด์ชนิดต่าง ๆ ในแร้วีร์ทออกไซด์ผสมจากแร่โมนาไซต์

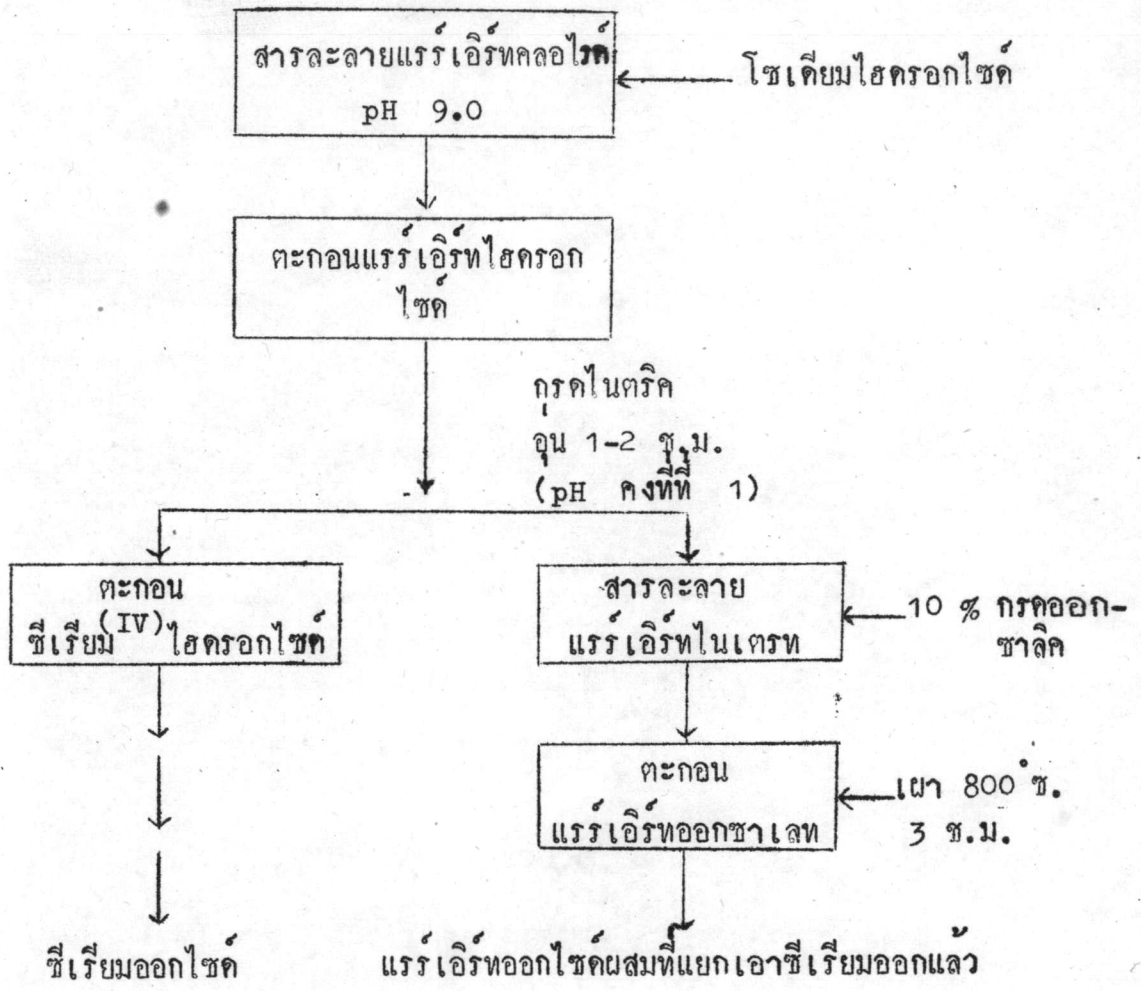
4.2 การเตรียมสารละลาย EDTA ที่ pH ต่าง ๆ

เตรียม stock solution ของ 0.015 M. EDTA ที่ pH 4.3 และ pH 9.0 ดังนี้

Stock solution A ซึ่งมีค่า pH 4.3

ซึ่งเกลือ di-sodium EDTA 5.58 กรัม นำมาละลายน้ำในขวดตวง (Volumetric flask) ขนาด 1 ลิตร วัด pH ของสารละลายด้วยเครื่อง pH meter ไฟฟ้า ซึ่ง calibrate ด้วยสารละลาย pH ที่เป็นมาตรฐาน สารละลาย A จะมี pH 4.3





รูปที่ 4.2 แผนภาพแสดงการแยกซีเรียมออกจากแอร์เอ็ทออกไซด์ผสม และการเตรียมแอร์เอ็ทออกไซด์ผสม

Stock solution B. ซึ่งมีค่า pH 9.0

ซึ่งเกลือ di-sodium EDTA 5.58 กรัม นำมาละลายน้ำในขวดวาง  
เช่นเดียวกัน เติม 33 % สารละลายแอมโมเนีย จำนวน 2.5 ซม<sup>3</sup> และเติมน้ำ  
กลั่นจนครบ 1 ลิตร พร้อมทั้งเขย่าให้ทั่ว แล้ววัด pH ของสารละลาย จะได้  
pH 9.0

นำ stock solution A. และ B. มาผสมกันในอัตราส่วนต่าง ๆ  
และวัดหาค่า pH ได้ดังนี้

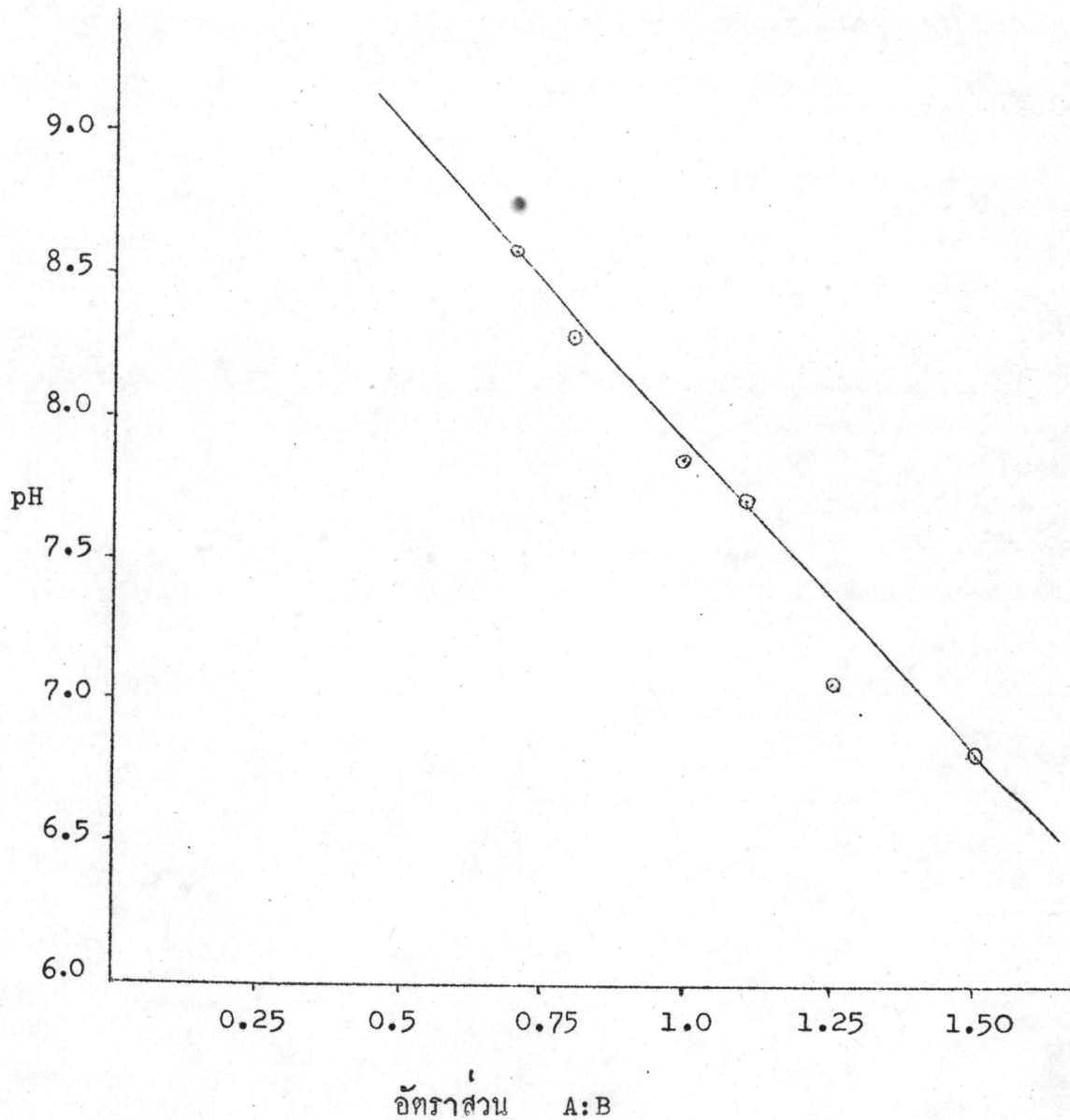
Stock solution A. :	Stock solution B.	ค่า pH
3	: 2	6.8
5	: 4	6.94
11	: 10	7.70
1	: 1	7.80
4	: 5	8.25
5	: 7	8.60

จากค่าที่ได้นำมาเขียนกราฟได้ ดังรูปที่ 4.3

#### 4.3 การเตรียมคอลัมน์

คอลัมน์ที่ใช้ทำด้วยแก้ว ปลายข้างหนึ่งที่ตีบกว่าจุกด้วยใยแก้ว (glass  
wool) ให้แข็งแรงพอ ซึ่งทดสอบได้ โดยใช้น้ำผานลงไปคอลัมน์ ส่วนเรซิน  
ที่ใช้บรรจุในคอลัมน์จะต้องล้างสิ่งเจือปนต่าง ๆ เช่น ฝุ่น, คอลลอยด์ (colloid)  
สารอินทรีย์ และอนินทรีย์ที่ติดมากับเรซิน โดยแช่เรซินใน 4-5 M. กรดไฮโดรคลอ-  
ลิด และน้ำหลาย ๆ ครั้ง หลังจากล้างสะอาดแล้ว เรซินที่ใช้อาจจะเปลี่ยนให้อยู่  
ในรูป  $H^+$ ,  $NH_4^+$  หรืออิออนอื่น ๆ ตามความต้องการ

ในการเตรียมคอลัมน์ที่มีเรซินในรูป  $Cu^{2+}$  นั้น เตรียมโดยเติมเรซินที่  
ล้างสะอาด แล้วลงในสารละลาย 0.5M. ทองแดงซัลเฟต พร้อมทั้งคนให้ทั่วจน  
กระทั่งเรซินอิ่มตัวด้วย  $Cu^{2+}$  แล้วล้างเรซิน ( $Cu^{2+}$ ) จนสารละลายไม่มีสี เท-



รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH กับอัตราส่วนของสารละลาย A และ B



เรซินที่แห้งหมาด ๆ ( 1 ปริมาตรของเรซิน : 2 ปริมาตรของน้ำ ) ลงในคอลัมน์ที่เตรียมไว้แล้ว ซึ่งมีน้ำอยู่ประมาณครึ่งหนึ่งในคอลัมน์ ขณะเติมเรซินนั้น ให้ปรับอัตราการไหลออกของน้ำ ให้อยู่ในระหว่าง 1-2 ซม.<sup>3</sup>/คอนาที (ข้อสำคัญที่ควรระวังคือ อย่าให้น้ำในคอลัมน์แห้ง จะทำให้เรซินมีฟองอากาศ ซึ่งจะต้องทำการบรรจุใหม่) เมื่อเรซินในคอลัมน์ ได้ความสูงตามความต้องการแล้ว ให้จุกใยแก้วเหนือระดับเรซินเล็กน้อย และปล่อยให้เรซินคงตัวในคอลัมน์ ซึ่งพร้อมที่จะนำไปใช้ต่อไป

#### 4.4 การศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลาย EDTA ที่มีต่อการชะล้าง

ศึกษาการแยกแอร์เรียมที่ออกไซค์ผสมมาตรฐานด้วยสารละลาย EDTA ที่ pH 7.6, 7.8 และ 8 ตามลำดับ

เตรียมคอลัมน์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 ซม. ยาว 50 ซม. จำนวนคอลัมน์ บรรจุเรซิน ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ขนาด 100-200 mesh ลงในคอลัมน์ให้สูง 40 และ 45 ซม. ตามลำดับ ล้างคอลัมน์ด้วยน้ำ 50 ซม.<sup>3</sup> ให้น้ำไหลในอัตรา 1-1.5 ซม.<sup>3</sup>/คอนาที

ซึ่งแอร์เรียมที่บริสุทธิ์ของ La, Pr, Nd, Gd, Eu, Dy และ Er อย่างละ 10 มิลลิกรัม ผสมลงในเบ็คเกอร์ขนาด 100 ซม.<sup>3</sup> เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2-3 ซม.<sup>3</sup> อุณหภูมิ และคนจนละลายหมด ทำสารละลายให้เจือจาง 0.1-0.15M. โดยเติมน้ำ แล้วเติมสารละลายกัมมันตภาพรังสี  $\text{La}^{141}$  (0.1 mCi/ml) ลงไป 1 ซม.<sup>3</sup> เป็นตัวชี้บอกความสมบูรณ์ของขั้นดูดซับ (adsorption) คอย ๆ เติมเรซิน (ที่สะอาด) ขนาด 20-50 mesh ลงในสารละลายแอร์เรียม พร้อมทั้งคน 5-10 นาที เมื่อเรซินดูดซับไอออนของแอร์เรียมไว้หมด ให้นำออกกลางเรซิน จนน้ำที่ค้างเป็นกลาง แล้วถ่ายเรซินลงบนคอลัมน์ แกร์ซึ่งมีเรซิน ( $\text{Cu}^{2+}$ ) อยู่แล้วสูง 40 ซม. และล้างด้วยน้ำกลั่น 50 ซม.<sup>3</sup>. อีกครั้ง เมื่อเรซินคงตัวแล้วคอลัมน์จะมีความสูง 44 ซม. ทำการชะล้างด้วยสารละลาย EDTA ที่ pH 7.6 ด้วยอัตราการไหล 1-1.5 ซม.<sup>3</sup>/นาที จนกระทั่งแอร์เรียมแทนที่  $\text{Cu}^{2+}$  ในคอลัมน์ ประมาณ 75 %

จึงใช้ท่อแยกเข้ากับคอลัมน์ที่ 2 ทั้งนี้ เพื่อป้องกันไม่ให้  $\text{Cu} \cdot \text{EDTA}$  สัมผัสกับ  $\text{Cu}^{2+}$  ในคอลัมน์นานเกินไป เพราะจะเกิดการตกตะกอนของ  $\text{Cu}_2 \cdot \text{EDTA}$  ในคอลัมน์ ทำให้การแยกลำบาก<sup>3</sup>

ขณะทำการชะล้างอีออนของแรรี่เอิร์ท จะเริ่มแยกให้เห็นเป็นแถบในคอลัมน์ เช่น Nd และ Pr ซึ่งมีสีแดง และเขียวตามลำดับ และจากตำแหน่งของแถบสีของธาตุทั้งสองในคอลัมน์ อาจจะช่วยในการวินิจฉัยตำแหน่งแรรี่เอิร์ทตัวอื่น ๆ เมื่อสารละลายสีฟ้าของ  $\text{Cu} \cdot \text{EDTA}$  ออกจากคอลัมน์ที่ 2 หมดแล้ว เก็บสารละลายเป็นส่วน ๆ (fraction) ส่วนละ 5 ซม.<sup>3</sup> จนกระทั่งแรรี่เอิร์ทถูกชะล้างออกมาหมด นำสารละลายที่เก็บได้มาวิเคราะห์ปริมาณและความบริสุทธิ์

ในทำนองเดียวกัน ศึกษาผลของการชะล้างด้วยสารละลาย EDTA ที่ pH-7.8 และ 8.0 โดยทำการทดลองเช่นเดียวกันกับวิธีดังกล่าวข้างต้น

#### 4.5 การแยกแรรี่เอิร์ทออกไซด์ผสมที่ได้จากการย่อยแร่โมนาไซต์

##### 4.5.1 การแยกแรรี่เอิร์ทออกไซด์ผสมขนาด 1 กรัม

เตรียมคอลัมน์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 ซม. ยาว 120 ซม. จำนวน 3 อัน สองอันแรกบรรจุเรซิน ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ขนาด 100-200 mesh ให้สูงประมาณ 100 ซม. และ 110 ซม. ตามลำดับ ส่วนอันสุดท้ายบรรจุเรซิน ( $\text{NH}_4^+$ ) ขนาด 100-200 mesh ให้สูง 100 ซม. ล้างคอลัมน์ด้วยน้ำ 50 ซม.<sup>3</sup> ให้น้ำไหลในอัตรา 1-1.5 ซม.<sup>3</sup>/ต่อนาที

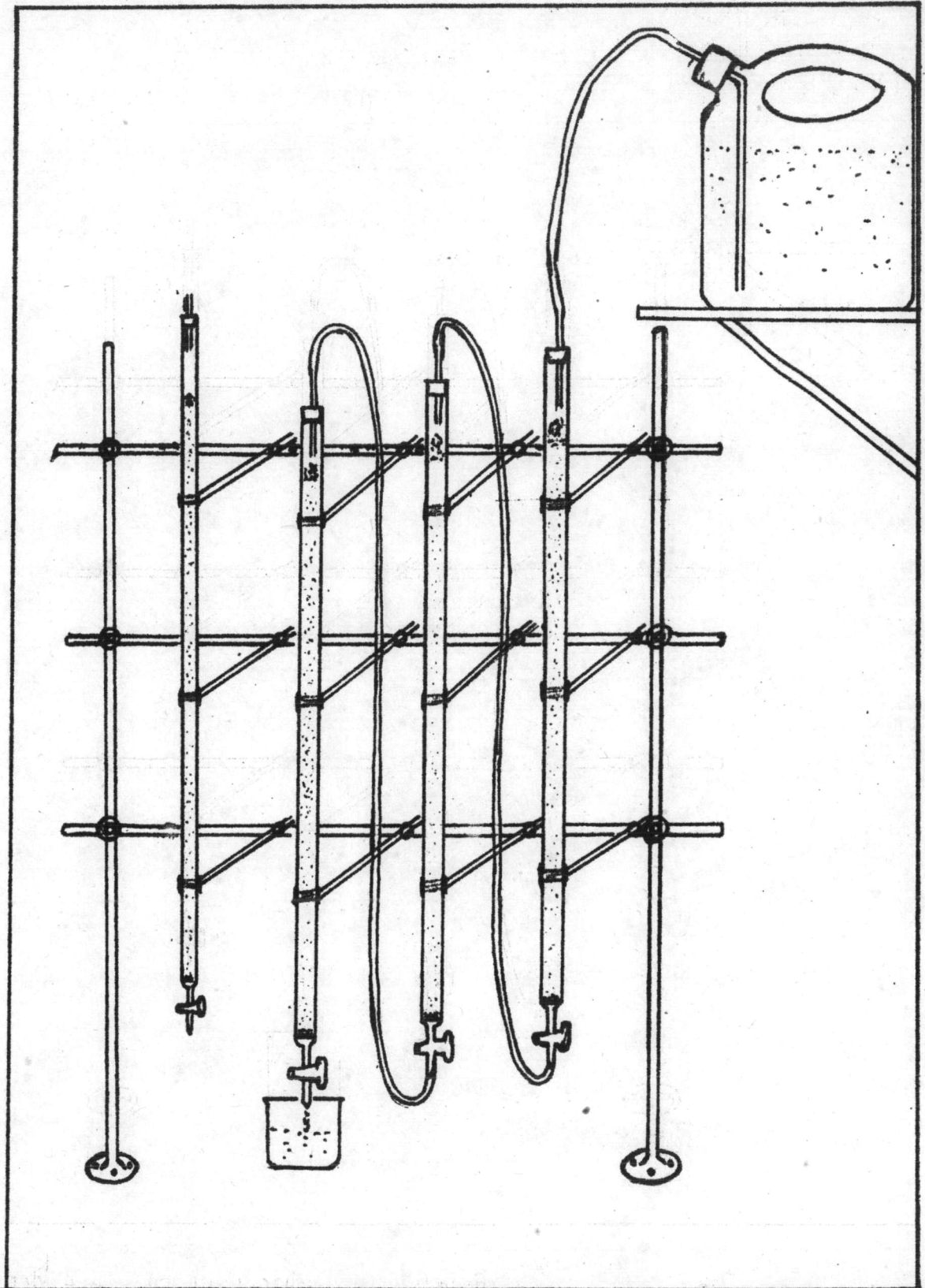
<sup>3</sup> T.R. Bhat, T.V. Rao, G.M. Phatak Pilot Plant Studies on The Separation of Rare Earths by Ion Exchange. Atomic Energy Establishment Trombay Bombay, India 1964. p.p. 20

ซังแรร์เอิร์ทออกไซด์ผสม ชนิดไม่ไดแยกซีเรียมออก จำนวน 1 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ ขนาด 250 ซม.<sup>3</sup> ค่อย ๆ เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ประมาณ 5 ซม.<sup>3</sup> พร้อมกันอุ่น และคนสารละลายให้ทั่ว อาจจะใช้เติมกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) 1-2 หยดลงไป เพื่อช่วยให้การละลายดีขึ้น เนื่องจากซีเรียมออกไซด์ละลายยาก เมื่อตะกอนละลายหมด ทำสารละลายให้เจือจาง 0.1-0.15 M. โดยการเติมน้ำ แล้วเติมสารละลายแกมมันคาฟรังส์ La<sup>141</sup> ลงไป 1 ซม.<sup>3</sup> เพื่อเป็นตัวชี้บอก (indicator) ถึงความสมบูรณ์ของชั้นดูดซับ (Adsorption) ครั้นแล้วค่อย ๆ เติมเรซิน (ที่สะอาด) ขนาด 20-50 mesh ลงในสารละลายแรร์เอิร์ท พร้อมทั้งคนนานประมาณ 10-20 นาที เมื่อเรซินดูดซับไอออนของแรร์เอิร์ทไว้หมด เทน้ำออกล้างเรซินจนน้ำที่ล้างเป็นกลาง แล้วถ่ายเรซินลงบนคอลัมน์ แรกซึ่งมีเรซิน (Cu<sup>2+</sup>) อยู่แล้ว สูง 100 ซม. และล้างด้วยน้ำกลั่น 50 ซม.<sup>3</sup> อีกครั้ง เมื่อเรซินในคอลัมน์คงตัวแล้ว คอลัมน์มีความสูง 110 ซม. ทำการชะล้างด้วยสารละลาย EDTA pH 8.2 จนกระทั่งแถบแรก (front band) ของแรร์เอิร์ท ไอออนไลต์ Cu<sup>2+</sup> ในคอลัมน์ที่สองเกือบหมด จึงต่อเข้ากับคอลัมน์ที่ 3 ซึ่งบรรจุด้วยเรซิน (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ขนาด 100-200 mesh การใช้คอลัมน์บรรจุเรซินที่อยู่ในรูป NH<sub>4</sub><sup>+</sup> นี้ มีจุดประสงค์เพื่อป้องกันไม่ให้ Cu<sup>2+</sup> ออกมาปะปนอยู่ในส่วน (fraction) ของแรร์เอิร์ท ทำการชะล้างต่อไปจนกระทั่ง Cu<sup>2+</sup> (ที่ตกมาจากคอลัมน์ที่ 2) ออกมาจากคอลัมน์ที่ 3 หมด แล้วจึงเก็บสารละลายแรร์เอิร์ทเป็นส่วน ๆ (fractions) ส่วนละ 10 ซม.<sup>3</sup> และนำไปตรวจหาปริมาณและความบริสุทธิ์ด้วยวิธีเรืองรังสีเอกซ์ (X-rays fluorescence) เมื่อแถบของ Sm ออกมาแล้ว เพิ่ม pH ของสารละลาย EDTA เป็น 8.6 และทำการชะล้าง และเก็บสารละลายจนกระทั่ง La ออกมาหมด แผนภาพการแยกแรร์เอิร์ท โดยวิธี Ion-exchange chromatography ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.4

#### 4.5.2 การแยกแรร์เอิร์ทออกไซด์ผสมขนาด 5 กรัม

เตรียมคอลัมน์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2 ซม. ยาว 120 ซม.  
3 อัน คอลัมน์ 2 อันแรกบรรจุเรซิน (Cu<sup>2+</sup>) ขนาด 100-200 mesh สูง 80 ซม.





รูปที่ 4.4 ภาพแสดงการแยกแอร์เอิร์ทโดยวิธี Ion-exchange Chromatography.

และ 110 ซม. ตามลำดับ ส่วนคอลัมน์สุดท้ายบรรจุเรซิน ( $\text{NH}_4^+$ ) ขนาด 100-200 mesh สูง 110 ซม. ล้างคอลัมน์ โดยให้น้ำกลั่น 200 ซม<sup>3</sup> ไหลผ่านคอลัมน์ด้วยอัตราความเร็ว 1-1.5 ซม<sup>3</sup>/นาที และปล่อยให้เรซินคงตัว

ซิงก์แรร์เอิร์ทออกไซด์ผสมชนิดไม่ได้อแยกซีเรียมออกไซด์จำนวน 5 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 400 ซม<sup>3</sup> คอย ๆ เติมกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้นประมาณ 25 ซม<sup>3</sup> เติมกรดไฮโดรฟลูออริก 3-4 หยด อุณหภูมิประมาณ 1-2 ชั่วโมง พร้อมทั้งคนให้สม่ำเสมอ เมื่อตะกอนละลายหมด ทำสารละลายให้เจือจางประมาณ 0.1-0.15M. แล้วเติมสารละลาย  $\text{La}^{141}$  (0.1 mCi/ml) จำนวน 1 ซม<sup>3</sup> ลงไป เป็นตัวชี้บอก (indicator) ความสมบูรณ์ของชั้นดูดซับ ครั้นแล้วเติมเรซินขนาด 20-50 mesh ลงในสารละลายแรร์เอิร์ท พร้อมทั้งคนให้ทั่วเป็นเวลานาน 20-30 นาที เมื่อเรซินดูดซับแรร์เอิร์ทเกือบหมดแล้ว สีของเรซินจะมีสีคล้ำ ล้างเรซินด้วยน้ำ จนกระทั่งน้ำที่ล้างเป็นกลาง แล้วถ่ายเรซินนี้ลงบนคอลัมน์ แรคซิงบรรจุเรซิน ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ไว้น้ำสูง 80 ซม. ล้างคอลัมน์ด้วยน้ำกลั่น 200 ซม<sup>3</sup> อีกครั้ง และปล่อยให้เรซินคงตัว เมื่อเรซินในคอลัมน์คงตัวแล้ว จะมีความยาว 105 ซม. ทำการชะล้างด้วยสารละลาย EDTA pH 8.2 แบบเดียวกับที่กล่าวไว้ใน 4.4.1 จนกระทั่งแถบแรก (front band) ของแรร์เอิร์ทที่ติดแทนที่  $\text{Cu}^{2+}$  ในคอลัมน์ที่ 2 เกือบจะหมด จึงต่อเข้ากับคอลัมน์ที่ 3 ทำการชะล้างต่อไปจนกระทั่ง  $\text{Cu}^{2+}$  (ที่ติดมาจากคอลัมน์ที่ 2) ออกมาจากคอลัมน์ที่ 3 หมดแล้ว และเมื่อสารละลายที่ออกมาจากคอลัมน์เริ่มปรากฏว่ามีแรร์เอิร์ทที่ติดออก จึงทำการเก็บสารละลายเป็นส่วน ๆ ส่วนละ 15 ซม<sup>3</sup> ในช่วงคาบเกี่ยวกันระหว่าง 2 อีออน ส่วนที่เก็บจะได้เข้าคือ ส่วนละ 10 ซม<sup>3</sup> เมื่อ 5m ออกจากคอลัมน์หมดแล้ว จึงเปลี่ยนสารละลายชะล้าง EDTA เป็น 8.6 และทำการชะล้างต่อไป จนกระทั่งแถบของ La ออกมาหมด นำสารละลายที่เก็บได้ไปตรวจหาปริมาณและความบริสุทธิ์ โดยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์ และนำผลที่ได้มาเขียนกราฟการชะล้าง (Elution Curve)

### 4.5.3 การแยกแร่เอิร์ทออกไซด์ผสมขนาด 50 กรัม

เตรียมคอลัมน์ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.2 ซม. ยาว 120 ซม. 3 อัน คอลัมน์แรกบรรจุเรซิน ( $H^+$ ) ขนาด 20-50 mesh สูง 105 ซม. ส่วนคอลัมน์อีก 2 อัน บรรจุควยเรซิน ( $Cu^{2+}$ ) ขนาด 20-50 mesh สูง 110 ซม. คอลัมน์ที่ 4 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2 ซม. ยาว 120 ซม. บรรจุเรซิน ( $NH_4^+$ ) ขนาด 100-200 mesh สูง 110 ซม. ล้างคอลัมน์ทั้ง 4 ด้วยน้ำกลั่น 200 ซม.<sup>3</sup> อัตราการไหล 1-1.5 ซม.<sup>3</sup>/นาที และปล่อยให้เรซินคงตัว

ซั่งแร่เอิร์ทออกไซด์ ผสมชนิดไม่ไคแยกซีเรียมออก 50 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 600 ซม.<sup>3</sup> ค่อย ๆ เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ประมาณ 300 ซม.<sup>3</sup> พร้อมกับหยดกรดไฮโดรฟลูออริกลงไปประมาณ 0.3-0.5 ซม.<sup>3</sup> อันและคนเป็นครั้งคราว นาน 1-2 ชั่วโมง เมื่อตะกอนละลายหมด ทำสารละลายให้เจือจางเป็น 0.1-0.15 M. โดยการเติมน้ำ สารละลายจะมีสีชมพูอ่อน ๆ ถ้ายาสารละลายนี้ลงในถังพลาสติกขนาด 4.5 ลิตร แล้วตอสายยางเพื่อให้สารละลายจากถังนี้ (ดังรูปที่ 4.4) ไหลผ่านลงในคอลัมน์แรก ( $H^+$ ) ปรับอัตราการไหลให้อยู่ระหว่าง 1-1.5 ซม.<sup>3</sup>/นาที เรซินจะดูดจับแร่เอิร์ทอออกจนกระทั่งเรซินทั้งหมด ในคอลัมน์อิ่มตัวควยแร่เอิร์ท (สีของเรซินจะมีสีดำ) สารละลายที่ออกมาจากคอลัมน์จะมีแร่เอิร์ทอออกที่ไม่ถูกดูดจับออกมา นำมาตกตะกอนและเปลี่ยนเป็นแร่เอิร์ทออกไซด์ เพื่อที่จะได้ทราบปริมาณแร่เอิร์ทที่ถูกดูดจับไว้ ในกรณีที่สารละลายเป็นกรดเจือจาง 0.1-0.15 M. นี้เรซินไม่เลือกจับแร่เอิร์ทอออกตัวใดตัวหนึ่งโดยเฉพาะ<sup>4</sup> เมื่อเรซินอิ่มตัวแล้ว ล้างคอลัมน์ควยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง น้ำที่ล้างคอลัมน์จะมีแร่เอิร์ทอออกติดออกมาด้วย ซึ่งนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

<sup>4</sup> F.C. Nachod and Jack Schubert. The Isolation in Quantity of Individual Rare Earths of High Purity by Ion Exchange, by F. H. Spedding and J.E. Powell, Ion Exchange Technology (New York: Academic Press, Inc., 1956) p.p. 367



เมื่อเสร็จขั้นการดูดซับแล้ว คอลลัมน์ที่ 1 เข้ากับคอลลัมน์ที่ 2 โดยใช้ท่อ  
 ยาง แล้วทำการชะล้างด้วยสารละลาย EDTA pH 8.2 โดยผ่านสารละลายเข้าคอล-  
 ลัมน์ที่ 1 ดำเนินการชะล้างต่อไปจน  $\text{Cu}^{2+}$  ในคอลลัมน์ที่ 2 ถูกแทนที่ไปได้  
 75 % (ดูได้จากสี) จึงใช้สายยางต่อคอลลัมน์ 2 เข้ากับคอลลัมน์ 3 ทำการ  
 ชะล้างต่อไปจนแถบแรกของแรรี่เอิร์ท แทนที่  $\text{Cu}^{2+}$  ในคอลลัมน์ที่ 3 จนเกือบหมด  
 จึงใช้สายยางต่อจากคอลลัมน์ 3 เข้ากับคอลลัมน์ที่ 4 ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า บรรจุด้วย  
 เรซิน ( $\text{NH}_4^+$ ) แถบของแรรี่เอิร์ทในคอลลัมน์นี้จะคมชัดกว่าใน 2-3 คอลลัมน์ที่แล้วมา  
 เมื่อ  $\text{Cu}^{2+}$  ในคอลลัมน์ที่ 4 ถูกไล่ออกหมดแล้ว และเมื่อสารละลายที่ออกมาจาก  
 คอลลัมน์ เริ่มปรากฏว่ามีแรรี่เอิร์ทอ่อน จึงทำการเก็บสารละลายที่ละ 15 ซม.<sup>3</sup>  
 และเมื่อ Sm ออกจากคอลลัมน์ทั้งหมด จึงเปลี่ยนสารละลายชะล้าง EDTA เป็น pH  
 8.6 ชะล้างจน La ออกมาหมด นำสารละลายที่เก็บได้ หาปริมาณและความ  
 บริสุทธิ์ ด้วยวิธีเรืองรังสีเอกซ์ และนำผลที่ได้มาเขียนกราฟชะล้าง

#### 4.6 การวิเคราะห์ทางคุณภาพและปริมาณ

ในการทดลองครั้งแรก ๆ สารละลายแรรี่เอิร์ทที่เก็บเป็นส่วน  
 (fraction) จากคอลลัมน์ ได้นำมาวิเคราะห์ทางคุณภาพ และปริมาณโดยกรรม  
 วิธีนิวตรอนแอกติเวชัน (Neutron activation analysis) ต่อมาเครื่อง  
 ปฏิกรณ์ปรมาณูเพื่อการวิจัย-1 หยุดการเดินเครื่องเพื่อเปลี่ยนระบบ จึงได้ใช้วิธี  
 การวิเคราะห์ โดยการเรืองรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence) ทั้งสองวิธีที่สะดวก  
 และรวดเร็ว

##### 4.6.1 การวิเคราะห์โดยวิธีนิวตรอนแอกติเวชัน (Neutron Activation Analysis)

##### 4.6.1.1 การเตรียมสารละลายแรรี่เอิร์ทมาตรฐาน และ สารละลายตัวอย่าง

เตรียมสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 1 มก./ซม.<sup>3</sup>  
 ของ La, Ce, Nd, Pr, Eu, Gd, Er และ Dy โดยละลายแรรี่เอิร์ทออกไซด์

คิงกลาว ที่มีควมบริสุทธิ์สูง (Spec. pure grade) ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น และทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นชนิดกลั่น 3 ครั้ง คุก (pipette) สารละลายแร่ เอิร์ทมาตรฐานแต่ละตัวให้ได้ปริมาตรที่แน่นอนตัวละ 0.5 ซม.<sup>3</sup> แยกบรรจุลงในขวด พลาสติกที่สะอาด ขนาดจ 1 ซม.<sup>3</sup> ปิดจุก และฉีกให้สนิท โดยใช้ความร้อนเชื่อม จนแน่ใจว่าสารละลายไม่รั่วไหลออกมา สารละลายตัวอย่างที่เก็บจากคอลัมน์เป็น ส่วน ๆ (fraction) นั้น ก็ทำแบบเดียวกัน คือ คุกใส่ขวดพลาสติกส่วนละ 0.5 ซม.<sup>3</sup> แล้วปิดฉีก

#### 4.6.1.2 การอาบนิวตรอน (Neutron Activation)

นำขวดพลาสติกที่เตรียมสารละลายมาตรฐาน และสารละลายตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว บรรจุในขวดพลาสติกชนิดแข็งที่เรียกว่าแรมบิท (Rabbit) ซึ่งเป็นขวดพลาสติกที่ใช้ในการอาบนิวตรอน แบบระบบทอลม (pneumatic) โดยเฉพาะ แล้วตั้งเวลาอาบนิวตรอน ประมาณ 30 วินาที โดยระบบอัตโนมัติ และบันทึกเวลาที่แรมบิทออกจากเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อนำไปคำนวณหาปริมาณรังสีต่อไป

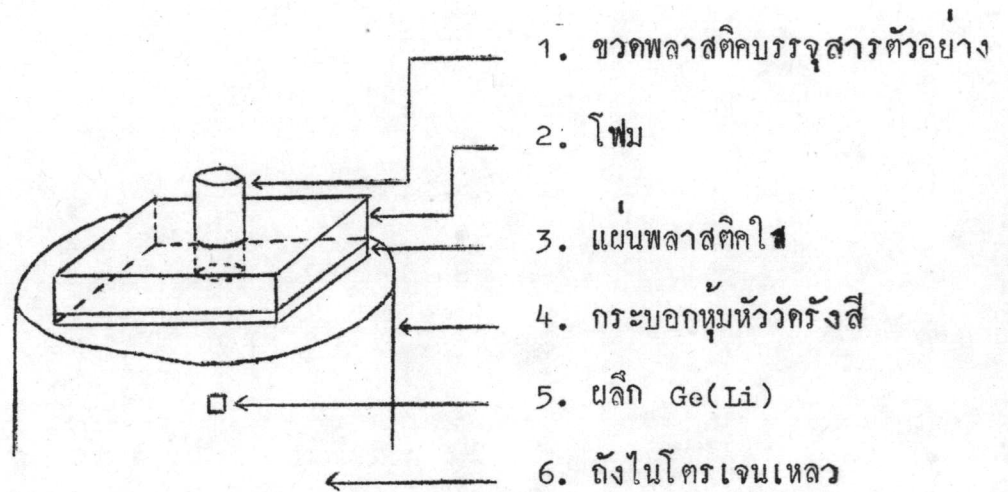
#### 4.6.1.3 การจัดเครื่องวัดรังสีแบบ Ge(Li)

เพื่อให้การวางขวดพลาสติกที่บรรจุสารละลายตัวอย่าง หรือมาตรฐานแต่ละครั้งที่ทำการวัดรังสี มีตำแหน่งคงที่และแน่นอน ได้ทำเป็นกรอบห้ววัด และบนแป้นไม้ เจาะรูขนาดพอดี สำหรับเสียบขวดพลาสติกที่บรรจุสารละลายดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.5

#### 4.6.1.4 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

จัดปรับเครื่องวัดรังสีแบบ Ge(Li) เพื่อให้สามารถวัดพลังงานในช่วง 0.15 MeV-1.5 MeV. ตามรายละเอียดดังนี้

High Voltage	2000	volts
Conversion gain	1024	



รูปที่ 4.5 แสดงการจัดตั้งการวัดรังสีแกมมาด้วยหัววัดรังสี Ge(Li)

Coarse gain	20
Coarse zero adjustment	20
Fine gain	1.5
Fine zero adjustment	10.00

นำขบวนการวัดที่บรรจุสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวัดรังสีวางบนรูของแป้นครอบหัววัด ทำการวัดสารละลายตัวอย่างแต่ละตัว โดยใช้เวลา 100 วินาที บันทึกอัตรานับ (count rate) ด้วยเครื่องพิมพ์ เฉพาะช่วงที่เป็นพีค (peak) ของแรม์เอิร์ท หาพลังงานของพีค (peak) ต่าง ๆ โดยดูจากกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับหมายเลขของ (channel) ตำแหน่งยอดพีค เมื่อทราบพลังงานของพีคแล้ว อาจจะหาได้ว่าพีคนั้นเป็นของแรม์เอิร์ทตัวใด โดยเทียบกับสเปกตรัมพลังงานของแรม์เอิร์ทมาตรฐาน

ตารางที่ 4.2 ได้รวบรวมไอโซโทปรังสีของแรม์เอิร์ทครึ่งชีวิตและพลังงานแกมมาที่สำคัญไว้เพื่อสะดวกต่อการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ด้วยวิธีนิวตรอนแอคทีเวชัน

#### 4.6.1.5 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

เมื่อทราบจากการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ว่าสารละลายตัวอย่างประกอบด้วยแรม์เอิร์ทตัวใด แล้วนำมาวิเคราะห์ปริมาณของแรม์เอิร์ทแต่ละตัว โดยเปรียบเทียบจำนวนนับที่ยอดพีคของสารละลายตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐาน แรม์เอิร์ทที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน ได้ใช้สูตรการคำนวณของโคเวล (Covell's formular of total peak area) เพื่อคำนวณหาอัตรานับของพีคดังนี้คือ

$$A = \sum_{i=1}^{i=r} a_i - (a_1 + a_r) (r-1+1)/2$$



Element	Radio-nuclide	Half-life	Principal gamma-rays peaks Kev.
La	La-140	40.22 h	4868, 815.5, 328.6
Ce	Ce-143	33.00 h	293.1
Pr	Pr-142	19.20 h	1575.5
Nd	Nd-147	11.01 d	91.4, 531.0
Sm	Sm-153	46.80 h	103.2
Eu	Eu-152m.	9.30 h	121.8, 841.6
Gd	Gd-159	18.00 h	363.5
Tb	Tb-160	72.10 d	298.6, 879.4
Dy	Dy-165	2.32 h	94.5, 279.5
Ho	Ho-166	26.9 h	80.6
Er	Er-171	7.52 h	308.1
Tm	Tm-170	134.00 d	84.4
Yb	Yb-175	101.00 h	282.9, 396.1
Lu	Lu-177	6.74 d	208.4

ตารางที่ 4.2 แสดงไอโซโทปรังสี, ครึ่งชีวิต, โฟโตพีคของแรร์เอิร์ท

โดยกำหนดให้

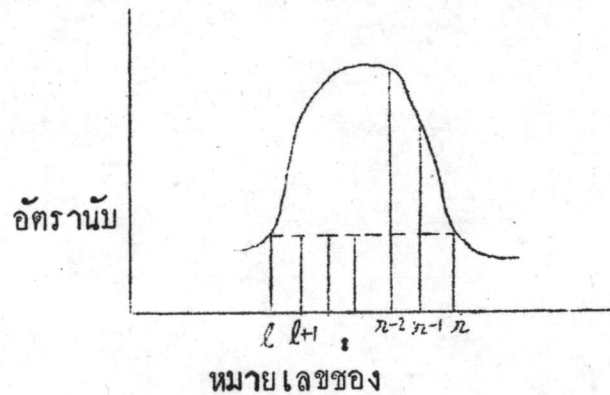
$A =$  พื้นที่ใต้พิภพที่ต้องการซึ่งแสดงผลรวมของอัตรา-  
นับจริง

$a_i =$  อัตรานับที่ของหมายเลขที่  $i$

$a_l =$  " "  $l$

$a_r =$  " "  $r$

$i, l$  และ  $r =$  หมายเลขของที่  $i, l$  และ  $r$  ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 แสดง Pulse-Height Analysis ของแกมมา-  
สเปกตรัม

จากอัตรานับของพีคของสารละลายมาตรฐานแร่ไอริท และสาร  
ละลายตัวอย่าง นำมาคำนวณหาอัตรานับที่แท้จริง ขณะที่ออกมาจากเครื่องปฏิกรณ์-  
ปรมาณูได้จากสูตร

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

$A =$  ความแรงของรังสีที่เวลา  $t$

$A_0 =$  ความแรงของรังสีที่ออกมาจากเครื่องปฏิกรณ์

$t =$  เวลาสลายตัวก่อนการนับ (decay time)

$\lambda =$  ค่าคงที่ของการสลายตัว

จากอัตราณ์ที่แท้จริงของสารละลายมาตรฐานแอร์ไเอรท์ และสารละลายตัวอย่างสามารถคำนวณหาปริมาณแอร์ไเอรท์ ในสารละลายตัวอย่างได้จากสูตร

$$C_{\text{sample}} = \frac{C_{\text{std.}}}{A_{\text{std.}}} \cdot A_{\text{sample}}$$

เมื่อ  $C_{\text{sample}}$ ,  $C_{\text{std}}$  ปริมาณของแอร์ไเอรท์ในสารตัวอย่างและในสารมาตรฐานตามลำดับ  
 $A_{\text{sample}}$ ,  $A_{\text{std}}$  อัตราณ์ตรงยอดฟิคของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานตามลำดับ

#### 4.6.2 การวิเคราะห์โดยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์

##### 4.6.2.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานแอร์ไเอรท์

###### ก. การเตรียมสารละลายมาตรฐานแอร์ไเอรท์แต่ละตัว

คูดสารละลายมาตรฐานแอร์ไเอรท์ ซึ่งมีความเข้มข้น

1 มก./ซม.<sup>3</sup> ของ La Ce Pr Nd Sm Gd Tb Dy และ Y ให้มีปริมาตรต่าง ๆ คือ 2 4 6 8 และ 10 ซม.<sup>3</sup> แยกบรรจุในขวดพลาสติก (ขนาดจุก 15 ซม.<sup>3</sup>) เติมน้ำกลั่น (ชนิดกลั่น 3 ครั้ง) ในแต่ละขวดจนมีปริมาตร 15 ซม.<sup>3</sup> ปิดจุกและเขย่าให้ทั่ว

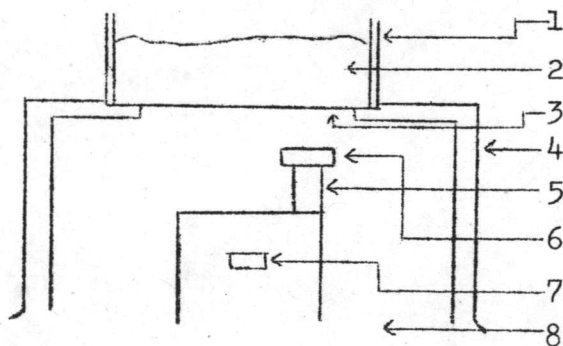
###### ข. การเตรียมสารละลายมาตรฐานแอร์ไเอรท์ผสม 2 ตัว

เตรียมสารละลายแอร์ไเอรท์ผสม Y:Dy; Dy:Tb, Tb:Gd; Gd:Sm; Sm:Nd; Nd:Pr, Pr:Ce และ Ce:La เป็นชุด แต่ละชุดมีความเข้มข้นของแอร์ไเอรท์แปรผันตามอัตราส่วน 1:9; 3:7; 5:5; 7:3 และ 9:1 บรรจุสารละลายมาตรฐานแอร์ไเอรท์ผสมแต่ละชุด จำนวน 10 ซม.<sup>3</sup> ในขวดพลาสติก ขนาดจุก 15 ซม.<sup>3</sup> ปิดจุกและเขย่าให้ทั่ว

#### 4.6.2.2 การจัดเครื่องมือการวัดรังสีด้วย

ถ้วยพลาสติกสำหรับบรรจุสารละลายตัวอย่าง เพื่อการวิเคราะห์หิมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5.4 ซม. สูง 2.5 ซม. ด้านกลางของถ้วยเป็นแผ่นพลาสติก ซึ่งสามารถเปลี่ยนได้ทุกครั้ง เมื่อมีการเปลี่ยนสารตัวอย่าง ถ้วยพลาสติกนี้ตั้งอยู่บนทรงกระบอกเหล็กผสม มีความหนา 0.4 ซม. สูง 8.6 ซม. เส้นผ่าศูนย์กลางรอบนอก 7.6 ซม. ทนกำเนิดรังสีเป็นตัวยกทรงกระบอก เส้นผ่าศูนย์กลาง 1.2 ซม. สูง 0.5 ซม. วางบนแท่นพลาสติกหิวัดรังสี ซึ่งมีหน้าตาต่างเป็นเบอร์ิลเลียม หนา 0.025 มม. เส้นผ่าศูนย์กลาง 1.8 ซม. และระยะห่างจากหน้าตาถึงฉลิกซิลิกอน 7 มม.

แผนภาพการจัดตั้งเครื่องมือวิเคราะห์แบบเรอิ่งรังสีเอกซ์ แสดงไว้ในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 แสดงภาพขบวนการจัดตั้งเครื่องมือวิเคราะห์แบบเรอิ่งรังสีเอกซ์

1. ถ้วยใส่สารละลาย
2. สารละลายตัวอย่าง
3. แผ่นพลาสติก
4. ที่ตั้งสาร
5. แท่นพลาสติก เพื่อหนุน  
ทนกำเนิดรังสี
6. ทนกำเนิดรังสี
7. ฉลิก Si(Li)
8. ฉิ่งไนโตรเจนเหลว



### 4.6.2.3 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

สารละลายแร่เอิร์ทที่ชะล้างออกมาจากคอลัมน์ สามารถวิเคราะห์ได้ว่าเป็นแร่เอิร์ทตัวใด โดยใช้คนกำเนิครังสีที่ให้พลังงานเกี่ยวกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์ เฉพาะตัว (Characteristic X-rays) แล้ววัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว พร้อมทั้งบันทึกสเปกตรัม หาพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากกราฟมาตรฐาน แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน กับหมายเลขของของเครื่องแยกวัดพลังงาน (calibration curve) การได้มาซึ่งกราฟมาตรฐาน แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน กับหมายเลขของมีชั้นคอนค้ำเนินงานดังนี้

ก. จัดปรับเครื่องมือเพื่อให้สามารถวัดรังสีเอกซ์ ในช่วงพลังงาน 1 ถึง 100 KeV ตามรายละเอียดดังนี้

High Voltage Supply	-1500 volts
Fine gain	1.5
Coarse gain	50, 20
Conversion gain	1024
Upper level discriminator	4.00
Lower level discriminator	1.00
Fine zero adjustment	10.00

ข. จากการวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์ เฉพาะตัวที่ปล่อยออกมาจากเครื่องกำเนิครังสีเอกซ์ มาตรฐานของธาตุ Ag Ba Cu Mo Rb และ Tb จะได้กราฟมาตรฐาน ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับหมายเลขของตำแหน่งยอดพีคของสเปกตรัม ที่ปรากฏในเครื่องแยกวัดพลังงาน ดังแสดงในรูปที่ 4.8

เมื่อได้กราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน และหมายเลขของของเครื่องแยกวัดพลังงานแล้วก็ทำการวัด โดยบรรจุสารละลายแร่เอิร์ทในถ้วยพลาสติกที่ใช้วัดรังสี แล้วนำมาวางไว้ ณ ตำแหน่งที่กำหนดไว้ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พร้อมทั้งจัดปรับเครื่องมือดังนี้

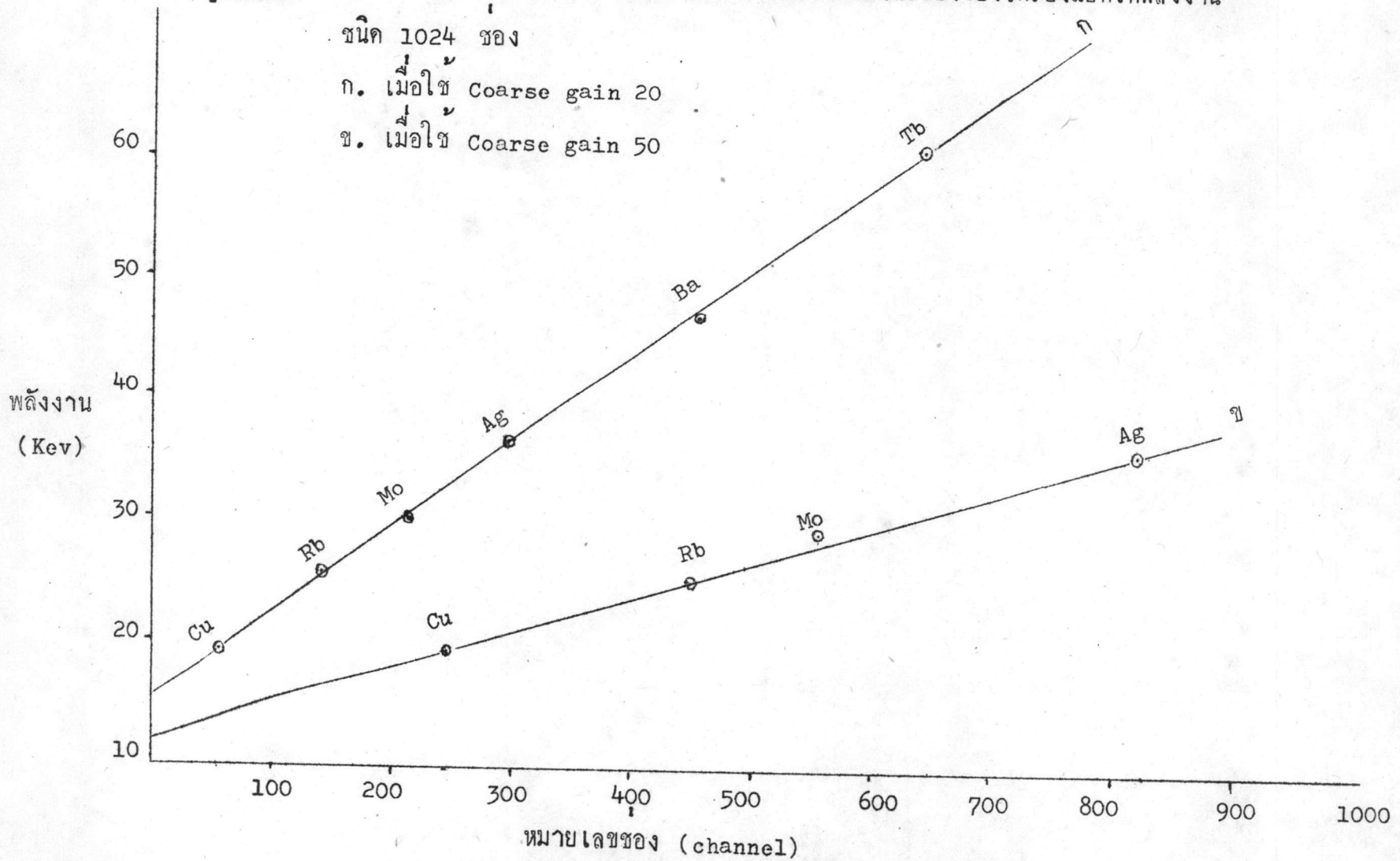
รูปที่ 4.8

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของพลังงานรังสีเอกซ์กับหมายเลขของเครื่องแยกวัดพลังงาน

ชนิด 1024 ของ

ก. เมอไซ Coarse gain 20

ข. เมอไซ Coarse gain 50



ปรับเครื่องวัด ณ ตำแหน่ง Fine gain 1.5; Coarse gain 20 ซึ่งสามารถวัดรังสีเอกซ์ในช่วงพลังงาน 4-50 keV โดยใช้ต้นกำเนิดรังสี  $Am^{241}$  ซึ่งตั้งอยู่บนแท่นพลาสติกสูง 2.5 ซม. ทำการวัดสารละลายแร่เอิร์ทโดยใช้เวลานาน 200 วินาที คอตัวอย่าง บันทึกอัตรานับด้วยเครื่องพิมพ์เฉพาะตรงที่เป็นพีคไว้เป็นข้อมูล เพื่อทำการคำนวณต่อไป

ข้อมูลที่ได้นำมาวิเคราะห์เชิงคุณภาพดังนี้

- ก. หาค่าแห่งยอดพีคในสเปกตรัม ซึ่งเป็นหมายเลขของที่มีอัตรานับสูงสุดในพีค
- ข. นำหมายเลขของยอดพีคที่ได้ไปอ่านค่าพลังงานจากกราฟมาตรฐาน แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและหมายเลขของ
- ค. เมื่อทราบค่าพลังงานรังสีเอกซ์เรื่อง ของสารละลายแร่เอิร์ทดังกล่าวแล้ว จึงนำมาเปรียบเทียบกับพลังงานรังสีเอกซ์ เฉพาะตัวของแร่เอิร์ท ดังที่รวบรวมไว้ในตารางที่ 4.3<sup>5</sup> โดยปกติจะพิจารณา  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\beta 1}$  หรือ  $L_{\alpha 1}$ ,  $L_{\beta 1}$  เป็นอันดับแรก เนื่องจากมีปริมาณการเรืองรังสี (intensity) สูง เมื่อรังสีเฉพาะตัวเหล่านี้ถูกรบกวน จึงพิจารณารังสีเอกซ์เฉพาะตัวอื่น ๆ ที่มี ความแรงของการเรืองรังสีรองลงมา เช่น  $K_{\beta 2}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $L_{\gamma 1}$  และอื่น ๆ

#### 4.6.2.4 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

ภายหลังจากการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ทำให้ทราบว่าสารละลายตัวอย่างประกอบด้วยแร่เอิร์ทธาตุใด ขั้นตอนมาจึงหาปริมาณแร่เอิร์ท โดยอ่านจากกราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับของพีค กับมวลของแร่เอิร์ทในสารละลายมาตรฐาน

5

S. Fine and C.F. Hendee. X-ray Critical-Absorption and Emission Energy in KeV Nucleonics, Vol.13 p.p. 36(1955)

Atomic Number	Element	K series					L series							
		K <sub>α1</sub>	K <sub>β1</sub>	K <sub>β2</sub>	K <sub>γ1</sub>	K <sub>γ2</sub>	L <sub>1α</sub>	L <sub>1β</sub>	L <sub>1γ</sub>	L <sub>2γ1</sub>	L <sub>2β1</sub>	L <sub>2β2</sub>	L <sub>2γ2</sub>	L <sub>3γ</sub>
1	Hydrogen	0.01361												
2	Helium	0.02461												
3	Lithium	0.055				0.052								
4	Beryllium	0.1161				0.110								
5	Boron	0.1921				0.185								
6	Carbon	0.283				0.282								
7	Nitrogen	0.399				0.392								
8	Oxygen	0.531				0.523								
9	Fluorine	0.6871				0.677								
10	Neon	0.874*				0.8511	0.0481	0.0221	0.0221					
11	Sodium	1.08*	1.067		1.041		0.0551	0.0341	0.0341					
12	Magnesium	1.303	1.297		1.254		0.063	0.050	0.049					
13	Aluminum	1.559	1.553	1.467	1.466	0.087	0.073**	0.072**						
14	Silicon	1.838	1.832	1.740	1.739	0.118*	0.099**	0.098**						
15	Phosphorus	2.142	2.136	2.0151	2.0141	0.153*	0.1291	0.1281						
16	Sulphur	2.470	2.464	2.308	2.306	0.193*	0.164**	0.163**						
17	Chlorine	2.8191	2.815	2.622	2.621	0.239*	0.2031	0.2021						
18	Argon	3.203	3.1921	2.957	2.955	0.287*	0.247**	0.245**						
19	Potassium	3.607	3.589	3.313	3.310	0.341*	0.297**	0.294**						
20	Calcium	4.038	4.012	3.691	3.688	0.399*	0.352	0.349				0.341	0.341	
21	Scandium	4.426	4.460	4.090	4.085	0.462*	0.411**	0.406**				0.399	0.395	
22	Titanium	4.864	4.931	4.510	4.504	0.530*	0.460**	0.454**				0.458	0.452	
23	Vanadium	5.463	5.427	4.952	4.944	0.604*	0.519**	0.512**				0.519	0.510	
24	Chromium	5.988	5.946	5.414	5.405	0.679*	0.583**	0.574**				0.581	0.571	
25	Manganese	6.537	6.490	5.898	5.887	0.762*	0.650**	0.639**				0.647	0.636	
26	Iron	7.111	7.057	6.403	6.390	0.849*	0.721**	0.709**				0.717	0.704	
27	Cobalt	7.709	7.649	6.930	6.915	0.929*	0.794**	0.779**				0.790	0.775	
28	Nickel	8.331	8.328	7.477	7.460	1.015*	0.871**	0.853**				0.866	0.849	
29	Copper	8.980	8.976	7.904	7.877	1.100*	0.953	0.933				0.948	0.928	
30	Zinc	9.660	9.657	8.571	8.638	1.200*	1.045	1.023				1.032	1.009	
31	Gallium	10.368	10.365	9.263	9.251	1.30*	1.134**	1.117**				1.122	1.096	
32	Germanium	11.103	11.100	9.981	9.985	1.42*	1.248**	1.217**				1.216	1.186	
33	Arsenic	11.863	11.863	10.543	10.543	1.529	1.359	1.323				1.317	1.282	
34	Selenium	12.652	12.651	11.221	11.221	1.652	1.473	1.434				1.419	1.379	
35	Bromine	13.475	13.465	12.093	12.093	1.7941	1.599**	1.552**				1.526	1.460	
36	Krypton	14.323	14.313	12.648	12.648	1.9311	1.727**	1.675**				1.6381	1.587**	
37	Rubidium	15.201	15.184	13.394	13.394	2.067	1.866	1.806				1.752	1.694	1.692
38	Strontium	16.106	16.083	14.164	14.164	2.221	2.008	1.941				1.872	1.806	1.805
39	Yttrium	17.037	17.011	15.157	15.157	2.369	2.154	2.079				1.996	1.922	1.920
40	Zirconium	17.993	17.969	16.666	16.666	2.547	2.305	2.220	2.302	2.219	2.124	2.042	2.040	
41	Niobium	18.987	18.951	17.478	17.478	2.706	2.467**	2.374	2.462	2.367	2.257	2.166	2.163	
42	Molybdenum	20.002	19.964	18.410	18.410	2.884	2.627	2.523	2.623	2.518	2.395	2.293	2.290	
43	Technetium	21.0541	21.0121	18.4101	18.4101	3.0541	2.7951	2.6771	2.7921	2.6741	2.5381	2.4241	2.4201	
44	Ruthenium	22.118	22.072	19.278	19.278	3.2361	2.9661	2.8371	2.9641	2.8361	2.6831	2.5581	2.5541	
45	Rhodium	23.224	23.169	20.214	20.214	3.419	3.145	3.002	3.144	3.001	2.834	2.696	2.692	
46	Palladium	24.347	24.297	21.175	21.175	3.617	3.329	3.172	3.328	3.172	2.990	2.838	2.833	
47	Silver	25.517	25.454	22.162	22.162	3.810	3.526	3.352	3.519	3.348	3.151	2.984	2.978	
48	Cadmium	26.712	26.641	23.172	23.172	4.019	3.727	3.538	3.716	3.528	3.316	3.133	3.127	
49	Indium	27.928	27.859	24.207	24.207	4.237	3.939	3.729	3.920	3.713	3.487	3.287	3.279	
50	Tin	29.190	29.106	25.270	25.270	4.464	4.157	3.928	4.131	3.904	3.662	3.444	3.435	

4.3  
 આણ્વીય ભૂજિત યોગ્યતા અનુક્રમણિકા 4.3  
 આણ્વીય ભૂજિત યોગ્યતા અનુક્રમણિકા 4.3  
 આણ્વીય ભૂજિત યોગ્યતા અનુક્રમણિકા 4.3



100  
 99  
 98  
 97  
 96  
 95  
 94  
 93  
 92  
 91  
 90  
 89  
 88  
 87  
 86  
 85  
 84  
 83  
 82  
 81  
 80  
 79  
 78  
 77  
 76  
 75  
 74  
 73  
 72  
 71  
 70  
 69  
 68  
 67  
 66  
 65  
 64  
 63  
 62  
 61  
 60  
 59  
 58  
 57  
 56  
 55  
 54  
 53  
 52  
 51

Atomic Number	Element	K series					L series							
		K <sub>α</sub>	Kβ <sub>1</sub>	Kβ <sub>2</sub>	Kα <sub>1</sub>	Kα <sub>2</sub>	L <sub>1</sub> α	L <sub>1</sub> β	L <sub>1</sub> γ	L <sub>2</sub> γ	Lβ <sub>1</sub>	Lα <sub>1</sub>	Lα <sub>2</sub>	
51	Antimony	30.486	30.387	29.723	26.357	26.109	4.697	4.381	4.132	4.347	4.100	3.843	3.605	3.595
52	Tellurium	31.809	31.698	30.993	27.471	27.200	4.938	4.613	4.341	4.570	4.301	4.029	3.769	3.758
53	Iodine	33.164	33.016	32.292	28.610	28.315	5.190	4.856	4.559	4.800	4.507	4.220	3.937	3.926
54	Xenon	34.579	34.446	33.644	29.802	29.485	5.452	5.104	4.782	5.036	4.720	4.422	4.111	4.098
55	Cesium	35.959	35.819	34.984	30.970	30.623	5.720	5.358	5.011	5.280	4.936	4.620	4.286	4.272
56	Barium	37.410	37.255	36.376	32.191	31.815	5.995	5.623	5.247	5.531	5.156	4.828	4.467	4.451
57	Lanthanum	38.931	38.728	37.799	33.440	33.033	6.283	5.894	5.489	5.789	5.384	5.043	4.651	4.635
58	Cerium	40.449	40.231	39.255	34.717	34.276	6.561	6.155	5.729	6.052	5.613	5.262	4.840	4.823
59	Praseodymium	41.998	41.772	40.746	36.023	35.548	6.846	6.443	5.968	6.322	5.850	5.489	5.034	5.014
60	Neodymium	43.571	43.298	42.269	37.359	36.845	7.144	6.727	6.215	6.602	6.090	5.722	5.230	5.208
61	Promethium	45.207	44.955	43.945	38.649	38.160	7.448	7.018	6.466	6.891	6.336	5.956	5.431	5.408
62	Samarium	46.846	46.553	45.400	40.124	39.523	7.754	7.281	6.721	7.180	6.587	6.206	5.636	5.609
63	Europium	48.515	48.241	47.027	41.529	40.877	8.069	7.624	6.983	7.478	6.842	6.456	5.846	5.816
64	Gadolinium	50.229	49.961	48.718	42.983	42.280	8.393	7.940	7.252	7.788	7.102	6.714	6.059	6.027
65	Terbium	51.998	51.737	50.391	44.470	43.737	8.724	8.258	7.519	8.104	7.368	6.979	6.275	6.241
66	Dysprosium	53.789	53.491	52.178	45.985	45.193	9.083	8.621	7.850	8.418	7.638	7.249	6.495	6.457
67	Holmium	55.615	55.292	53.934	47.528	46.686	9.411	8.920	8.074	8.748	7.912	7.528	6.720	6.680
68	Erbium	57.483	57.088	55.690	49.099	48.205	9.776	9.263	8.364	9.089	8.188	7.810	6.948	6.904
69	Thulium	59.335	58.969	57.576	50.730	49.762	10.144	9.628	8.652	9.424	8.472	8.103	7.181	7.135
70	Ytterbium	61.303	60.959	59.552	52.360	51.326	10.486	9.977	8.943	9.779	8.758	8.401	7.414	7.367
71	Lutecium	63.304	62.946	61.282	54.033	52.959	10.867	10.345	9.241	10.142	9.048	8.708	7.654	7.604
72	Hafnium	65.313	64.936	63.209	55.757	54.579	11.264	10.734	9.556	10.514	9.346	9.021	7.898	7.843
73	Tantalum	67.400	66.999	65.210	57.524	56.270	11.676	11.130	9.876	10.892	9.649	9.341	8.145	8.087
74	Tungsten	69.508	69.090	67.233	59.310	57.973	12.090	11.535	10.198	11.283	9.959	9.670	8.396	8.333
75	Rhenium	71.662	71.220	69.298	61.131	59.707	12.522	11.955	10.531	11.684	10.273	10.008	8.651	8.584
76	Osmium	73.860	73.393	71.404	62.991	61.477	12.965	12.383	10.869	12.094	10.596	10.354	8.910	8.840
77	Iridium	76.097	75.605	73.549	64.886	63.278	13.413	12.819	11.211	12.509	10.918	10.706	9.173	9.098
78	Platinum	78.379	77.866	75.736	66.820	65.111	13.873	13.268	11.559	12.939	11.249	11.069	9.441	9.360
79	Gold	80.713	80.165	77.968	68.794	66.980	14.353	13.733	11.919	13.379	11.582	11.439	9.711	9.625
80	Mercury	83.106	82.526	80.258	70.821	68.894	14.841	14.212	12.283	13.828	11.923	11.823	9.987	9.896
81	Thallium	85.517	84.904	82.558	72.860	70.820	15.346	14.697	12.657	14.288	12.268	12.210	10.266	10.170
82	Lead	88.001	87.343	84.922	74.957	72.794	15.870	15.207	13.044	14.762	12.620	12.611	10.549	10.448
83	Bismuth	90.521	89.833	87.335	77.097	74.805	16.393	15.716	13.424	15.244	12.977	13.021	10.836	10.729
84	Polonium	93.112	92.386	89.809	79.296	76.868	16.935	16.244	13.817	15.740	13.338	13.441	11.128	11.014
85	Astatine	95.740	94.976	92.319	81.525	78.956	17.490	16.784	14.215	16.248	13.705	13.873	11.424	11.304
86	Radon	98.418	97.616	94.877	83.800	81.080	18.058	17.337	14.618	16.768	14.077	14.316	11.724	11.597
87	Francium	101.147	100.305	97.483	86.119	83.243	18.638	17.904	15.028	17.301	14.459	14.770	12.029	11.894
88	Radium	103.927	103.048	100.136	88.485	85.446	19.233	18.481	15.442	17.845	14.839	15.233	12.338	12.194
89	Actinium	106.759	105.838	102.846	90.894	87.681	19.842	19.078	15.865	18.405	15.227	15.712	12.650	12.499
90	Thorium	109.630	108.671	105.592	93.334	89.942	20.460	19.688	16.296	18.977	15.620	16.200	12.966	12.808
91	Protactinium	112.581	111.575	108.408	95.851	92.271	21.102	20.311	16.731	19.559	16.022	16.700	13.291	13.120
92	Uranium	115.591	114.549	111.289	98.428	94.648	21.753	20.943	17.163	20.163	16.425	17.218	13.613	13.438
93	Neptunium	118.619	117.533	114.181	101.005	97.023	22.417	21.596	17.614	20.774	16.837	17.740	13.945	13.758
94	Plutonium	121.720	120.592	117.146	103.653	99.457	23.097	22.262	18.066	21.401	17.254	18.278	14.279	14.082
95	Americium	124.876	123.706	120.163	106.351	101.932	23.793	22.944	18.525	22.042	17.677	18.829	14.618	14.411
96	Curium	128.068	126.875	123.235	109.098	104.448	24.503	23.640	18.990	22.699	18.106	19.393	14.961	14.743
97	Berkelium	131.357	130.101	126.362	111.896	107.023	25.230	24.352	19.461	23.370	18.540	19.971	15.309	15.079
98	Californium	134.653	133.383	129.544	114.745	109.603	25.971	25.080	19.935	24.058	18.980	20.562	15.661	15.420
99		138.067	136.724	132.781	117.646	112.244	26.729	25.824	20.422	24.758	19.428	21.166	16.018	15.764
100		141.510	140.122	135.075	120.598	114.925	27.503	26.584	20.912	25.475	19.879	21.795	16.379	16.113



ขั้นตอนของการทำกราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างอัตรา  
นับของพีค กับน้ำหนักของแอร์เอิร์ท ในสารละลายมาตรฐานมีดังนี้

ก. จัดปรับเครื่องวัดให้อยู่ในสภาพแบบเดียวกันกับการวิเคราะห์  
เชิงคุณภาพ

ข. วัดสารละลายมาตรฐานแอร์เอิร์ทที่เตรียมไว้ข้างต้น  
โดยเริ่มจากความเข้มข้น 2 4 6 8 และ 10 มิลลิกรัมตามลำดับ พร้อมทั้งบันทึก  
อัตรานับ เฉพาะพีคของแอร์เอิร์ทนั้น ๆ

ค. คำนวณหาอัตรานับของพีคที่วัด โดยใช้สูตรการคำนวณ  
ของโคเวล ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในตอน 4.6.1.5

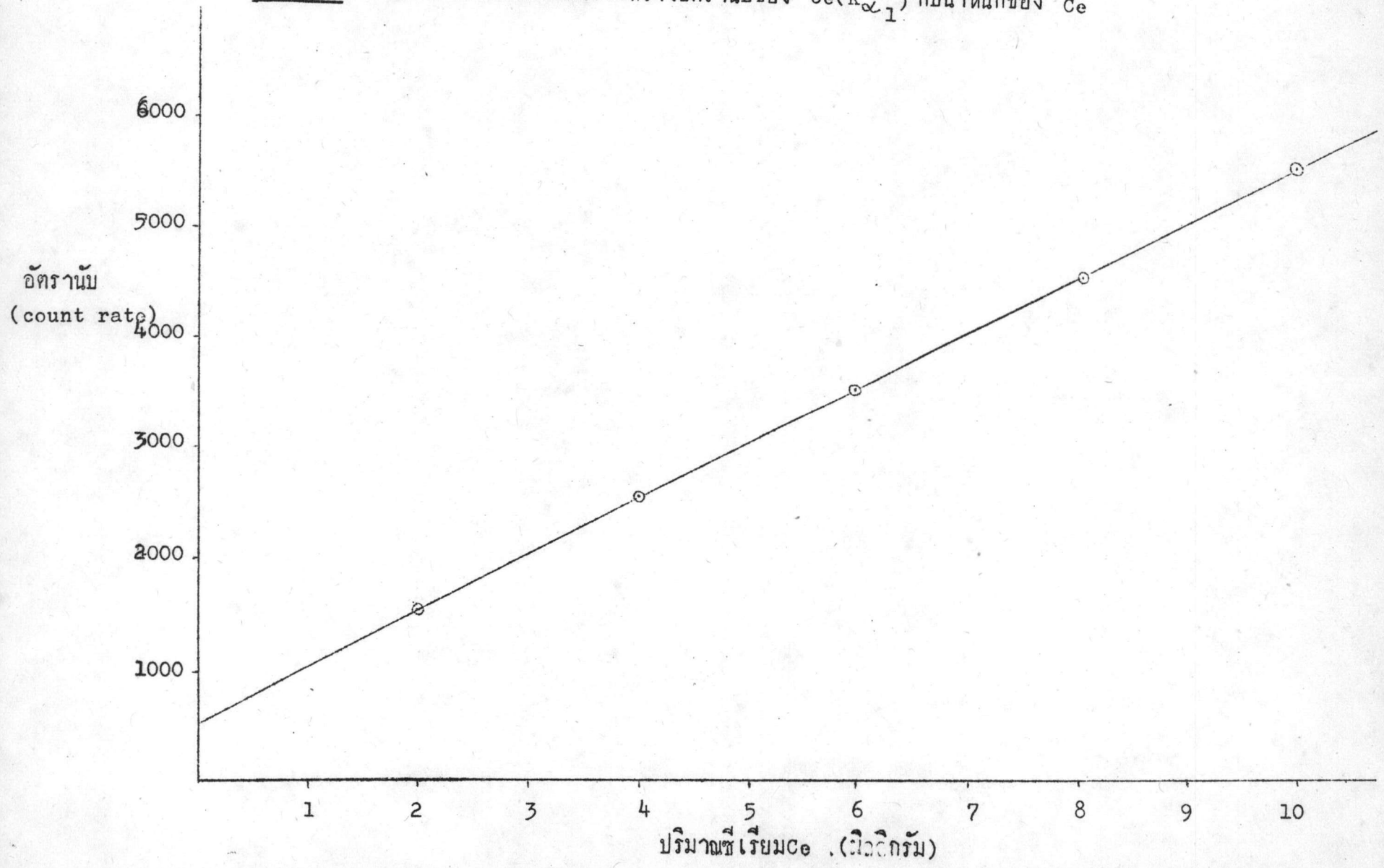
จากการทดลองดังกล่าวข้างต้น จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง  
อัตรานับของพีคกับมวลของแอร์เอิร์ท ดังแสดงในรูปที่ 4.9 เป็นตัวอย่างกราฟ  
มาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับของซีเรียมกับมวลของซีเรียมในสารละลาย  
มาตรฐาน โดยคิดจาก  $K_{\alpha_1}$  line

เมื่อได้กราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับกับน้ำหนัก  
แล้ว จึงหาปริมาณแอร์เอิร์ทในสารละลายตัวอย่าง โดยทำการวัดส่วนต่าง ๆ ที่ออก  
มาจากคอลัมน์ การวัดเครื่องวัดและระยะเวลาที่วัด เหมือนกับการวัดสารละลายแอร์-  
เอิร์ทมาตรฐานทุกประการ พร้อมทั้งบันทึกอัตรานับของพีคของแอร์เอิร์ทนั้น คำนวณ  
หาอัตรานับของพีค และนำมาอ่านค่าจากมวลของแอร์เอิร์ท จากกราฟมาตรฐานที่ทำ  
ไว้

ในการวัดหาปริมาณแอร์เอิร์ท ในสารละลายตัวอย่างนั้น ทุก  
ครั้งที่เปลี่ยนสารละลายตัวอย่างที่วัดให้เปลี่ยนแผ่นพลาสติกในถ้วยใส่สารละลายเช่น  
กัน ดำเนินการวัดหาปริมาณต่อไป จนกระทั่งพบว่าสารละลายตัวอย่างนั้น เริ่มมีธาตุ  
แอร์เอิร์ทที่วัดได้ไปผสม ซึ่งก็มีวิธีการหาปริมาณแอร์เอิร์ทผสม 2 ตัว ในสารละลาย  
ตัวอย่างดังจะกล่าวต่อไป

รูปที่ 4.9

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับของ  $Ce(K_{\alpha 1})$  กับน้ำหนักของ  $Ce$





การหาปริมาณแร่ไอรีทในลักษณะแร่ไอรีทผสม 2 ชนิด ใน  
สารละลายตัวอย่าง

ในการแยกแร่ไอรีท โดยวิธี Ion-exchange  
Chromatography นั้น แร่ไอรีทจะถูกแยก และออกจากคอลัมน์ตามลำดับ ดังที่  
กล่าวมาแล้ว ในขณะที่แร่ไอรีทตัวหนึ่งกำลังจะหมดไป จะมีบางส่วนไปผสมกับแร่  
ไอรีทตัวถัดไป ดังนั้น สารละลายตัวอย่างที่เก็บเป็นส่วน ๆ จากคอลัมน์ ในช่วงนี้  
จะมีแร่ไอรีทผสมกัน 2 ชนิด การหาปริมาณแร่ไอรีทแต่ละชนิด ทำได้ดังนี้

ก. ทำกราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับของพีค  
ของแร่ไอรีทชนิดที่ 1 และชนิดที่ 2 กับปริมาณแร่ไอรีทชนิดที่ 1 และชนิดที่ 2  
ในสารละลายมาตรฐานที่เตรียมขึ้น โดยทำการวัดสารละลายมาตรฐาน  $RE_1 : RE_2$   
ในอัตราส่วน 1:9; 3:7; 5:5, 7:3 และ 9:1 พร้อมกับบันทึกอัตรานับของ  
พีคของแร่ไอรีทแต่ละตัว และคำนวณหาอัตรานับของแต่ละพีค ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์  
ระหว่างอัตรานับของแร่ไอรีท กับปริมาณน้ำหนักของแร่ไอรีท รูปที่ 4.10 เป็น  
ตัวอย่างกราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับของซามาเรียม และนีโอติเนียม  
กับมวลของซามาเรียมและนีโอติเนียม ในสารละลายมาตรฐานผสมระหว่างธาตุทั้ง  
สอง โดยคิดจาก  $K_{\alpha 1}$  line

ข. วัดสารละลายตัวอย่างที่มีแร่ไอรีทผสม 2 ชนิด  
เหมือนกับการวัดสารละลายมาตรฐานทุกประการ พร้อมทั้งบันทึกอัตรานับของแต่ละพีค  
ของแร่ไอรีท

ค. คำนวณหาอัตรานับของแต่ละพีคของแร่ไอรีท และนำ  
มาอ่านค่าปริมาณจากกราฟมาตรฐานที่ทำไว้

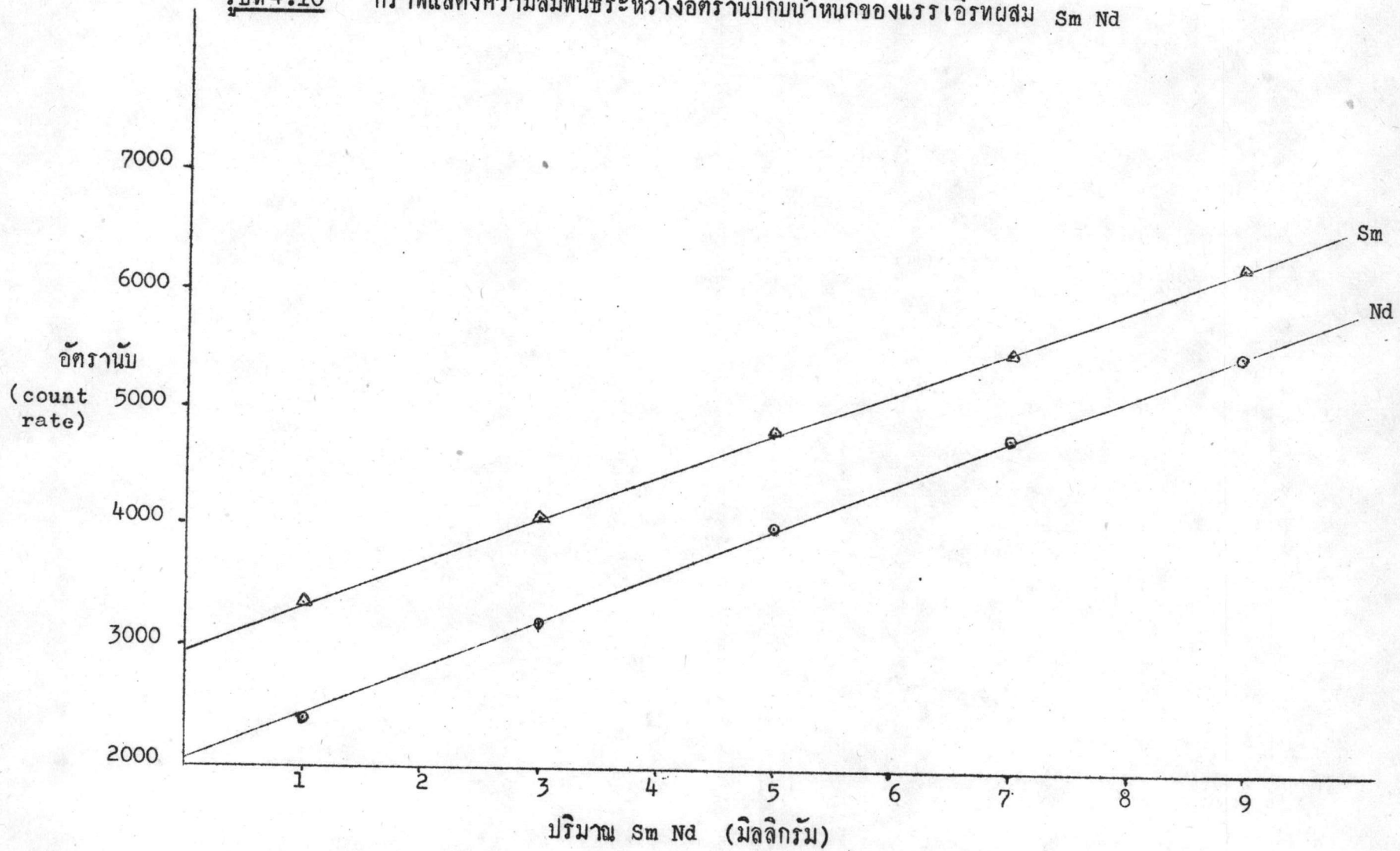
#### 4.6.3 กราฟการชะล้าง (Elution Curve)

เมื่อวิเคราะห์และคำนวณหาปริมาณแร่ไอรีท ในสารละลาย  
ตัวอย่างที่เก็บเป็นส่วน ๆ (fraction) จากคอลัมน์ครบทุกส่วนแล้ว เขียนกราฟ  
การชะล้างซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแร่ไอรีท แต่ละตัวที่ออก-



รูปที่ 4.10

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับกับน้ำหนักของแร่เจอร์เมเนียม Sm Nd



จากคอลัมน์ กับปริมาตรของสารละลายชะล้างที่ออกจากคอลัมน์ รูปที่ 4.11 เป็นตัวอย่างแสดงกราฟการชะล้างแอร์ไเออร์ทออกไซด์ผสม จำนวน 1 กรัม โดยใช้สารละลายชะล้าง EDTA pH 8.2 และ pH 8.6

#### 4.6.4 การเตรียมและการหาความบริสุทธิ์ของแอร์ไเออร์ทออกไซด์

##### 4.6.4.1 การเตรียมแอร์ไเออร์ทออกไซด์

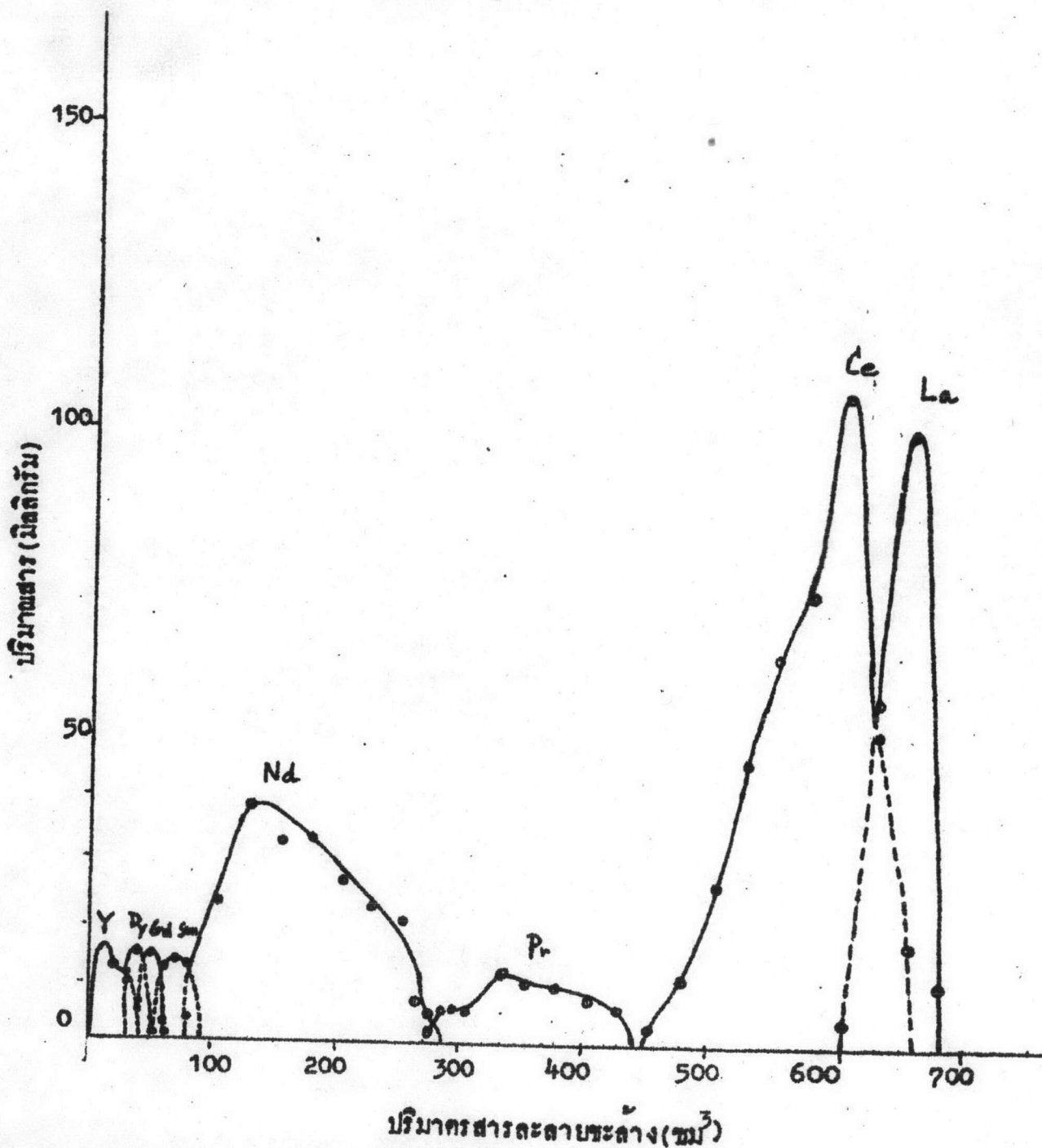
รวมส่วน (fraction) ที่ประกอบด้วยแอร์ไเออร์ทชนิดเดียวกันเข้าด้วยกัน เพื่อทำการตกตะกอนแอร์ไเออร์ทออกไซด์ และเก็บส่วนที่มีแอร์ไเออร์ทชนิดผสมกันไว้สำหรับแยกใหม่ อุณหภูมิของสารละลายแอร์ไเออร์ทที่อุณหภูมิ 80° ซ. ค่อย ๆ เติมสารละลาย 10 % ทิ้งออกซาลิคที่ร้อนประมาณ 80° ซ. ลงไปพร้อมทั้งคน เมื่อสังเกตเห็นว่าไม่มีตะกอนแอร์ไเออร์ทออกซาลิคเกิดขึ้นอีก จึงหยุด กรองเอาตะกอนแอร์ไเออร์ทออกซาลิค ขณะสารละลายยังร้อน ๆ แล้วเผาตะกอนแอร์ไเออร์ทออกซาลิคในเตาอบ ประมาณ 800° ซ. เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง ในการเผาแอร์ไเออร์ทออกซาลิคนั้น ให้เริ่มเผาโดยค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิ ตั้งแต่อุณหภูมิห้อง จนกระทั่ง 800° ซ. จึงเริ่มจับเวลา 2-3 ชั่วโมง การเผาโดยวิธีนี้ แอร์ไเออร์ทออกไซด์ที่ได้จะมีขนาดอนุภาค (particle size) เป็นผงละเอียด ขนาด 4-10 ไมครอน ในขณะที่การเผาตะกอนแอร์ไเออร์ทออกซาลิค โดยอุณหภูมิเริ่มต้น 400° ซ. (แทนที่จะเริ่มที่อุณหภูมิห้อง) นั้น พบว่า ขนาดอนุภาคของแอร์ไเออร์ทออกไซด์ จะมีขนาดใหญ่ประมาณ 20-40 ไมครอน จากการเปรียบเทียบแอร์ไเออร์ทออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดนี้ โดยสังเกตสีและขนาดของอนุภาค จะเห็นความแตกต่างอย่างชัดเจน

##### 4.6.4.2 การหาความบริสุทธิ์ของแอร์ไเออร์ทออกไซด์

ตรวจสอบความบริสุทธิ์ของแอร์ไเออร์ทออกไซด์ โดยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์ แบบเดียวกับที่ใช้หาความบริสุทธิ์ของสารละลายแอร์ไเออร์ท การปรับเครื่องมือ และการจัดตั้งเครื่องมือก็เช่นเดียวกัน

รูปที่ 4.11

ตัวอย่างกราฟการชะล้างของแร่เฮิร์ตขนาด 1 กรัม โดยใช้สารละลายชะล้าง 0.015 M. EDTA pH8.2-8.6



สำหรับการทดลองหาขีดความสามารถของวิธีเรืองรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องมือที่มีอยู่ ในการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของแร้วีเออร์ทออกไซด์นั้น ได้ผสมแร้วีเออร์ทออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ๆ (spec pure) ของ  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{CeO}_2$  ให้มีอัตราส่วนต่าง ๆ ดังนี้ 99:1; 99.5:0.5 และ 99.9:0.1 แต่ละอัตราส่วนนั้นผสมให้เข้ากัน โดยบดในภาชนะที่สะอาด จนเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วถ่ายใส่ถ้วยสำหรับวัดรังสี ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 ซม. และวัดสเปกตรัมการเรืองรังสีเอกซ์ ค่าความอัตรากาการนับที่ผิดปกติของธาตุแต่ละคู่ เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากาการนับกับปริมาณสาร ทำการทดลองแบบเดียวกันนี้กับสารละลายมาตรฐานของแร้วีเออร์ทผสมในอัตราส่วนดังกล่าว

#### 4.7 การเตรียมทองแดง และ EDTA จากสารละลายน้ำทิ้ง (Recovery of Copper and EDTA from Waste solution)<sup>6</sup>

ในการแยกแร้วีเออร์ทด้วยวิธี Ion-exchange chromatography โดยใช้เรซินที่มี  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นฐาน และ EDTA เป็นสารละลายชะล้างนั้น ทองแดงซัลเฟต และ EDTA จำนวนมาก ซึ่งสุดท้ายสารทั้งสอง จะอยู่ในส่วนของน้ำทิ้ง (Waste solution) เสียส่วนมาก ดังนั้น การเตรียมสารเคมีทั้งสองนี้จากน้ำทิ้ง เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ จึงเป็นการประหยัด และช่วยลดต้นทุนในการผลิต สำหรับการแยกแร้วีเออร์ทที่ทำกันเป็นอุตสาหกรรม

สารละลายน้ำทิ้ง  $\text{Cu} \cdot \text{EDTA}$  ที่ออกมาจากคอลัมน์ มีทองแดงอยู่ประมาณ 20 % ที่อยู่ในรูป  $\text{Cu}^{2+}$  คือไม่ได้ทำปฏิกิริยากับ EDTA เป็นสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Cu} \cdot \text{EDTA}$  ดังนั้น อาจแยก  $\text{Cu}^{2+}$  (excess) นี้ เพื่อนำกลับมาใช้อีก โดยผ่านสารละลายนี้ลงในคอลัมน์ที่บรรจุเรซินที่มี  $\text{NH}_4^+$  หรือ  $\text{H}^+$  เป็นฐาน (base)

<sup>6</sup> T.R. Bhat, T.V.Rao, G.M. Phatak Recovery of Copper and EDTA from Waste Solution by Y.W. Gokhale and T.R.Bhat Pilot Plant Studies on The Separation of Rare Earths by Ion Exchange. Atomic Energy Establishment Trombay Bombay, India 1964. p.p. 35



การแยกทองแดงและ EDTA ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อน จากสารละลายโดยวิธีให้ทำปฏิกิริยากับกรดหรือด่างนั้นค่อนข้างจะลำบาก กล่าวคือ การตกตะกอนทองแดงไฮดรอกไซด์เกิดได้ไม่สมบูรณ์ ถึงแม้จะต้มกับโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลานาน เว้นเสียแต่จะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์จำนวนมาก อาจจะตกตะกอนทองแดงจากสารละลาย EDTA ให้สมบูรณ์ โดยใช้ปูนขาว (lime) หรือเกลือคัลเซียมมางานีส ในสถานะสารละลายที่เป็นด่างเล็กน้อย ในกรณีนี้ EDTA จะทำปฏิกิริยากับคัลเซียมเป็นสารประกอบเชิงซ้อน Ca-EDTA ซึ่งมี stability ค่อนข้างต่ำ ทำให้สามารถแยก EDTA ออกได้ โดยกรดภายหลัง ได้ทำการทดลองแยกทองแดง และ EDTA จากสารละลายนำทิ้งด้วยวิธีเติมกรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟูริก โดยใช้กรดปริมาณต่าง ๆ กันพร้อมกับเขย่า พบว่า วิธีการที่เติมกรดซัลฟูริกไม่ไฉน ส่วนวิธีการเติมกรดไฮโดรคลอริกนั้นจะต้องใช้กรด เป็นจำนวนมาก และใช้เวลาการเขย่าเป็นเวลานาน EDTA จึงตกตะกอน

#### 4.7.1 วิธีการแยกทองแดง และ EDTA จากสารละลายนำทิ้งด้วยปูนขาว

อุ่นน้ำทิ้ง (waste) ที่มีสารประกอบเชิงซ้อน Cu-EDTA ให้ร้อนประมาณ 80°ซ. เติมน้ำปูนขาว (จากทองตลาด) ที่บดละเอียด และอบแห้ง หนัก 3 กรัม ผสมกับน้ำพอลิเมอร์ ๆ ลงในสารละลายพร้อมทั้งคนให้สม่ำเสมอ ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กนานประมาณ 1-2 ชั่วโมง กรองเอาตะกอน (สีน้ำตาลดำ) ทองแดงไฮดรอกไซด์ และปูนขาวที่เหลือจากปฏิกิริยาออกกรอง ขณะที่สารละลายร้อน ๆ 2-3 ครั้ง จนกระทั่งสารละลายที่ได้ใส ทำสารละลายให้เป็นกรดที่ pH ประมาณ 1.8 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลฟูริก กวนสารละลายสม่ำเสมอ ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก ประมาณ 3-4 ชั่วโมง EDTA จะตกตะกอน กรองตะกอน EDTA และล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน 2-3 ครั้งเพื่อขจัดคัลเซียมคลอไรด์ บางส่วนที่ติดมากับตะกอน EDTA ให้หมดไป อาจตรวจดูด้วย การนำน้ำล้างครั้งสุดท้ายมาทำให้เป็นด่าง ถ้าไม่มีตะกอนขาวเกิดขึ้น แสดงว่าไม่มีคัลเซียมคลอไรด์

หลงเหลืออยู่ อบรมตะกอน EDTA ให้แห้งที่  $80^{\circ}$ - $100^{\circ}$  ซ. และหาจุดหลอมเหลว เพื่อตรวจดูความบริสุทธิ์ต่อไป

ส่วนตะกอนน้ำตาลค่าของทองแดงไฮดรอกไซด์นั้น นำมาละลายใน 3M. กรดซัลฟูริกประมาณ 30 ซม.<sup>3</sup> กรองเอาสิ่งเจือปนออก ส่วนสารละลายสีฟ้าของทองแดงซัลเฟต และคัลเซียมซัลเฟตที่เจือปนมาเล็กน้อย นำมาทำการตกผลึกคัลเซียมซัลเฟต ซึ่งจะตกผลึกก่อน กรองแยกคัลเซียมซัลเฟตออกมา ส่วนสารละลายทองแดงซัลเฟต ปล่อยให้แห้งไว้ ให้สารละลายค่อย ๆ อิ่มตัวตกผลึกทองแดงซัลเฟต กรองและทำการตกผลึกใหม่ เพื่อให้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้น อบรมผลึกให้แห้งในโถอบ (desiccator) ซึ่งน้ำหนัก เพื่อคำนวณ recovery yield ทองแดงซัลเฟต และ EDTA ที่แยกมาได้บริสุทธิ์ สามารถนำกลับมาใช้ ในกรรมวิธีการแยกแอร์เอิร์ทได้อีก

#### 4.8 การเตรียม EDTA จากสารละลาย Rare earth-EDTA (Recovery of EDTA from Rare earth-EDTA solution)?

หลังจากตกตะกอนแอร์เอิร์ทออกซาเลท และกรองจนระเหือดแล้ว คน-สารละลายซึ่งมี pH 1.5-1.8 ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก 1-2 ชั่วโมง ขณะที่สารละลายเริ่มเย็น EDTA จะตกตะกอน กรองตะกอน EDTA แล้วอบรมตะกอนให้แห้ง พร้อมทั้งหาจุดหลอมเหลว เพื่อหาความบริสุทธิ์ เปรียบเทียบกับจุดหลอมเหลวของ EDTA ที่บริสุทธิ์