

การสกัดแลนทาไนด์จากแร่
Lanthanide Extraction from Ores



โดย

นายอำนาจ สุขเปีย

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

เรื่อง การสกัดแลนทาไนด์จากแร่

โดย นายอำนาจ สุขเปีย

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

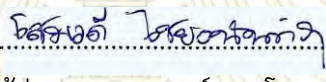
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

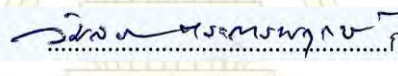
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

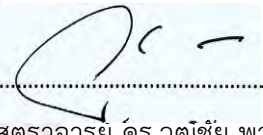

.....ประธานกรรมการ
(อาจารย์ ดร. พุทธรักษา วรานุศากุล)


.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เสาวรักษ์ เพ็องสวัสดิ์)


.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. โสมวดี ไชยอนันต์สุจิริต)


.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตระการพุกษ์)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 22 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2558

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

Title Lanthanide Extraction
Student names Mister Amnart Sukpiala ID 5433158823
Advisor Assistant Professor Dr. Saowarux Fuangsawadi
Assistant Professor Dr. Soamwchadee Chaianansucharit
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year
2014

Abstract

This work interested in extracting lanthanides from rare earth phosphate minerals called monazite by focusing on ore digestion and liquid-liquid extraction using di-(ethylhexyl)-phosphoric acid (HDEHP) as extractant. In order to eliminate insoluble phosphates, base-digestion of monazite at 90 °C was performed by studying the effect of NaOH concentration and time. The best digestion was obtained with 70% w/v NaOH for 4 hours. Mineral acid digestion at 80 °C was then carried out in order to dissolve lanthanides into soluble ions. The studied effects of digestion time, acid concentration and acid type showed that the best conditions were attained with 12.1 M (37% v/v) HCl for 2 hours. The results from the study of effects of pH, ligand concentration, contact time, and Na⁺ concentration in liquid-liquid extraction showed that the optimal condition for HDEHP to extraction lanthanide ions from aqueous to dichloromethane was achieved using 24 mM HDEHP to extract lanthanide solutions at pH 5 in the presence of 0.01 M Na⁺ for 5 minutes (66.7 %E). Finally liquid-liquid extraction of real monazite sample solutions collected after nitric acid digestion using ICP-OES quantitative analysis showed percentage extraction of La³⁺ and Nd³⁺ to be 21.7% and 17.7%, respectively.

Keywords: lanthanide, digestion, liquid - liquid extraction, di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. โสมวดี ไชยอนันต์สุจิริต อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการร่วม ที่กรุณาให้คำแนะนำในการทำวิจัย ตลอดจนความช่วยเหลือและเอื้อเฟื้อห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งเครื่องมือและสารเคมีในการทำวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ คุณเกรียงศักดิ์ หล่อวัฒนตระกูล บริษัท สิ้นแร่สาคร จำกัด ที่เอื้อเฟื้อตัวอย่างแร่โมนาไซต์ พร้อมทั้งความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของแร่โมนาไซต์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

ขอขอบพระคุณ บริษัท ซายน์สเปค จำกัด ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือ ICP-OES ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น iCAP 6500 ICP-OES สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างโลหะในสารละลายตัวอย่างกรดที่ได้จากการทดลอง

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วัลภา เอื้องไมตรีภิมย์ อาจารย์ผู้ประสานงานในรายวิชา Senior Project รหัสรายวิชา 2302499 ที่คอยดูแลและให้คำปรึกษาในรายวิชานี้

โครงการนี้ได้รับการเงินสนับสนุนจากโครงการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปีการศึกษา 2557 คณะผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดาของผู้วิจัย รวมทั้งเพื่อนๆ ที่คอยให้กำลังใจ และความช่วยเหลือจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะผู้วิจัย

นายอำนาจ

สุขเปี้ย

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปประกอบ	ฌ
สารบัญตารางประกอบ	ญ
สารบัญภาคผนวก	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฐ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมา	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 ลักษณะทั่วไปของแร่ต้นกำเนิดที่ใช้ในการศึกษาการสกัด	4
1.4 ลิแกนด์ที่เลือกนำมาใช้สำหรับสกัดธาตุกลุ่มแลนทาไนด์	5
1.5 เทคนิคที่ใช้ในการทดลอง	6
1.5.1 การย่อยสลายแร่ด้วยสารละลาย กรด-เบส	6
1.5.2 การไทเทรตสารประกอบเชิงซ้อน (complexometric titration)	7
1.5.3 การสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE)	9
1.6 วัตถุประสงค์ของโครงการ	10
1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	10
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	11
2.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	11
2.1.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	11
2.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	12
2.2 สารเคมี	12
2.2.1 ตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง	12
2.2.2 สารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการย่อยแร่	12
2.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว	12

2.3	ขั้นตอนการทดลอง	13
2.3.1	ขั้นตอนการสลายย่อยแร่ต้นกำเนิด	13
2.3.1.1	การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	13
2.3.1.2	การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรด	13
2.3.1.3	การประเมินปริมาณของสารประกอบในแร่ด้วยเทคนิค XRF	14
2.3.2	การค้นหาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการสกัด แลนทาไนด์ออกจากสารละลาย	14
2.3.2.1	การเตรียมสารละลายมาตรฐานโลหะแลนทาไนด์ และสารละลายที่เกี่ยวข้อง	14
2.3.2.2	การศึกษาพีเอชที่มีผลต่อการสกัด	16
2.3.2.3	การศึกษาปริมาณลิแกนด์ที่มีผลต่อการสกัด	16
2.3.2.4	การศึกษาเวลาสัมผัสของทั้งสองเฟสที่มีผลต่อการสกัด	17
2.3.2.5	การศึกษาปริมาณโซเดียมไอออนที่มีผลต่อการสกัด	17
2.3.2.6	การสกัดแลนทาไนด์ที่มีไอออนมากกว่าหนึ่งชนิดผสม	17
2.3.2.7	การสกัดแลนทาไนด์จากตัวอย่างจริง	17
2.3.2.8	การวิเคราะห์ด้วยวิธี ICP-OES เพื่อวิเคราะห์เชิงปริมาณ	18
บทที่ 3	ผลการทดลอง และวิจารณ์การทดลอง	19
3.1	การย่อยสลายแร่โมนาไซต์	19
3.1.1	การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยเบส	20
3.1.1.1	การศึกษาเวลาที่ใช้อย่างไรโมนาไซต์	20
3.1.1.2	การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	21
3.1.2	การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรด	22
3.1.2.1	ผลของเวลาที่ใช้อย่างไรโมนาไซต์	22
3.1.2.2	ความเข้มข้นของกรดที่มีต่อประสิทธิภาพในการย่อย โมนาไซต์	24
3.1.2.3	ชนิดของกรดกับประสิทธิภาพในการย่อยแร่โมนาไซต์	23
3.1.3	การประเมินปริมาณของสารประกอบในแร่ด้วยเทคนิค XRF	24
3.2	การค้นหาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแลนทาไนด์ออกจากสารละลาย	26
3.2.1	ผลของ pH ที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการสกัด	29
3.2.2	ผลของความเข้มข้นของลิแกนด์ที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพ ของการสกัด	31
3.2.3	ผลของเวลาที่ใช้ในการสกัด	33

3.2.4 ปริมาณของโซเดียมไอออนที่มีผลต่อการสกัดแยก แลนทาไนด์จากสารละลาย	34
3.2.5 การสกัดโลหะผสม	33
3.3 การสกัดโลหะแลนทาไนด์จากตัวอย่างจริง	34
3.3.1 การวัดปริมาณโลหะแลนทาไนด์ตัวอย่าง โดยใช้วิธีการไทเทรต	34
3.3.2 การตรวจวัดปริมาณโลหะแลนทาไนด์โดยใช้ เทคนิค ICP-OES	35
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	38
เอกสารอ้างอิง	40
ภาคผนวก ก	42
ภาคผนวก ข	56
ภาคผนวก ค	58
ประวัติผู้วิจัย	59



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปประกอบ

รูปที่		หน้า
1	รูปร่างของแรมโมนาไซด์	4
2	โครงสร้างของ di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP)	5
3	กระบวนการย่อยแรมโมนาไซด์โดยใช้กรดและเบสเข้มข้น	6
4	โครงสร้างของ ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)	7
5	ลักษณะการสกัดแยกโลหะโดยใช้ลิแกนด์เกิดสารประกอบเชิงซ้อน	9
6	ความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการย่อยแรมและ % Loss ที่ 100 °C [NaOH] = 40% w/v	20
7	ความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และ % Loss เมื่อทำการย่อยที่ 100 °C นาน 4 hr	21
8	ความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการย่อยแรมและ % Loss ที่ 80 °C [HCl] 9.0 M	22
9	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการย่อยแรม และ % Loss ที่ 80 °C เวลา 2 ชั่วโมง	23
10	% Loss เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นและกรดไนตริกเข้มข้น ในการย่อยแรมที่ 80 °C นาน 2 ชั่วโมง	24
11	ความสัมพันธ์ของ %E กับ pH ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว ([M] = 0.001 M, [HDEHP] = 0.012 M, pH 1-5, [NaNO ₃] 0.01 M, t= 1 hr)	27
12	ความสัมพันธ์ระหว่าง %E กับ [HDEHP] ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว ([M] = 0.001 M, [HDEHP] 3-24 M, pH 5, [NaNO ₃] 0.01 M, t= 1 hr)	29
13	โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน [Ce(HDEHP) ₃ (DEHP) ₃]	30
14	ความสัมพันธ์ระหว่าง %E กับเวลาที่ใช้ในการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว ([M] = 0.001 M, [HDEHP] 0.024 M, pH 5, [NaNO ₃] 0.01 M, t= 5-60 min)	31
15	ความสัมพันธ์ระหว่าง %E กับ [NaNO ₃] ในการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว ([M] = 0.001 M, [HDEHP] 0.024 M, pH 5, [NaNO ₃] 0.01-1 M, t= 5 min)	32
16	ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณ (counts) กับความเข้มข้นของโลหะไอออน (10 – 500 ppm) ของสารละลาย La(NO ₃) ₃ และ Nd(NO ₃) ₃ จากการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค ICP-OES 17.กราฟมาตรฐานแสดงช่วงแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง ระหว่าง ความเข้มข้นของสารละลายโลหะแลนทาไนด์ (ในหน่วย ppm) เปรียบเทียบกับสัญญาณที่วัดได้จากเครื่อง ICP-OES	36
17	แสดงช่วงกราฟที่เป็นเส้นตรง (linear range) ของสารละลายมาตรฐาน La(NO ₃) ₃ และ Nd(NO ₃) ₃	36

สารบัญตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
1	สภาวะของการทดลองเปรียบเทียบระหว่างงานชิ้นนี้และวิจัยอ้างอิง	19
2	ปริมาณของธาตุต่างๆ (% w/w) ในแร่และของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยเบสและกรด เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF	25
3	ปริมาณของซีเรียม แลนทานัม และนีโอโดเมียมในสารละลายหลังการย่อยด้วยเบส 70 % w/v ที่ 100 °C 4 ชั่วโมง ตามด้วยการย่อยด้วยกรดเข้มข้นที่ 80 °C 2 ชั่วโมง	26
4	ปริมาณสารที่เติมลงในสารละลายมาตรฐานแลนทาไนด์ 1.0×10^{-3} M พร้อมทั้งปริมาณของธาตุแลนทาไนด์ที่สกัดออกมาได้ โดยแสดงเป็นอัตราส่วนการสกัด (%E)	27
5	extraction percentage (%E) ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลวเมื่อใช้ ความเข้มข้นของ HDEHP ต่างๆ กัน ([M] = 0.001 M, pH 5, [NaNO ₃] 0.01 M, t = 1 hr)	29
6	extraction percentage (%E) ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว เมื่อใช้เวลาในการเขย่าต่างๆ กัน ([M] = 0.001 M, [HDEHP] 0.024 M, pH 5, [NaNO ₃] 0.01 M)	30
7	extraction percentage (%E) ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว ที่ความเข้มข้นของ Na ⁺ ต่างๆ ([M] = 0.001 M, [HDEHP] 0.024 M, pH 5, t 5 min)	32
8	ภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว เมื่อสกัดสารละลายโลหะผสมของ La และ ด้วย HDEHP	33
9	แสดงปริมาณของโลหะที่สกัดออกมาได้ เมื่อใช้สภาวะการทดลองเป็น [HNO ₃] = 1.0×10^{-5} , [HDEHP] = 0.012 M, [NaNO ₃] = 0.01 M, T = 25 °C	34
10	ความเข้มข้นของแลนทาไนด์หลักจากการไทเทรตกับ EDTA Titration เทียบกับค่าที่คำนวณจากข้อมูลของเทคนิค XRF	35
11	ความเข้มข้นของ La ³⁺ และ Nd ³⁺ ในสารละลายชิ้นน้ำ ก่อนและหลังการสกัด ด้วยวัฏภาคของเหลว	37
12	ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการย่อยแร่โมนาไซต์โดยใช้กรดและเบส	38
13	ภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว	39

สารบัญภาคผนวก

ตารางที่	หน้า	
ก-1	ผลของเวลาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การย่อย เมื่อย่อยด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 40% w/v	43
ก-2	ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การย่อย เมื่อย่อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	44
ก-3	ผลของเวลาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การย่อย เมื่อย่อยด้วยสารละลาย กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 9.0 โมลาร์	45
ก-4	ผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การย่อย	45
ก-5	ผลเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การย่อยระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริก	46
ก-6	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายมาตรฐาน $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.00100 โมลาร์	46
ก-7	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.00100 โมลาร์	47
ก-8	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบกับ ความเข้มข้น ของลิแกนด์ HDEHP ของสารละลายมาตรฐาน $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.00100 โมลาร์	48
ก-9	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบกับ ความเข้มข้นของลิแกนด์ HDEHP ของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.00100 โมลาร์	49
ก-10	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบเวลาที่ใช้สกัด ของสารละลายมาตรฐาน $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.00100 โมลาร์	50
ก-11	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบเวลาที่ใช้สกัด ของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.00100 โมลาร์	51
ก-12	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบกับ ความเข้มข้นของโซเดียมไอออนในสารละลายมาตรฐาน $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ และ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้นชนิดละ 0.00100 โมลาร์	52
ก-13	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) ของสารละลาย โลหะผสมระหว่าง $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ และ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้นชนิดละ 0.00100 โมลาร์	53
ก-14	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) โลหะแลนทาไนด์ จากตัวอย่างจริง โดยใช้วิธี complexometric titration	54

ก-15	ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) ของโลหะ La และ Nd โดยตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES	55
ก-16	สมการสำหรับคำนวณความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ และ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	55
ข-1	ปริมาณสารละลายกรดไนตริกที่ใช้ในการทดลอง	56
ข-2	ปริมาณของลิแกนด์ที่ใช้ในการทดลอง	56
ข-3	ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ต้องเติมลงในขวดวัดปริมาตร 20 มิลลิลิตร สำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES	57
ค	การคำนวณเชิงสถิติ	58



อธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

%	percent
HDEHP	di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid
%E	ประสิทธิภาพในการสกัด
% loss	เปอร์เซ็นต์การย่อยแร่
RE	rare earth oxide + ThO ₂
ppm	part per million
mM	มิลลิโมลาร์
M	โมลาร์
pH	ค่าพีเอช
Mean	ค่าเฉลี่ย
SD	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
mL	มิลลิลิตร
g	กรัม
°C	องศาเซลเซียส
R ²	correlation coefficient of determination
ICP-OES	inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy
XRF	x-ray fluorescence spectroscopy
KHP	potassium hydrogen phthalate
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid
% w/v	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่อปริมาตร 100 มิลลิลิตร
% v/v	เปอร์เซ็นต์ปริมาตรต่อปริมาตร 100 มิลลิลิตร
% w/w	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่อน้ำหนัก 100 กรัม
LLE	liquid-liquid extraction
ND	not determined

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

แลนทาไนด์ (lanthanide) เป็นโลหะกลุ่มหนึ่งในตารางธาตุซึ่งมีลักษณะทางกายภาพและเคมีที่แตกต่างจากธาตุกลุ่มอื่นๆ โดยโลหะกลุ่มนี้มีลักษณะการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่ชั้นนอกสุดในระดับออร์บิทัลเอฟ (f-block) ทำให้ธาตุกลุ่มนี้มีสมบัติทางเคมีที่แตกต่างจากกลุ่มอื่นๆ ธาตุกลุ่มนี้ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1787 โดย Karl Alex Arrhenius หลังจากนั้นได้มีการศึกษาธาตุกลุ่มแลนทาไนด์นี้จึงเกิดขึ้นอย่างกว้างขวาง เช่น ความพยายามในการแยกธาตุบริสุทธิ์ออกจากสารประกอบต่างๆ ที่พบในธรรมชาติ การศึกษาสมบัติทางด้านกายภาพและเคมีของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ เป็นต้น โดยพบว่าธาตุกลุ่มแลนทาไนด์นี้มีความแตกต่างจากธาตุกลุ่มอื่นๆ กล่าวคือ ขนาดอะตอมของทุกธาตุในกลุ่มนี้มีขนาดใกล้เคียงกันมาก ซึ่งเป็นผลมาจากการหดตัวของแลนทาไนด์ (lanthanide contraction) และมีความเป็นแม่เหล็กที่สูงเมื่อเทียบกับธาตุในกลุ่มอื่นๆ เป็นต้น ธาตุกลุ่มแลนทาไนด์นี้มีอยู่ทั้งหมด 14 ตัว ได้แก่ แลนทานัม (Lanthanum, La) ซีเรียม (Cerium, Ce) พร้าซีโอดีเมียม (Praseodymium, Pr) นีโอโอดีเมียม (Neodymium, Nd) โพรมิเธียม (Promethium, Pm) ซามาเรียม (Samarium, Sm) ยูโรเปียม (Europium, Eu) แกโดลิเนียม (Gadolinium, Gd) เทอร์เบียม (Terbium, Tb) ดิสโพรเซียม (Dysprosium, Dy) โฮล์เมียม (Holmium, Ho) เออร์เบียม (Erbium, Er) ทูลเลียม (Thulium, Tm) อิตเตอร์เบียม (Terbium, Yb) และ ลูเทอเรียม (Lutetium, Lu) [1]

โลหะกลุ่มแลนทาไนด์มีประโยชน์ที่หลากหลาย ทั้งในด้านอุตสาหกรรม เช่น การสร้างเลเซอร์ เส้นใยนำแสง ตัวนำทางไฟฟ้า ตัวเร่งปฏิกิริยา และแม่เหล็ก เป็นต้น หรือในด้านการแพทย์ เช่น เครื่องมือถ่ายภาพเอกซเรย์ หรือเครื่องเอ็มอาร์ไอ เป็นต้น เนื่องจากในยุคปัจจุบัน เทคโนโลยีมีความก้าวหน้ามากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณความต้องการใช้ธาตุกลุ่มแลนทาไนด์นี้สูงขึ้นตามไปด้วย

การเสาะหาแหล่งแร่แลนทาไนด์และการสกัดเพื่อนำแร่กลุ่มนี้ออกมาใช้เพื่อให้ตอบสนองทันต่อความต้องการของตลาดโลกจึงเป็นเรื่องสำคัญและมีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยปกติแล้วแร่กลุ่มนี้พบได้ในสินแร่พวก โมนาไซต์ (monazite) บาสต์เนไซต์ (bastnaesite) ซีไรต์ (cerite) ยูซีนิต (eucenite) ซีโนไทม์ (xenotime) และ กาโดลิไนต์ (gadolinite) [2]

เมื่อธาตุกลุ่มนี้ฝังตัวอยู่ในแหล่งแร่ที่เป็นของแข็ง จึงจำเป็นต้องต้องย่อยแร่เหล่านี้เพื่อให้ธาตุกลุ่มแลนทาไนด์นั้นอยู่ในรูปของสารละลายเสียก่อนเพื่อให้การแยกแร่กลุ่มแลนทาไนด์ทำได้สะดวกขึ้น การย่อยแร่เหล่านี้มีวิธีที่แตกต่างกันไปตามแต่ชนิดของแร่ต้นกำเนิด ซึ่งในที่สุดจะได้ธาตุกลุ่มแลนทาไนด์อยู่ในรูปสารละลายหรือของเหลว เมื่อได้สารละลายของโลหะกลุ่มแลนทาไนด์แล้ว สารละลายเหล่านี้จะเข้าสู่กระบวนการแยกธาตุแลนทาไนด์ออกจากกัน ซึ่งโดยปกติจะใช้วิธีการตกผลึกแยกลำดับส่วน การตกตะกอนแยกลำดับส่วนด้วยเบส การแลกเปลี่ยนไอออน หรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย เป็นต้น

ปัจจุบันนี้วิธีการแยกธาตุแลนทาไนด์ออกจากแร่ต้นกำเนิดนิยมใช้การแยกด้วยการสกัดจากตัวทำละลาย เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการแยกธาตุกลุ่มนี้สูง และไม่ซับซ้อน นอกจากนี้การสกัดด้วยตัวทำละลายโดยมีลิแกนด์ร่วมยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดอีกด้วย โดยทั่วไปแล้วการสกัดนั้นจะใช้ลิแกนด์ที่มีความสามารถในการจับกับธาตุกลุ่มนี้ได้ดี เพื่อให้สามารถสกัดแยกโลหะนั้นให้ประสิทธิภาพสูงสุด

เนื่องจากความต้องการแลนทาไนด์ในตลาดโลกมีสูงขึ้น และการพัฒนาการแยกแร่เพื่อนำธาตุกลุ่มแลนทาไนด์นั้นยังคงพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นงานวิจัยขั้นนี้จึงเป็นพื้นฐานของการวิจัยเพื่อหาวิธีในการสกัดแร่เพื่อแยกแลนทาไนด์ให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น ซึ่งช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับสินแร่และเพิ่มผลผลิตของแร่ที่ได้จากการสกัด โดยใช้ค่าใช้จ่ายที่น้อยลง

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 1987 Shigeo และ Freiser [3] ได้นำ 1-phenyl-3-methyl-4-(trifluoroacetyl)-5-pyrazolone มาใช้ในการสกัดแยกธาตุ La, Pr, Eu, Ho, และ Yb โดยลิแกนด์ตัวนี้สามารถแยกธาตุเหล่านี้ออกจากสารละลายได้ โดยแสดงในรูปของ $\log K_{ex}$ จากการทดลองชี้ว่าธาตุเหล่านี้มีค่าคงที่การสกัด $\log K_{ex}$ เป็น 2.98, 3.20, 3.00, 2.86 และ 2.74 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้ลิแกนด์ร่วม อาทิ tri-octylphosphine oxide, octylphenyl-(N,N-diisobutylcarbamoylmethyl) phosphine oxide (TOPO), และ methylenebis-(diphenylphosphine oxide) (CMPO) จะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสกัดดีขึ้น ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า synergistic effect

(หมายเหตุ: $K_{ex} = [ML]/([M][L])$ เมื่อสมการทั่วไปของการสกัดคือ $M + L \longrightarrow [ML]$)

ในปี ค.ศ. 1965 Sekine [4] ได้นำ oxalate มาใช้ในการสกัดแยกธาตุ La, Eu, Lu, และ Am ออกจากสารละลาย พบว่าเมื่ออยู่ในภาวะที่มีความเป็นกรดน้อยๆ oxalate สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะแลนทาไนด์หรือแอกทิไนด์ได้ นอกจากนี้ยังสามารถสกัดสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นแล้วออกมาได้ โดยมีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวแปรผันตรงกับความเข้มข้นของไอออนออกซาเลต และมีค่าได้สูงสุดถึง 10^5 นอกจากนี้ยังวัดค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ La, Eu, Lu, และ Am ในหน่วย logarithm ออกมาได้สูงสุด 10.27, 11.39, 12.79 และ 11.15 ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2006 Dharni และคณะ [5] ใช้ Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) และ octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) เป็นตัวสกัดแยกธาตุกลุ่มแอกทิไนด์และแลนทาไนด์ออกจากสารละลายที่ปนเปื้อนกับมันตรังสี โดยทดลองในสารละลายกรดไนตริก พบว่าการสกัดเอาไอออนของ Eu(III) และ Ce(III) จากสารละลายกรดไนตริกสามารถให้ค่าการกระจายตัว (distribution ratio) สูงถึง 48.83 และ 45.47 ตามลำดับ ค่าการกระจายตัวนี้จะลดลงเมื่อสารละลายมี U(VI) ปรากฏอยู่ในสารละลายด้วย จากผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า pH มีผลต่อการสกัดเอาโลหะออกจากสารละลายอย่างมาก

ในปี ค.ศ. 1986 Ensor และคณะ [6] ได้ใช้ crown ether แบบ 4-tert-butylcyclohexyl-15-crown-5 ร่วมกับ didodescyl-naphthalenesulfonic acid ซึ่งใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย พบว่า

สามารถแยกแลนทาไนด์ออกมาได้ โดยพบว่าค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ($\log K_{ex}$) ของ Ce, Pm, Eu และ Tm เป็น 2.69, 2.78, 2.80 และ 2.65 ตามลำดับ จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าลิแกนด์และโลหะสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและเกิดการสกัดแยกเอาโลหะเข้ามาอยู่ในชั้นโทลูอินได้ การศึกษาเพิ่มเติมบ่งชี้ว่า ขนาดไอออนของโลหะมีผลอย่างมากกับความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง crown ether และโลหะแลนทาไนด์



1.3 ลักษณะทั่วไปของแร่ต้นกำเนิดที่ถูกใช้ในการศึกษาการสกัด

โมนาไซต์ (Monazite)



รูปที่ 1 รูปร่างของแร่โมนาไซต์

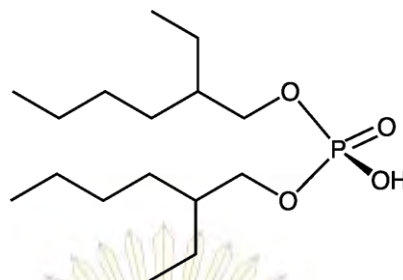
ลักษณะทางกายภาพ

ประเภทหิน:	ฟอสเฟต
ส่วนประกอบ:	(Ce, La, Nd, Th)(PO ₄ , SiO ₄)
สี:	เหลือง น้ำตาลแดง เขียว
ระดับความแข็ง:	5 - 5.5
ความถ่วงจำเพาะ:	4.6 - 5.3 ขึ้นอยู่กับชนิดของแลนทาไนด์ที่ปรากฏและปริมาณแร่ที่มีอยู่
ชนิดโครงสร้างผลึก:	มอนอคลินิก (monoclinic)

โมนาไซต์เป็นแร่ที่พบได้โดยทั่วไปในลักษณะของก้อนแร่สีน้ำตาลแดง มีส่วนประกอบหลักเป็นเกลือฟอสเฟตของแลนทานัม ซีเรียม นีโอดิเมียม และทอเรียม ซึ่งเกิดจากหินที่มาจากการเย็นตัวของลาวา (igneous rocks) หรือหินที่เกิดจากการได้รับการเปลี่ยนแปลงด้านความร้อนและความดัน (metamorphic Rocks) จำพวกแกรนิต (granite) เพกมาไทต์ (pegmatite) ชิสต์ (schist) และนีส (gneiss) ในรูปของเม็ดแร่เล็กๆ ทำให้เม็ดแร่เหล่านี้ทนทานต่อการกัดกร่อนซึ่งช่วยให้เกิดการสะสมแร่เป็นจำนวนมาก ในหินตะกอน (sedimentary rocks) ซึ่งต่อมาได้กลายเป็นแหล่งกักเก็บแร่ที่สำคัญของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ [7]

1.4 ลิแกนด์ที่เลือกนำมาใช้สำหรับสกัดธาตุกลุ่มแลนทาไนด์

Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP)



รูปที่ 2 โครงสร้างโมเลกุลของ Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP)

สมบัติทางกายภาพ

สูตรโครงสร้าง: $C_{16}H_{35}O_4P$

มวลโมเลกุล: 322.4205 กรัมต่อโมล

จุดหลอมเหลว: -60 องศาเซลเซียส

จุดเดือด: 48 องศาเซลเซียส

ความหนาแน่น: 0.965 กรัมต่อมิลลิลิตร ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

ดรรชนีหักเห: 1.443

การละลายน้ำ: ไม่ละลาย

กรดได-(เอทิลเฮกซิล)-ฟอสฟอริก (HDEHP) เป็นลิแกนด์ในตระกูลฟอสเฟต [8] ที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้สกัดแยกธาตุแลนทาไนด์ออกจากแร่เนื่องจากความจำเพาะในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ได้มากกว่าธาตุกลุ่มแอกทีไนด์เนื่องจากขนาดอะตอมของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์นั้นมีขนาดเล็กกว่าธาตุกลุ่มแอกทีไนด์ และแลนทาไนด์(III) ไอออนเป็น hard lewis acid กว่าแอกทีไนด์(III) ไอออน ซึ่งลิแกนด์ HDEHP ชนิดนี้จัดเป็น hard lewis base [8,9]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.5 เทคนิคที่ใช้ในการทดลอง

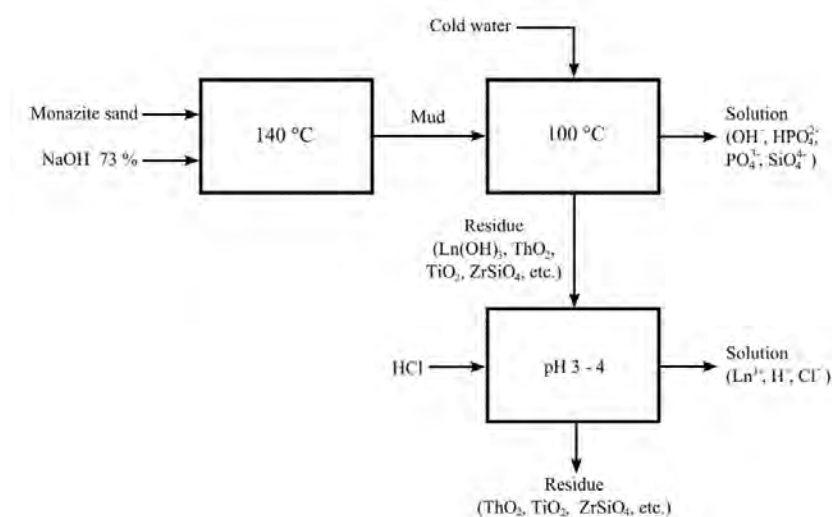
1.5.1 การย่อยสลายแร่ด้วยสารละลาย กรด-เบส

1.5.1.1 การย่อยโมนาไซต์โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น

การย่อยโมนาไซต์โดยใช้กรดซัลฟิวริกจะใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 93% v/v เป็นตัวทำละลาย ใช้ อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส เมื่อย่อยด้วยกรดแล้วจะได้เป็นโคลนสีเทา เมื่อกรองแล้วจะได้สารละลาย แลนทาไนด์ออกมา กระบวนการนี้ประหยัดขั้นตอนการสกัดและมีค่าใช้จ่ายที่ต่ำ แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือการใช้ภาวะการสกัดที่รุนแรง จากการใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นและความร้อนที่สูง ทำให้เกิดอันตรายกับ ผู้ปฏิบัติงานได้ สารละลายที่ได้จากการย่อยด้วยกรดซัลฟิวริกนั้นมีไอออนลบของซัลเฟต (SO_4^{2-}) และได-ไฮโดรเจนฟอสเฟต (H_2PO_4^-) ทำให้เกิดการตกตะกอนแลนทาไนด์เนื่องจากการละลายของเกลือแลนทาไนด์เหล่านี้มีค่าต่ำ ซึ่งต้องผ่านกระบวนการแยกไอออนเหล่านี้ต่อไป นอกจากนี้ยังกระบวนการนี้ต้องใช้น้ำ ในปริมาณที่มากด้วย [1,10]

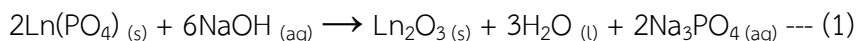
1.5.1.2 การย่อยโมนาไซต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก

แร่โมนาไซต์โดยทั่วไปแล้วมีองค์ประกอบเป็นเกลือฟอสเฟตของ ซีเรียม แลนทานัม นีโอดีเมียม หรือทอเรียม ($\text{Ce, La, Nd, Th})\text{PO}_4$ เป็นส่วนประกอบหลัก การย่อยโมนาไซต์โดยใช้เบสเข้มข้นและตาม ด้วยกรดเข้มข้น [10] อธิบายได้ตามรูปที่ 3

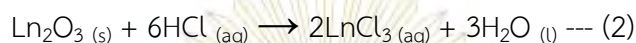


รูปที่ 3 กระบวนการย่อยแร่โมนาไซต์โดยใช้กรดและเบสเข้มข้น

ในขั้นตอนการย่อยด้วยเบสเข้มข้นนั้น เบสจะเข้าทำปฏิกิริยากับเกลือฟอสเฟตของแลนทาไนด์ซึ่ง ไม่ละลายน้ำ ซึ่งทำให้แลนทาไนด์แยกตัวออกมาจากฟอสเฟตไอออน และกลายเป็นออกไซด์ของแลนทาไนด์ตามสมการ (1) ขั้นตอนนี้ใช้อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส



การย่อยนี้จะละลายฟอสเฟตออกมาอยู่ในรูปของเกลือโซเดียมฟอสเฟตซึ่งสามารถละลายในน้ำได้ โดยสารละลายเกลือโซเดียมฟอสเฟตที่ได้จากกระบวนการนี้สามารถนำมาตกผลึกเพื่อนำฟอสเฟตไปใช้ในงานด้านอื่น เช่น การเกษตร เป็นต้น หลังจากนั้นนำส่วนของแข็งที่เหลือจากการย่อยด้วยเบสไปย่อยต่อด้วยกรดเข้มข้น เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) หรือ กรดไนตริก (HNO₃) เพื่อย่อยออกไซด์ของแลนทาไนด์ให้ออกมาอยู่ในรูปของสารละลายดังสมการ (2)



การย่อยในลักษณะนี้จะทำในระบบที่มีอุณหภูมิสูงและกรดและเบสที่ใช้ย่อยแรมีความเข้มข้นสูง วิธีการนี้จึงอาจก่อให้เกิดอันตรายจากความร้อนและกรดและเบสเข้มข้นได้ รวมทั้งวิธีการนี้จะมีค่าใช้จ่ายที่มากขึ้นเนื่องจากขั้นตอนที่มากขึ้น แต่มีข้อดีคือการนำฟอสเฟตมาใช้ประโยชน์ได้ เช่น การทำปุ๋ยฟอสเฟต [11] เป็นต้น ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่การย่อยแร่

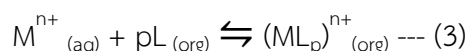
การประเมินเปอร์เซ็นต์ของการย่อย หรือ % Loss จะหาจากผลต่างน้ำหนักก่อนขังและหลังขังเทียบกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนขัง ซึ่งสรุปเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์การย่อย (\% loss)} &= \frac{\text{ผลต่างของน้ำหนักแร่} \times 100\%}{\text{น้ำหนักแร่เริ่มต้น}} \\ &= \frac{g_{\text{ini}} - g_{\text{final}}}{g_{\text{ini}}} \times 100\% \quad \text{--- (4)} \end{aligned}$$

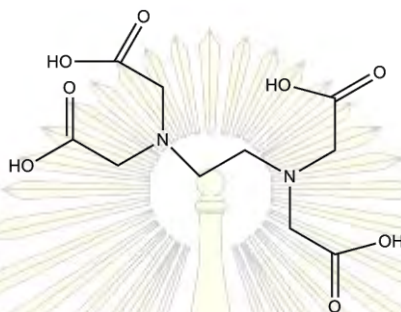
วิธีการนี้จะขจัดฟอสเฟตออกไปจากระบบ ซึ่งลดปัญหาการตกตะกอนฟอสเฟตซ้ำเนื่องจากแลนทาไนด์ไอออนและฟอสเฟตจะจับกันเป็นตะกอน การใช้ภาวะการสกัดที่อ่อนกว่าวิธีการย่อยด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นทำให้ระบบนี้มีความปลอดภัยต่อผู้ปฏิบัติงานมากขึ้น และกระบวนการนี้ใช้สารเคมีในปริมาณที่น้อยกว่าการย่อยด้วยกรด ถึงแม้ว่าค่าใช้จ่ายในกระบวนการย่อยจะมากขึ้นเนื่องจากขั้นตอนการย่อยที่เพิ่มขึ้น [2,13]

1.5.2 การไทเทรตสารประกอบเชิงซ้อน (complexometric titration)

เป็นเทคนิคการตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะในสารละลาย โดยอาศัยหลักของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะและลิแกนด์ที่ใช้เป็นตัวไทเทรนต์ (titrant) ในภาวะสมดุล การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสามารถอธิบายในรูปแบบภาวะสมดุลได้ดังนี้



สำหรับลิแกนด์ที่นิยมใช้ในการจับกับโลหะในการไทเทรตลักษณะนี้ คือ กรดเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซีติก หรือ EDTA เนื่องจาก EDTA มีเอซีติกโปรตอน 4 ตำแหน่ง และอีเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวบนอะตอมไนโตรเจนอีก 2 ตำแหน่ง จัดว่าเป็นลิแกนด์ชนิดโพลีเดนเตต ทำให้ EDTA มีความสามารถในการจับโลหะที่สูงซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์คีเลชัน (chelate effect) ทำให้ค่าคงที่การจับตัวของโลหะและลิแกนด์มีค่าสูงถึง 10^{35} เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ti^{3+} [12] จึงทำให้ EDTA มีความเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของไอออนโลหะในสารละลาย

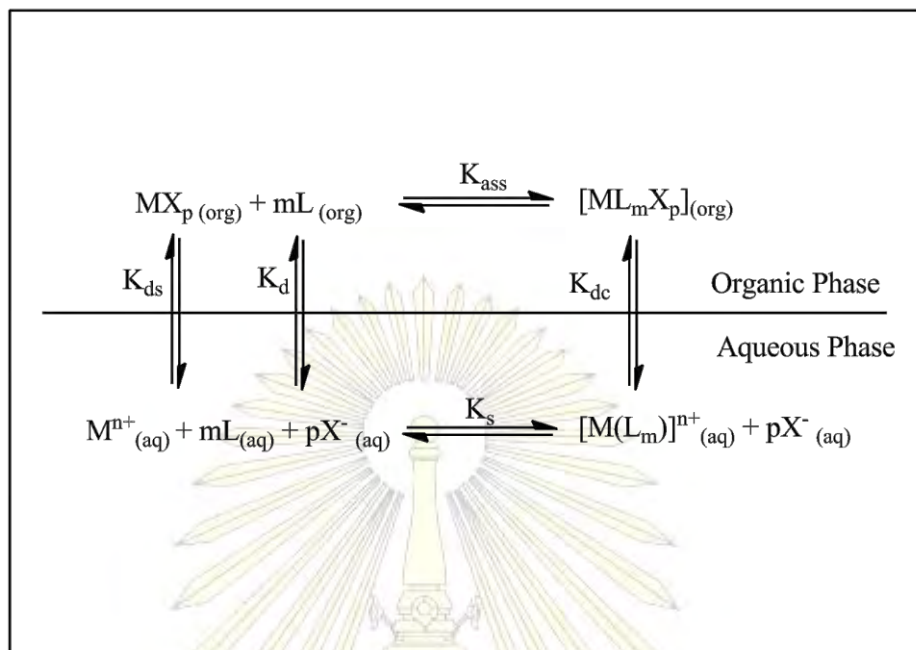


รูปที่ 4 ลักษณะโครงสร้างของ EDTA

เนื่องจาก EDTA มีตำแหน่งที่จับกับโลหะอยู่ 6 ตำแหน่ง และมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนเนื่องจากหมู่อะซีเตต นอกจากนั้นค่า pH จะมีผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง EDTA และโลหะไอออนเป็นอย่างมาก เนื่องจาก EDTA เป็นลิแกนด์ที่ไม่มีสี ทำให้การสังเกตความเปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะทำได้ยาก จึงมีการใช้อินดิเคเตอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงของสีเมื่อจับกับโลหะเพื่อลดปัญหานี้ ซึ่งตัวอินดิเคเตอร์นั้นมีหลากหลายชนิดแตกต่างกันไปตามชนิดโลหะที่ต้องการตรวจวัด และช่วง pH ที่เหมาะสมสำหรับโลหะนั้นๆ อาทิ เช่น เอร์โอโครม แบล็ค ที (EBT) หรือ ไซลีนอล ออเรนจ์ (XO) เป็นต้น

ข้อดีของวิธีการวัดปริมาณโลหะโดยการไทเทรตกับสารประกอบเชิงซ้อนคือ เป็นวิธีที่สังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ง่ายด้วยตาเปล่า มีค่าใช้จ่ายต่ำ สามารถปฏิบัติได้ง่ายโดยไม่จำเป็นต้องมีความเชี่ยวชาญมากนัก แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือ EDTA ไม่มีความจำเพาะเจาะจงกับโลหะชนิดใดชนิดหนึ่ง ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างในกรณีที่มีโลหะหลายชนิดได้ ซึ่งจำเป็นต้องผ่านกระบวนการขจัดไอออนชนิดอื่นๆ ซึ่งมีความยุ่งยากมาก นอกจากนี้ ความผิดพลาดที่มาจาก การสังเกตสีนั้นสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่มีการเปลี่ยนแปลงสีนั้นไม่มีความชัดเจนเพียงพอ และวิธีนี้จะใช้ได้ดีในตัวทำละลายที่เป็นน้ำเท่านั้น

1.5.3 การสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE)



รูปที่ 5 การสกัดแยกโลหะด้วยเทคนิค LLE โดยใช้ลิแกนด์เกิดสารประกอบเชิงซ้อน

การสกัดด้วยของวัฏภาคของเหลว (liquid-liquid extraction) เป็นกระบวนการที่ตัวถูกละลาย เช่น ไอออนของโลหะ ย้ายจากตัวทำละลายชนิดหนึ่งไปสู่ตัวทำละลายอีกชนิดหนึ่ง ทำให้เกิดการกระจายตัวของตัวถูกละลายในตัวทำละลายทั้งสองที่ไม่เท่ากันอันเนื่องมาจากความสามารถในการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลายทั้งสองชนิด การสกัดวิธีนี้ต้องอาศัยความเข้ากันไม่ได้ (immiscible) ของตัวทำละลายทั้งสองชนิด ตัวทำละลายที่บรรจุตัวถูกละลายเรียกว่า ไดลูเอนต์ (diluent) และตัวทำละลายที่ทำหน้าที่แยกตัวถูกละลายออกจากตัวทำละลายอีกชนิดเรียกว่า เอกซ์แทร็กแทนต์ (extractant) กลไกของการสกัดสามารถเกิดผ่านได้หลายๆ กลไก เช่น การเกิดคู่อิออน (ion-pairing) การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแบบคีเลชัน (chelation) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) การละลาย (solvation) เป็นต้น ความสามารถในการสกัดขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ความเป็นขั้วของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย เป็นต้น [13] การสกัดด้วยวิธีนี้มีหลากหลายรูปแบบ

ในกระบวนการสกัดโดยใช้ลิแกนด์มาเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับตัวถูกละลาย ลิแกนด์ถูกละลายอยู่ในตัวทำละลายที่เป็น extractant โดยที่ลิแกนด์ตัวนั้นต้องมีความสามารถในการละลายในชั้น diluent ได้น้อยมาก และตัวถูกละลายที่ต้องการแยกอยู่ใน diluent เมื่อตัวทำละลายทั้งสองผสมกัน ตัวถูกละลายและลิแกนด์จะเกิดปรากฏการณ์คีเลชัน (chelation) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน และทำให้สมบัติการละลายของตัวถูกละลายเปลี่ยนไป สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงเข้าสู่ extractant ทำให้ความเข้มข้นของตัวถูกละลายใน diluent ลดลง ความสามารถในการสกัดนั้นจะขึ้นอยู่กับ ชนิดของตัว

ทำละลายที่ใช้ ลิแกนด์ที่เลือกใช้ อุณหภูมิที่ใช้สกัด เป็นต้น การประเมินความสามารถในการสกัดมักใช้สัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution coefficient, D) หรือร้อยละการสกัด (extraction percentage, %E) เป็นเครื่องชี้วัด [13] ดังนี้

$$\text{distribution coefficient} = \frac{\text{ความเข้มข้นของโลหะไอออนที่อยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์}}{\text{ความเข้มข้นของโลหะไอออนที่อยู่ในชั้นน้ำ}}$$

$$= \frac{\bar{[M]}}{[M]} = \frac{[M_{\text{ini}}] - [M_{\text{final}}]}{[M_{\text{final}}]} \quad \text{--- (5)}$$

$$\text{extraction percentage} = \frac{\text{ความเข้มข้นของโลหะไอออนที่อยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์} \times 100\%}{\text{ความเข้มข้นของโลหะไอออนเริ่มต้น}}$$

$$= \frac{\bar{[M]}}{[M_{\text{ini}}]} = \frac{[M_{\text{ini}}] - [M_{\text{final}}]}{[M_{\text{ini}}]} \times 100\% \quad \text{--- (6)}$$

เมื่อ $\bar{[M]}$ และ $[M]$ คือความเข้มข้นของโลหะไอออนที่สมดุลในชั้นออร์แกนิกและชั้นน้ำตามลำดับ และ $[M_{\text{ini}}]$ และ $[M_{\text{final}}]$ คือความเข้มข้นของโลหะไอออนในชั้นน้ำตั้งต้นและหลังการสกัดตามลำดับ (หมายเหตุ สมการทั้งสองนี้เขียนแบบละประจุไว้เพื่อความง่ายในการเขียนสมการ)

1.6 วัตถุประสงค์ของโครงการ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเป็นพื้นฐานเบื้องต้นในการศึกษาการสกัดธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ โดยมุ่งเน้นสองประเด็นหลัก คือ

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการย่อยแร่แลนทาไนด์
2. ศึกษาความสามารถในการแยกแร่ตระกูลแลนทาไนด์ด้วยลิแกนด์ที่เลือกใช้ในการสกัด

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถกำหนดภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแลนทาไนด์ออกจากสารละลายที่ได้จากการย่อยแร่ต้นกำเนิดและประเมินความสามารถในการสกัดธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ของลิแกนด์ที่นำมาใช้ในการสกัด เพื่อเป็นพื้นฐานในการพัฒนาลิแกนด์สำหรับการสกัดแลนทาไนด์ที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น

บทที่ 2

ทฤษฎีและวิธีการทดลอง

2.1 อุปกรณ์และที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- ไมโครบิวเรตต์ ขนาด 2.000 มิลลิลิตร
- ขวดกัณกลมสองคอขนาด 100 mL และ 250 mL
- ไมโครปิเปตต์ขนาด 1000 และ 5000 ไมโครลิตร
- ปิเปตต์แบบ gradual ขนาด 0.5, 1.0, 2.0, และ 5.0 mL
- suction flask
- ขวดแก้วสำหรับสกัด
- แท่งแก้ว
- ขวดรูปชมพูนขนาด 50 mL
- ซ้อนตักสาร
- ขวดกำหนดปริมาตรขนาด 25, 50, 100 mL
- กระจกนาฬิกา
- กรวยแยก
- กรวยบुकเนอร์
- ปีกเกอร์ขนาด 30, 50, 100, mL
- กระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- กระบอกตวง
- กระบะทราย
- หลอดหยด
- จุกยางสำหรับเสียบเทอร์โมมิเตอร์
- คอลัมน์กลั่นตัว
- เทอร์โมมิเตอร์
- กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42
- แผ่นกรองขนาด 0.45 ไมโครเมตร
- หลอดฉีดยาปริมาตร 5.0 mL

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่อง ICP-OES รุ่น iCAP 6500 ของบริษัท Thermo Scientific
- เครื่องวัดพีเอชมิเตอร์จากบริษัท Metler-Torledo
- เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่งจากบริษัท Metler-Torledo
- เครื่องเตาให้ความร้อน (Hot plate) ของบริษัท Metler-Torledo
- เครื่องวอร์เทกซ์รุ่น VM-3
- เครื่องเขย่าแบบหมุนรุ่น ROTAX 6.8
- เครื่องเขย่าแบบเลื่อนรุ่น HS 500

2.2 สารเคมี

2.2.1 ตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง

แรมโนไซด์ จากบริษัท สิ้นแร่สาคร จำกัด

2.2.2 สารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการย่อยแร่

- โซเดียมไฮดรอกไซด์ จากบริษัท Merck (analytical grade)
- กรดไนตริกเข้มข้น 65% v/v จากบริษัท Merck (analytical grade)
- กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37% v/v จากบริษัท Merck (analytical grade)

2.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการสกัดแบบ ลิควิด – ลิควิด เอกซ์แทรกชัน

- $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จากบริษัท Sigma-Aldrich (analytical grade)
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จากบริษัท Sigma-Aldrich (analytical grade)
- กรด ได-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก (HDEHP) จากบริษัท Sigma-Aldrich (analytical grade)
- โซลีนอลอเรนจ์อินดิเคเตอร์
- โซเดียมไนเตรด (NaNO_3) จากบริษัท Merck (analytical grade)
- กรดเตตระเอทิลีนไดแอมมีนเตตระอะซีติก (EDTA) 0.1000 M จากบริษัท Riedel-de Haen (analytical grade)
- บรอมไทมอลบลูอินดิเคเตอร์
- โพแทสเซียมไฮโดรเจนทาเลต (KHP) จากบริษัท Merck (analytical grade)
- เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน จากบริษัท Riedel-de Haen (analytical grade)
- ไดคลอโรมีเทนจากบริษัท ACL labscan (commercial grade)
- น้ำ milli Q water

2.3 ขั้นตอนการทดลอง

2.3.1 ขั้นตอนการย่อยแรมโนนาไซต์

2.3.1.1 การย่อยแรมโนนาไซต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (40 – 70 % w/v) ละลายด้วยน้ำดีไอออนซ์ โดยละลายในภาชนะที่อยู่ในอ่างน้ำแข็ง เพราะการการละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นกระบวนการคายความร้อนที่ให้ความร้อนสูง เทใส่กระบอกตวงขนาด 50 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรจนได้ปริมาตรที่ต้องการ

แรมโนนาไซต์ตัวอย่างเป็นแร่ที่ได้รับจากบริษัท สินแร่สาคร จำกัด มีขนาด 200 mesh โดยเฉลิยนำแร่ที่บดแล้วไปอบในตู้อบเพื่อไล่ความชื้นออกจากตัวแร่ เป็นเวลาอย่างน้อย 1 คืน จากนั้นนำแร่ตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักให้อยู่ที่ 5.00xx กรัม บรรจุลงขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 40 – 70 %w/v ที่ต้องการศึกษา 20 มิลลิลิตร ตั้งระบบรีฟลักซ์บนกระบอกทรายเพื่อป้องกันการระเหยของน้ำและควบคุมการให้ความร้อน หลังจากนั้นให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลาตามที่กำหนด (1, 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง) เมื่อถึงเวลาที่กำหนดแล้ว เติมน้ำดีไอออนซ์ที่อุณหภูมิห้องปริมาตร 60 มิลลิลิตรเพื่อเพิ่มการละลายของเกลือโซเดียมฟอสเฟตและเจือจางโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วรีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ 90 องศาเซลเซียส เมื่อครบเวลาที่กำหนดแล้ว นำสารละลายไปกรองด้วยระบบสุญญากาศ โดยใช้กระดาษกรองที่ได้รับการชั่งน้ำหนักแล้ว ล้างด้วยน้ำร้อนจนค่า pH ของน้ำที่ใช้ล้างเป็น 7.0 เก็บเอาส่วนกระดาษกรองและแร่ที่เหลือไปอบเป็นเวลา 1 คืน ที่ 100 องศาเซลเซียสเพื่อไล่ความชื้น เมื่ออบเสร็จแล้ว นำกระดาษกรองและตัวแร่ที่เหลืออยู่ไปชั่งน้ำหนักเพื่อหา % loss ตามสมการที่ (4)

2.3.1.2 การย่อยแรมโนนาไซต์ด้วยกรด

เตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและไนตริก โดยนำกรดเข้มข้นมาเจือจางด้วยน้ำดีไอออนซ์ในกระบอกตวงขนาด 50 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำดีไอออนซ์จนได้ปริมาตรที่ต้องการ

นำแร่ที่ผ่านการย่อยในขั้นตอนที่ 2.3.1.1 มาผสมรวมกัน แล้วอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลาอย่างน้อย 1 ชั่วโมงเพื่อขจัดความชื้น หลังจากนั้น นำแร่ที่อบแล้วไปชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งน้ำหนักให้ได้น้ำหนัก 5.00xx กรัม บรรจุลงใส่ขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร เติมกรดไฮโดรคลอริก (6.0, 9.0, 12.1 M) หรือไนตริกเข้มข้น (14.4 M) ลงในขวดก้นกลมปริมาตร 20 มิลลิลิตร รีฟลักซ์บนกระบอกทรายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสตามเวลาที่กำหนด (0.5, 1, 2 และ 3 ชั่วโมง) เมื่อครบเวลาที่กำหนดแล้ว ให้เติมน้ำเย็นลงไปอีกเป็นปริมาตร 20 มิลลิลิตร ตั้งรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส อีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเจือจางกรดเมื่อครบเวลาที่กำหนดแล้ว นำสารละลายที่สกัดไปกรองด้วยสุญญากาศ โดยใช้กระดาษกรองที่ผ่านการชั่งน้ำหนักมาแล้ว เก็บสารละลายกรดที่ใช้ในการทดลองลงขวดพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนเพื่อใช้งานในขั้นตอนถัดไป ล้างของแข็งที่เหลือและกระดาษกรองด้วยน้ำร้อนจนกว่าค่า pH เป็น 7.0 เมื่อล้างเสร็จแล้วให้เก็บตัวแร่ที่เหลือและกระดาษกรองมาอบที่

100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่ออบสำเร็จแล้วจึงนำน้ำหนักของกระดาษกรองพร้อมตัวแร่มาชั่งน้ำหนัก เพื่อหา % loss ของการย่อย

2.3.1.3 การประเมินปริมาณของสารประกอบในแร่ด้วยเทคนิค XRF

นำแร่ที่ยังไม่ผ่านการย่อยด้วยกรดและเบส แร่ที่ผ่านการย่อยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์อย่างเดี่ยว และแร่ที่ผ่านการย่อยด้วยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดเข้มข้นแล้ว อย่างน้อย 10.0 g มาวัดปริมาณขององค์ประกอบในแร่ (ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท สินแร่สาคร จำกัด ในการวัดปริมาณของธาตุต่างๆ ในแร่) นำข้อมูลที่ได้ มาประเมินปริมาณฟอสเฟต (P_2O_5) ที่เหลืออยู่ในแร่ และปริมาณของโลหะที่ถูกย่อยออกมาอยู่ในสารละลาย ดังนี้

$$[Ln] = \frac{\text{น้ำหนักแร่เริ่มต้น (g)} \times \text{น้ำหนักของสารประกอบที่ถูกย่อย (g)} \times \text{โมลของธาตุแลนทาไนด์}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบ} \times \text{น้ำหนักของแร่ 100 กรัม}}$$

$$[Ln] = \frac{5.00 \times g_{\text{ore}} \times g_{\text{compounds}} \times \text{mole}_{Ln}}{g_{M.W.} \times 100 g_{\text{ore}}} \quad \text{--- (7)}$$

2.3.2 การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแลนทาไนด์ออกจากสารละลาย

ก่อนสกัดตัวอย่างจริงที่ได้จากการทดลองในส่วนที่ 2.3.1.2 จะต้องค้นหาภาวะที่ให้ประสิทธิภาพในการสกัดแบบของเหลว-ของเหลวที่ให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงสุดเสียก่อน โดยจะพิจารณาปัจจัยที่อาจมีผลต่อการสกัดดังต่อไปนี้

- ผลของ pH ต่อการสกัดแยกแลนทาไนด์
- การศึกษาปริมาณลิแกนด์ที่ส่งผลต่อการสกัดแลนทาไนด์
- ผลของปริมาณไอออนรวมที่มีผลต่อการสกัดแลนทาไนด์
- การศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัดแลนทาไนด์

2.3.2.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานโลหะแลนทาไนด์และสารละลายที่เกี่ยวข้อง

ของแข็ง $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ และโซเดียมไนเตรดมาทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ (vacuum dry) ดูดความชื้นเป็นเวลาหนึ่งคืน ก่อนที่จะนำไปใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐาน

สำหรับ stock solution 0.1000 โมลาร์ EDTA กรดได-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก (HDEHP) โพแทสเซียมไฮโดรเจนทาเลต (KHP) เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน โซเดียมไฮดรอกไซด์ กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก นำมาใช้ทันทีโดยไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์เพิ่มเติม

2.3.2.1.1 การเตรียมตัวทำละลายน้ำและไดคลอโรมีเทนอิมตัว

นำน้ำดีไอออไนซ์และไดคลอโรมีเทน ใส่ขวดขนาดใหญ่ เขย่าด้วยเครื่องเขย่าแบบเลื่อนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงด้วยอัตราการเขย่า 120 ครั้งต่อนาที เพื่อความคุ้มครองการเกิด phase distribution ระหว่างน้ำและไดคลอโรมีเทนให้คงที่ตลอดระหว่างการทดลอง

2.3.2.1.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมไนเตรตเข้มข้น 0.2xxx โมลาร์

เตรียมสารละลาย โซเดียมไนเตรต 0.2xxx โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยชั่งน้ำหนัก โซเดียมไนเตรตที่อบแห้งแล้วหนัก 0.849x กรัม ละลายในน้ำดีไอออไนซ์ ในขวดกำหนดปริมาตร 100 มิลลิลิตร เติมน้ำจนถึงขีดวัดปริมาตร

2.3.2.1.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.01xx โมลาร์

เตรียมสารละลาย $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.01xx โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยชั่งน้ำหนัก $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่อบแห้งแล้วหนัก 0.43xx กรัม ละลายในน้ำที่อิมตัวด้วยไดคลอโรมีเทนที่เตรียมในตอนที่ 2.3.2.1.1 100 มิลลิลิตร และหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยนำสารละลายมาตรฐานที่เตรียมมาไทเทรตกับสารละลาย EDTA ที่ทราบความเข้มข้นแล้ว ใช้ไซลีนอลอเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ สังเกตจุดยุติจากสารละลายสีม่วงเป็นสารละลายสีเหลือง

2.3.2.1.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.01xx โมลาร์

เตรียมสารละลาย $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 0.01xx โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยชั่งน้ำหนัก $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่อบแห้งแล้ว 0.43xx กรัม ละลายในน้ำที่อิมตัวด้วยไดคลอโรมีเทนที่เตรียมในตอนที่ 2.3.2.1.1 100 มิลลิลิตร และหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยนำสารละลายมาตรฐานที่เตรียมมาไทเทรตสารละลาย EDTA ที่ทราบความเข้มข้นแล้วโดยใช้ไซลีนอลอเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ สังเกตจุดยุติจากสารละลายสีม่วงเป็นสารละลายสีเหลือง

2.3.2.1.5 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน 0.01 และ 0.001 โมลาร์ จาก standard solution 0.1000 โมลาร์ EDTA

เตรียมสารละลาย 0.01 และ 0.001 โมลาร์ EDTA จาก stock solution 0.1 โมลาร์โดยเจือจาง stock solution 10 และ 100 เท่าตามลำดับ บรรจุลงในขวดกำหนดปริมาตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำดีไอออไนซ์จนถึงขีดบอกปริมาตร

2.3.2.1.6 การเตรียมสารละลายลิแกนด์ กรดได-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก 0.012 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายลิแกนด์ กรดได-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก (HDEHP) 0.012 โมลาร์ 100 มิลลิลิตร โดยใช้ปิเปตต์ดูด กรดได-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก บรรจุลงขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร เจือจางด้วยไดคลอโรมีเทนที่อิ่มตัวด้วยน้ำที่เตรียมในตอนๆ 2.3.2.1.1 แล้ว เติมไดคลอโรมีเทนจนถึงขีดวัดปริมาตร พร้อมปิดฝาแล้วชิลด้วยพาราฟิล์มเพื่อลดการระเหยของไดคลอโรมีเทน

2.3.2.2 การศึกษาผลของ pH ที่มีผลต่อการสกัด

เตรียมสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.2xxx โมลาร์ ไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนแล้ว เจือจางสารละลายกรดไนตริกให้มีความเข้มข้นเป็น 0.1, 0.01, 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-4} และ 1.0×10^{-5} โมลาร์ เจือจางสารละลายโลหะแลนทานัมหรือนีโอดีเมียมที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน และสารละลายโซเดียมไนเตรตเข้มข้นประมาณ 0.1 โมลาร์ 10 เท่า ด้วยน้ำที่อิ่มตัวด้วยไดคลอโรมีเทนที่เตรียมในตอนๆ 2.3.2.1.1 นำสารละลายที่เตรียมทั้งหมดมาผ่านกระบวนการสกัด ดังนี้

- 1) บรรจุสารละลายโลหะความเข้มข้นแน่นอน $0.0010x$ โมลาร์ ปริมาตร 5.0 mL ลงในขวดสกัดขนาด 20 มิลลิลิตร
- 2) เติมสารละลายลิแกนด์ ความเข้มข้นที่ต้องการ ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร ลงในขวดสกัดขนาด 20 มิลลิลิตร
- 3) นำไปเขย่าด้วยเครื่องวอร์เทกซ์ (1000 รอบ) เป็นเวลา 1 นาที
- 4) เขย่าด้วยเครื่องเขย่าแบบหมุน 1 ชั่วโมง
- 5) ตั้งขวดสกัดทิ้งไว้เป็นเวลาอย่างน้อย 1 คืนเพื่อให้แยกชั้นสมบูรณ์ โดยพันพาราฟิล์มเพื่อป้องกันตัวทำละลายระเหย
- 6) นำตัวอย่างชั้นน้ำ 1.0 มิลลิลิตร มาหาความเข้มข้นของโลหะในชั้นน้ำที่เหลือยู่ด้วยการไทเทรตกับ EDTA เข้มข้น 0.00100 โมลาร์ โดยใช้ไซลีนอลอเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ ทำซ้ำอย่างน้อยสามครั้ง
- 7) คำนวณหาประสิทธิภาพในการสกัด ตามสมการที่ (6)

2.3.2.3 การศึกษาปริมาณลิแกนด์ที่มีผลต่อการสกัด

เตรียมสารละลายโลหะแลนทาไนด์โดยใช้ความเข้มข้นกรดไนตริกที่ให้ประสิทธิภาพการสกัดใน
 ชั้นที่ 2.3.2.2 สูงสุด ใช้สารละลาย กรดได-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก (HDEHP) ความเข้มข้นที่
 ต้องการ (3, 6, 9, 12 และ 24 มิลลิโมลาร์ (mM)) โดยเตรียมจากการละลายด้วยไดคลอโรมีเทนที่อิ่มตัว
 ด้วยน้ำที่เตรียมในตอน 2.3.2.1.1 โดยตรง สกัดและตรวจวัดประสิทธิภาพการสกัดตามการทดลองที่
 2.3.2.2

2.3.2.4 การศึกษาเวลาสัมผัสของทั้งสองเฟสที่มีผลต่อการสกัด

ใช้วิธีการสกัดตามการทดลองที่ 2.3.2.2 โดยปรับเปลี่ยนสารละลายของทั้งสองเฟสให้มี
 ภาวะการทดลองที่สอดคล้องกับการหา pH และปริมาณลิแกนด์จากผลการทดลองที่ให้ผลการสกัดใน
 ชั้นที่ 2.3.2.2 และ 2.3.2.3 สูงสุดและนำไปเขย่าสกัดด้วยเครื่องเขย่าแบบหมุนเป็นเวลาตามที่กำหนด
 เป็นเวลาดังต่อไปนี้ 5, 10, 15, 30, และ 60 นาที ตามลำดับ

2.3.2.5 การศึกษาปริมาณโซเดียมไอออนที่มีผลต่อการสกัด

ใช้วิธีการสกัดตามการทดลองที่ 2.3.2.2 แต่ปรับเปลี่ยนภาวะการทดลองให้สอดคล้องกับผล
 การทดลองในชั้นที่ 2.3.2.2, 2.3.2.3 และ 2.3.2.4 และเปลี่ยนความเข้มข้นของโซเดียมไนเตรตให้เป็น
 0.01 และ 1.0 โมลาร์ โดยต้องการศึกษาผลกระทบของไอออนที่ละลายน้ำได้ดีที่มีต่อประสิทธิภาพใน
 การสกัด

2.3.2.6 การสกัดแลนทาไนด์ที่มีไอออนมากกว่าหนึ่งชนิดผสม

ใช้วิธีการสกัดตามการทดลองที่ 2.3.2.2 แต่ปรับเปลี่ยนภาวะการทดลองให้สอดคล้องกับผล
 การทดลองหาค่า pH และเวลาในการเขย่าในชั้นที่ 2.3.2.2 และ 2.3.2.4 โดยใช้สารละลายโลหะแลนทา
 ไนด์เป็นสารละลายผสมของ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ และ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ความเข้มข้น 1.200 และ 0.997 มิลลิโมลาร์
 ตามลำดับ เพื่อตรวจสอบความจำเพาะของลิแกนด์ที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อน

2.3.2.7 การสกัดแลนทาไนด์จากตัวอย่างจริง

นำสารละลายกรดไฮโดรคลอริกหรือไนตริกที่เตรียมไว้ในชั้นตอนที่ 2.3.1.2 มาสะท้อนกับ
 โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นของแข็ง ตรวจวัดค่า pH ด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์ โดยให้อยู่
 ในช่วง pH 5.0 - 6.0 เมื่อได้สารละลายที่ต้องการแล้ว ให้เจือจาง 10 เท่า หากยังสังเกตเห็นตะกอนอยู่
 ในสารละลาย ให้ปรับ pH ให้มีค่าต่ำลงเพื่อละลายตะกอนให้หมดก่อน แล้วแบ่งสารละลายออกเป็นสอง
 ส่วน ส่วนแรกเจือจางด้วยน้ำ Milli Q อีก 5 เท่าก่อนนำไปกรองทำความสะอาดเข้มข้นให้เหมาะสมสำหรับการ
 นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES เพื่อวัดปริมาณโลหะก่อนการสกัด ตามการทดลองที่ 2.3.2.8
 ด้านล่าง

ส่วนที่สองนำมาสกัดโดยใช้ HDEHP เป็นลิแกนด์สำหรับสกัดตามความเข้มข้นตามที่ได้จากการทดลองขั้นที่ 2.3.2.3 แล้วนำมาผ่านกระบวนการสกัดเช่นเดียวกับการสกัดในตอนที่ 2.3.2.2 โดยสกัด 6 ครั้งเป็นอย่างน้อย หลังจากนั้นแบ่งสารละลายเฟสที่เป็นน้ำออกเป็นสองส่วน

ส่วนที่หนึ่ง นำสารละลายตัวอย่างที่ผ่านการสกัดมาไทเทรตกับ EDTA เข้มข้น 0.00100 โมลาร์ เพื่อหาความเข้มข้นของแลนทาไนด์ที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำ โดยใช้ โซลีนอล ออเรนจ์ เป็นอินดิเคเตอร์ ทำซ้ำอย่างน้อยสามครั้ง

ส่วนที่สอง นำสารละลายที่สกัดแล้วมาเจือจางอีก 5 เท่าโดยใช้น้ำ Milli Q เจือจาง เต็มน้ำจนถึงขีดวัดปริมาตร ก่อนนำไปกรองด้วยแผ่นกรองเพื่อนำสารละลายไปใช้วิเคราะห์ปริมาณด้วยเครื่อง ICP-OES เพื่อวัดปริมาณโลหะแลนทาไนด์หลังการสกัด ตามการทดลองที่ 2.3.2.8 ด้านล่าง

2.3.2.8 การวิเคราะห์ปริมาณไอออนของแลนทาไนด์ด้วยเทคนิค ICP-OES เพื่อวิเคราะห์เชิงปริมาณ

เตรียมสารละลายมาตรฐานของ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ และ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ลงขวดกำหนดปริมาตร โดยเตรียมความเข้มข้นเป็น 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 250 และ 500 ppm โดยใช้น้ำ Milli Q เป็นตัวทำละลาย นำสารละลายตัวอย่างที่ได้จากการทดลองที่ 2.3.1.2 ที่กรองเรียบร้อยแล้วพร้อมสารละลายมาตรฐานที่เตรียมไว้ไปตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES ในเชิงปริมาณ

สำหรับการตรวจวัดนั้นจะใช้สารละลายมาตรฐานสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) เทียบเคียงระหว่างความเข้มข้นของโลหะที่ตรวจสอบเทียบกับสัญญาณที่วัดได้ โดยเลือกสร้างจากช่วงที่เป็นเส้นตรง แล้วแทนค่าสัญญาณที่วัดได้เพื่อแปลงเป็นความเข้มข้นของโลหะในตัวอย่าง

สำหรับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ใช้ตัวอย่างสารละลายกรดทั้งก่อนและหลังการสกัดตรวจวัดชนิดของไอออนที่ปรากฏด้วยเครื่องมือ ICP-OES ด้วยวิธี full-frame เพื่อตรวจวัดชนิดของโลหะที่มีอยู่ในตัวอย่าง

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การย่อยสลายแร่โมนาไซต์

ในส่วนของการย่อยแร่โมนาไซต์ตัวอย่าง ผู้วิจัยได้นำกระบวนการทดลองของ Shwe และคณะ [14] มาใช้ โดยปฏิบัติตามกระบวนการย่อยแร่และดัดแปลงภาวะการทดลองตามความเหมาะสมดังนี้

ตารางที่ 1 ภาวะของการทดลองเปรียบเทียบระหว่างงานชิ้นนี้และวิจัยอ้างอิง

ภาวะสำหรับการทดลอง	งานวิจัยนี้	วิธีของ Shwe และคณะ [14]
อุณหภูมิสำหรับการย่อยแร่โดยใช้เบสเข้มข้น	100	140
เวลาที่ย่อยแร่ด้วยเบส (ชั่วโมง)	1, 2, 4, 6, 8	3
ความเข้มข้นของเบส (% w/v)	40, 50, 60, 70	73
อุณหภูมิสำหรับการย่อยแร่โดยใช้กรดเข้มข้น	80	79
เวลาที่ย่อยแร่ด้วยกรด (ชั่วโมง)	0.5, 1, 2, 3	1
ความเข้มข้นของกรด (โมลาร์)	6, 9, 12.1(HCl), 14.4(HNO ₃)	12.1
ชนิดกรดที่ใช้	HCl, HNO ₃	HCl
ขนาดของผงแร่ (mesh)	200	325

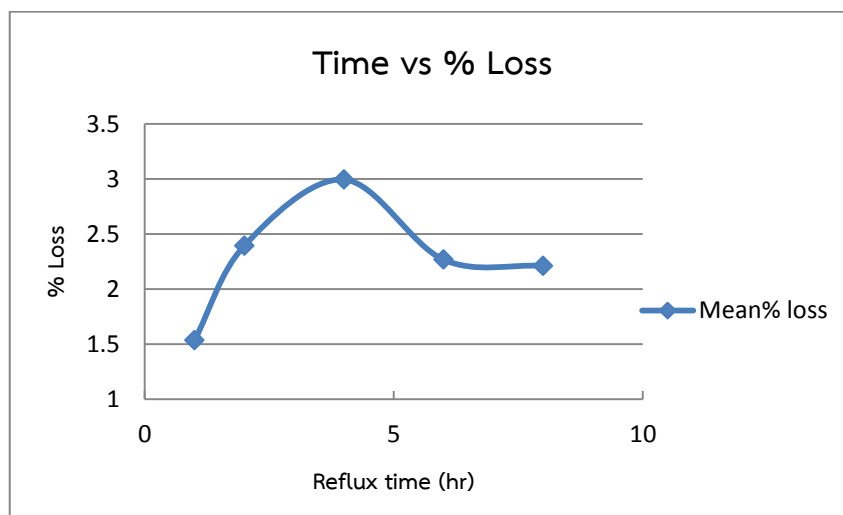
ในการทดลองนี้เลือกใช้กรดสองชนิด คือ HCl และ HNO₃ เนื่องจากเกลือแลนทาไนด์ที่เป็นเกลือไนเตรต เฮไลต์ และเกลือจำพวก XO₄⁻ เมื่อ X คือ Cl⁻ Br⁻ และ I⁻ เท่านั้นที่สามารถละลายน้ำได้โดยปราศจากการตกตะกอน [1,2]

3.1.1 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยเบส

ในการศึกษาการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยเบส มีการเปลี่ยนภาวะที่ใช้ในการทดลอง 2 ภาวะด้วยกัน คือ เวลาที่ใช้ย่อยและความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ ซึ่งสามารถแสดงผลการทดลองได้ดังนี้

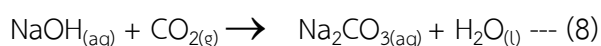
3.1.1.1 ผลของเวลาที่ใช้อย่างน้อยแรมนาไซด์

จากการทดลองการย่อยแรมนาไซด์ที่อุณหภูมิ 100 °C เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 40% w/v โดยเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการย่อยระหว่าง 1, 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง สามารถแสดงผลการทดลองที่ได้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้และ %Loss จากผลการทดลองเฉลี่ยอย่างน้อย 3 ครั้งได้ดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการย่อยแรมและ % Loss ที่ 100 °C, [NaOH] = 40% w/v

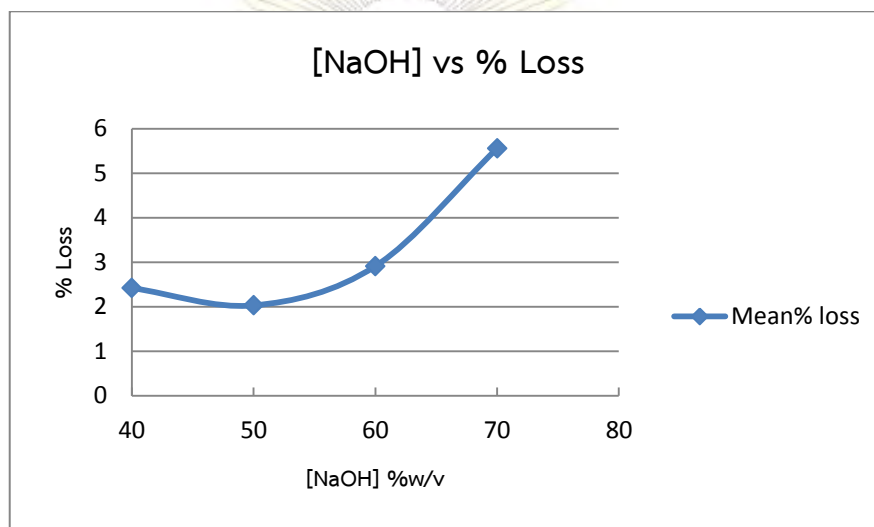
รูปที่ 6 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาในการย่อยเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการย่อยซึ่งพิจารณาได้จาก %Loss นั้นเพิ่มขึ้นตามเวลาและมีค่าเฉลี่ยสูงสุด $3 \pm 2\%$ ที่เวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นประสิทธิภาพในการย่อยจะลดลง ค่า %Loss สูงสุดที่ได้มีค่าต่ำ เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของฟอสเฟตที่หายไปจาก 21% เป็น 10% ในการทดลองส่วนที่ 3.1.3 กับงานวิจัยอื่นๆ ที่แจ้งว่าสามารถกำจัดฟอสเฟตออกไปได้เกือบทั้งหมด อาจเป็นเพราะขนาดแคลนอุปกรณ์ที่เหมาะสม จากอุปกรณ์ที่ผู้ทดลองมีอยู่ ทำให้ต้องเลือกการให้ความร้อนของสารละลายในน้ำด้วยการรีฟลักซ์ปกติ (อุณหภูมิสูงสุดเท่ากับจุดเดือดของน้ำคือ 100 °C) หากทำการทดลองโดยใช้อุปกรณ์เพิ่มความดันเพื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้สูงขึ้น หรือใช้เทคนิคอื่นๆ เช่น การใช้ไมโครเวฟ รวมถึงการเพิ่มความละเอียดของผงแรม (เพิ่มค่า mesh) น่าจะเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยให้สูงขึ้นกว่านี้ได้ ทั้งนี้ความสามารถในการย่อยที่ลดลงเมื่อเวลามากกว่า 4 ชั่วโมงนั้น คาดว่ามาจากการที่สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สัมผัสกับอากาศในระหว่างทำรีฟลักซ์ในระบบเปิดนานเกินไป ทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์เองเกิดเป็น โซเดียมคาร์บอเนตและน้ำ ทำให้ความสามารถในการย่อยแรมลดลง ตามสมการนี้



ทั้งนี้ การทำรีฟลักซ์ในระบบปิดโดยการใช้ลูกโป่งอัดแก๊สเฉื่อย เช่น อาร์กอนหรือไนโตรเจน เพื่อป้องกันไม่ให้คาร์บอนไดออกไซด์ลงไปสัมผัสกับสารละลายขณะย่อยน่าจะช่วยปรับปรุงผลการทดลองให้ดีขึ้นได้

3.1.1.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

จากการทดลองเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการย่อยแร่โมนาไซด์ระหว่าง 40 – 70 %w/v เมื่อใช้เวลาในการย่อย 4 ชั่วโมงซึ่งเป็นเวลาที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.1.1.1 นั้น สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และ %Loss เฉลี่ยจากการทดลองอย่างน้อย 3 ครั้งได้ดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และ % Loss เมื่อทำการย่อยที่ 100 °C นาน 4 hr

จากรูปที่ 3-2 เห็นได้ว่าประสิทธิภาพในการย่อยมีแนวโน้มสูงขึ้นตามความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น โดยความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ดีที่สุดสำหรับใช้ย่อยแร่โมนาไซด์นั้นอยู่ที่ 70 %w/v ซึ่งมีประสิทธิภาพในการสกัด (%Loss) อยู่ที่ $5.6 \pm 0.9\%$ โดยเฉลี่ย ผลการทดลองนี้อาจอธิบายได้ว่าปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นช่วยเพิ่มโอกาสในการดึงหมู่ฟอสเฟตออกมาจากรู และเกิดเป็นตะกอนไฮดรอกไซด์ของโลหะแลนทาไนด์แทน นอกจากนั้น ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงนั้นยังทำให้มีปริมาณมากพอในการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเทียบกับการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 40 %w/v ทำให้การสกัดมีประสิทธิภาพที่ดีมากขึ้น

3.1.2 การย่อยแร่โมนาไซด์ด้วยกรด

การทดลองนี้เป็นการใช้กรดเพื่อละลายเกลือออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ที่ผ่านการย่อยด้วยเบสให้ออกมาอยู่ในรูปของสารละลาย เนื่องจากออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของโลหะกลุ่มนี้สามารถละลายได้ดีในกรด โดยภาวะที่ใช้ในการศึกษาคือ ผลของเวลา ความเข้มข้นของกรด และชนิดของกรด ซึ่งสามารถแสดงผลได้ดังต่อไปนี้

3.1.2.1 ผลของเวลาที่ใช้อย่อยแร่โมนาไซด์

การทดลองการย่อยแร่ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 9 M อุณหภูมิ 80 °C ที่เวลา 0.5, 1, 2 และ 3 ชั่วโมงแสดงผลได้ตามรูปที่ 8

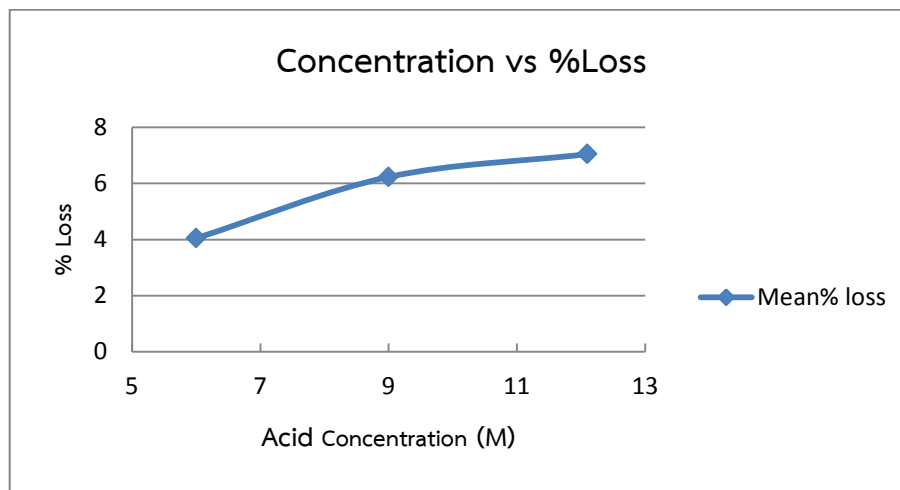


รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการย่อยแร่และ % Loss ที่ 80 °C [HCl] 9.0 M

จากผลการทดลองเห็นว่าประสิทธิภาพในการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 9 M เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการย่อยนานขึ้น โดยมีค่า %Loss เฉลี่ยสูงสุด $6.2 \pm 0.6\%$ เมื่อใช้เวลาในการย่อยนาน 2 ชั่วโมง และไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อใช้เวลาในการย่อยนานขึ้นเป็น 3 ชั่วโมง ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าปริมาณของโลหะไฮดรอกไซด์ของแลนทาไนด์นั้นละลายออกมาอยู่ในสารละลายจนหมดแล้ว เนื่องจากการย่อยแร่ด้วยเบสพบว่าไม่สามารถย่อยฟอสเฟตออกมาได้มากเท่าใดนัก เมื่อเทียบกับงานวิจัยอ้างอิงที่กล่าวว่าสามารถละลายเอา CeO_2 ออกจากแร่ต้นกำเนิดได้มากถึง $5.01\% \text{w/w}$ และสามารถเพิ่มปริมาณ Nd_2O_3 ออกมาได้เพิ่มถึง $17.03\% \text{w/w}$ ซึ่งสำหรับค่า %Loss ที่ค่อนข้างต่ำนี้ คาดว่าเป็นเพราะภาวะที่ใช้ยังไม่รุนแรงพอ อีกทั้งขนาดของแร่ที่ได้มายังไม่ละเอียดเท่าใดนักด้วย

3.1.2.2 ความเข้มข้นของกรดที่มีต่อประสิทธิภาพในการย่อยโมนาไซด์

ผลการทดลองการย่อยแร่ด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่างๆ เมื่อทำการย่อยที่ 80 °C นาน 2 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 9

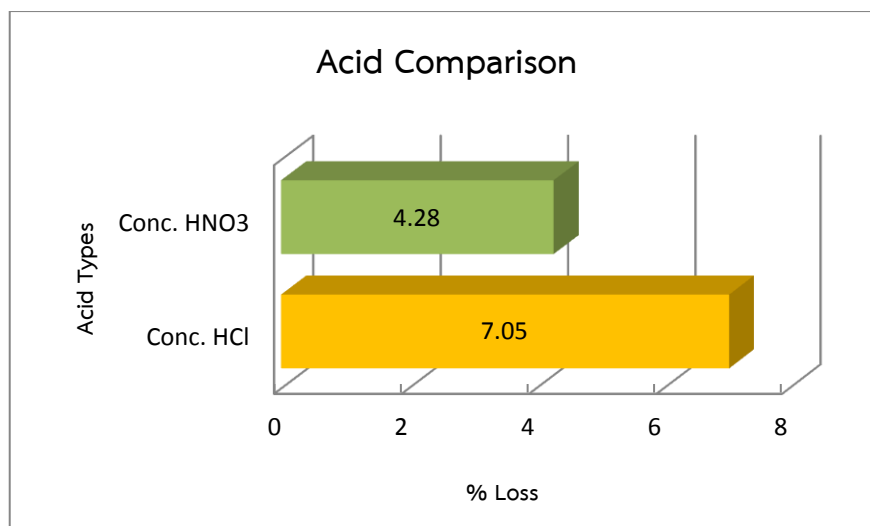


รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการย่อยแร่ และ % Loss ที่ 80 °C เวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 9 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการย่อยแร่เพิ่มสูงขึ้นตามความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ โดยความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ 12.1 M (37 %v/v) นั้นให้ %Loss เฉลี่ยสูงสุดถึง 7.1 ± 0.3 % เนื่องจากการมีปริมาณไฮโดรเนียมไอออนที่มากจะช่วยละลายตะกอนออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของแลนทาไนด์ให้มากขึ้นและรวดเร็วขึ้น

3.1.2.3 ชนิดของกรดกับประสิทธิภาพในการย่อยแร่โมนาไซด์

การทดลองการย่อยแร่ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงโดยใช้กรดเข้มข้นสองชนิด คือ กรดไนตริก (14.4 M หรือ 65 %v/v) และกรดไฮโดรคลอริก (12.1 M หรือ 37 %v/v) แสดงผลได้ดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 % Loss เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นและกรดไนตริกเข้มข้นในการย่อยแร่ที่ 80 °C นาน 2 ชั่วโมง

ผลการทดลองพบว่าการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกนั้นให้ % Loss เฉลี่ย $7.1 \pm 0.3\%$ ซึ่งสูงกว่ากรดไนตริกซึ่งมีค่า % Loss เฉลี่ย $4.3 \pm 0.5\%$ เนื่องจากกรดไนตริกสามารถเป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งจะเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของซีเรียมในสารละลายจาก Ce (III) เป็น Ce (IV) เกิดเป็น CeO₂ ที่มีความสามารถในการละลายที่น้อยแม้ละลายในสารละลายกรด ทำให้เปอร์เซ็นต์การย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกสูงกว่ากรดไนตริก [15,16]

3.1.3 การวิเคราะห์ปริมาณของแลนทาไนด์โดยใช้เทคนิค XRF

เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยเบส ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อกำจัดฟอสเฟตซึ่งไม่ละลายน้ำออกจากแร่ รวมถึงประสิทธิภาพการย่อยแร่ด้วยกรดเข้มข้นเพื่อเปลี่ยนสารประกอบแลนทาไนด์ที่ไม่ละลายให้ละลายในสารละลาย จึงทำการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของแร่โมนาไซต์ตั้งต้น รวมถึงแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยเบสและกรดด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโกปี (XRF) ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทสินแร่สาคร จำกัด เป็นผู้ทำการวิเคราะห์ให้ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นปริมาณของสารประกอบออกไซด์เฉลี่ยจากการสุ่มจุดในการวิเคราะห์วิเคราะห์ตัวอย่าง 3 จุด ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ปริมาณของธาตุต่างๆ (%w/w) ในแร่และของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยเบสและกรด
เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

elements	Initial monazite	after NaOH treatment	after HCl Treatment	after HNO ₃ Treatment
P ₂ O ₅	21.00	10.02	20.81	14.94
CeO ₂	28.00	29.283	26.61	28.31
La ₂ O ₃	17.00	19.26	17.12	18.45
Nd ₂ O ₃	10.00	11.81	10.76	11.43
ThO ₂	6.00	5.983	5.64	6.00
Pr ₆ O ₁₁	3.00	3.67	3.36	3.557
Sm ₂ O ₃	2.00	1.197	1.07	1.14
Gd ₂ O ₃	1.00	1.15	1.08	1.133
U ₃ O ₈	0.300	0.237	0.307	0.313
Dy ₂ O ₃	0.400	0.05	0.0567	0.0233
Tm ₂ O ₃	0.200	0.137	0.12	0.0967
Y ₂ O ₃	1.00	0.953	0.88	0.957
Total RE	67.35	72.53	65.89	70.33

หมายเหตุ RE = rare earth oxide + ThO₂

เมื่อพิจารณาปริมาณของฟอสเฟตซึ่งแสดงในรูป P₂O₅ ในตารางที่ 2 พบว่าปริมาณของฟอสเฟสของแร่โมนาไซต์ก่อนย่อยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 21.00 %w/w หลังจากย่อยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วปริมาณฟอสเฟตในของแข็งเหลืออยู่ 10.02 %w/w โดยประมาณ แสดงให้เห็นว่าส่วนหนึ่งของน้ำหนักของแร่ที่หายไปจากการย่อยด้วยเบสคือฟอสเฟต

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณ RE (rare earth oxide + ThO₂) ทั้งหมดที่มีก่อนและหลังการย่อยด้วยกรดเข้มข้นแล้ว พบว่าปริมาณของ rare earth oxide + ThO₂ ทั้งหมดที่พบในของแข็งหลังการย่อยด้วยเบสมืออยู่ 72.53 %w/w และเมื่อผ่านการย่อยโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นที่ 80 °C นาน 2 ชั่วโมง พบว่าปริมาณของแรร์เอิร์ทลดลงเหลือ 65.89 %w/w คิดเป็นปริมาณ RE ที่ถูกสกัดออกไปรวม 6.64% สำหรับการย่อยด้วยกรดไนตริกเข้มข้น พบว่าปริมาณ RE ที่พบในตัวอย่างนั้นมีค่าเป็น 70.33 %w/w รวมปริมาณ RE ที่ถูกสกัดออกไปเท่ากับ 2.20% ผลการวิเคราะห์ด้วย XRF นั้นใกล้เคียงกับค่า %Loss ที่หาจากการคำนวณน้ำหนัก และสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่พบว่าการใช้กรดไฮโดรคลอริกให้ผลในการละลาย

ดีกว่ากรดไนตริก [15,16] อย่างไรก็ตาม เนื่องจากปริมาณตัวอย่างของแข็งที่ส่งไปวิเคราะห์นั้นมีปริมาณน้อย ทำให้ผลการวิเคราะห์มีความไม่แน่นอนค่อนข้างสูง

นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารละลายหลังการย่อยด้วยกรดด้วยเทคนิค ICP-OES โดยตรวจวัดธาตุที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักมากที่สุด 5 อันดับแรก ได้แก่ ซีเรียม (Ce) แลนทานัม (La) นีโอไดเมียม (Nd) ทอเรียม (Th) และพรอซีโอดีเมียม (Pr) พบว่าสามารถตรวจพบธาตุทั้ง 5 ชนิดในสารละลายหลังการย่อยด้วยกรด เป็นการยืนยันผลการวิเคราะห์ด้วย XRF โดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณของซีเรียมออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์หลังการย่อยด้วยกรดที่มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับหลังการย่อยด้วยเบส

จากข้อมูลปริมาณแร่เอิร์ทในตารางที่ 2 นี้เห็นได้ว่าธาตุที่พบอยู่ในแร่โมนาไซต์นี้มีสัดส่วนของซีเรียม แลนทานัม และนีโอไดเมียมเป็นส่วนมาก (สูงกว่า 10%) ดังนั้นการวิเคราะห์การสกัดแลนทาไนด์แบบวิภูภาคของเหลว (liquid-liquid extraction) จึงสนใจธาตุทั้งสามนี้เป็นหลัก การประเมินความเข้มข้นของไอออนของโลหะทั้งสามชนิดนี้ในสารละลายที่ได้จากการย่อยด้วยเบสและกรดสำหรับใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการสกัดวิภูภาคของเหลวในขั้นตอนต่อไป ทำได้โดยใช้ปริมาณของออกไซด์ที่หายไปเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นของสารละลาย แสดงในตารางที่ 3 ดังนี้

ตารางที่ 3 ปริมาณของซีเรียม แลนทานัม และนีโอไดเมียมในสารละลายหลังการย่อยด้วยเบส 70 %w/v ที่ 100 °C 4 ชั่วโมง ตามด้วยการย่อยด้วยกรดเข้มข้นที่ 80 °C 2 ชั่วโมง

	ความเข้มข้นหลังย่อยด้วย HCl		ความเข้มข้นหลังย่อยด้วย HNO ₃	
	% w/w	[M] mM	% w/w	[M] mM
CeO ₂	2.673	19.42	0.9767	7.093
La ₂ O ₃	2.143	16.45	0.8100	6.215
Nd ₂ O ₃	1.050	7.801	0.3833	2.848

ข้อมูลจากตารางที่ 3 เป็นการประเมินจากน้ำหนักที่หายไปด้วยเทคนิค XRF เท่านั้น ซึ่งยังมีความผิดพลาดอยู่มาก จึงจำเป็นต้องประเมินความเข้มข้นของไอออนในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES ให้ได้ผลที่มีความแม่นยำมากขึ้น

3.2 การค้นหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแลนทาไนด์ออกจากสารละลาย

การทดลองเพื่อหาภาวะที่ดีที่สุดในการสกัดแบบวิภูภาคของเหลวที่อุณหภูมิห้องนี้ทำโดยใช้สารละลาย La(NO₃)₃ และ Nd(NO₃)₃ (หาความเข้มข้นแน่นอนด้วยการไทเทรต) เป็นสารละลายมาตรฐานสำหรับการทดลอง แสดงผลการทดลองเป็น %E โดยศึกษาผลของ pH ความเข้มข้นของลิแกนด์

เวลาในการสกัด และผลของโซเดียมไอออน ทั้งนี้ เนื่องจากไม่สามารถจัดซื้อ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ได้ทันเวลา จึงไม่สามารถศึกษาการสกัดซีเรียมได้

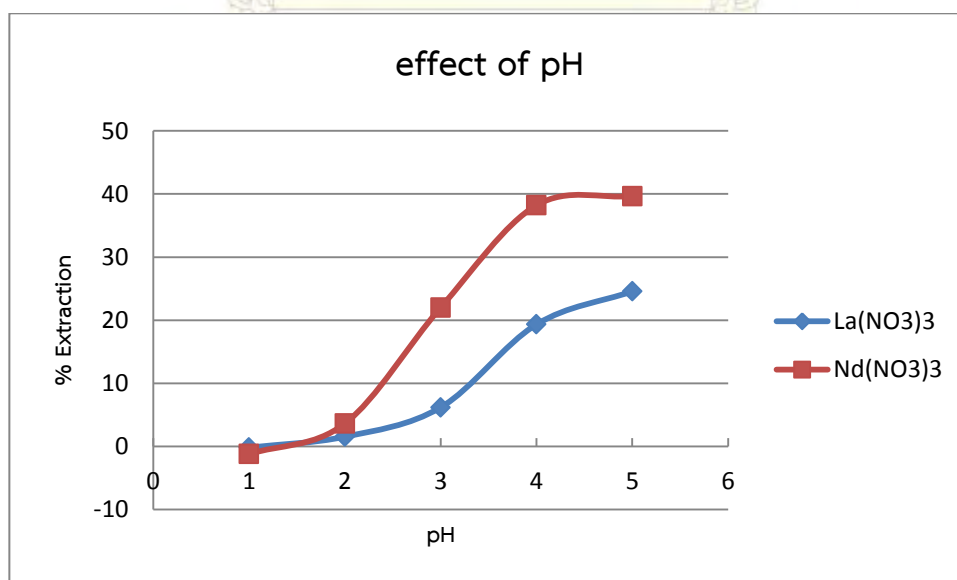
3.2.1 ผลของ pH ต่อประสิทธิภาพในการสกัด

ผลของ pH ต่อการสกัดแยกไอออนของแลนทานัม (La) และนีโอดีเมียม (Nd) เข้มข้น 1 mM ด้วยลิแกนด์ HDEHP 0.012 M เมื่อใช้ $[\text{NaNO}_3]$ 0.01 M เขย่านาน 1 ชั่วโมง แสดงได้ดังตารางที่ 4 และรูปที่ 11 ต่อไปนี้

ตารางที่ 4 แสดงปริมาณสารที่เติมลงในสารละลายมาตรฐานแลนทานาไนต์ 1.0×10^{-3} M พร้อมทั้งปริมาณของธาตุแลนทานาไนต์ที่สกัดออกมาได้ โดยแสดงเป็นอัตราส่วนการสกัด (%E)

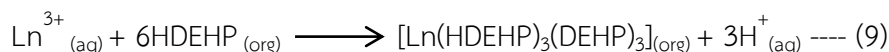
Std. pH	%E \pm SD	
	La(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃
1	ND	ND
2	1.53 \pm 0.01	3.6 \pm 0.6
3	6 \pm 1	22.0 \pm 0.6
4	19.3	38.2 \pm 0.8
5	24.6 \pm 0.6	39.7 \pm 2

ND = Not determined



รูปที่ 11 ความสัมพันธ์ของ %E กับ pH ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว ($[\text{M}] = 0.001$ M, $[\text{HDEHP}] = 0.012$ M, pH 1-5, $[\text{NaNO}_3]$ 0.01 M, $t = 1$ hr)

จากผลการทดลอง เห็นได้ว่าประสิทธิภาพในการสกัดหรือ %E สูงขึ้นตามค่า pH โดยมีค่าสูงสุดที่ pH 5 โดยสกัด Nd ได้มากกว่า La ($40 \pm 2\%$ และ $24.6 \pm 0.6\%$ ตามลำดับ) ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแลนทาไนด์และลิแกนด์ HDEHP ดังสมการที่ (9) [17]



ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแลนทาไนด์กับ HDEHP นั้น มีการให้โปรตอนออกมา หรือกล่าวได้ว่าลิแกนด์ต้องสูญเสียโปรตอนในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแลนทาไนด์ ในสารละลายที่มีค่า pH ต่ำ จึงเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ยากกว่าในสารละลายที่ pH สูง อย่างไรก็ตาม เนื่องจากแลนทาไนด์สามารถตกตะกอนไฮดรอกไซด์ได้ที่ pH สูง [1] จึงต้องเลือกช่วงพีเอชที่ให้ผลในการสกัดที่สูงแต่ไม่สูงเกินไปจนเกิดเป็นตะกอนไฮดรอกไซด์

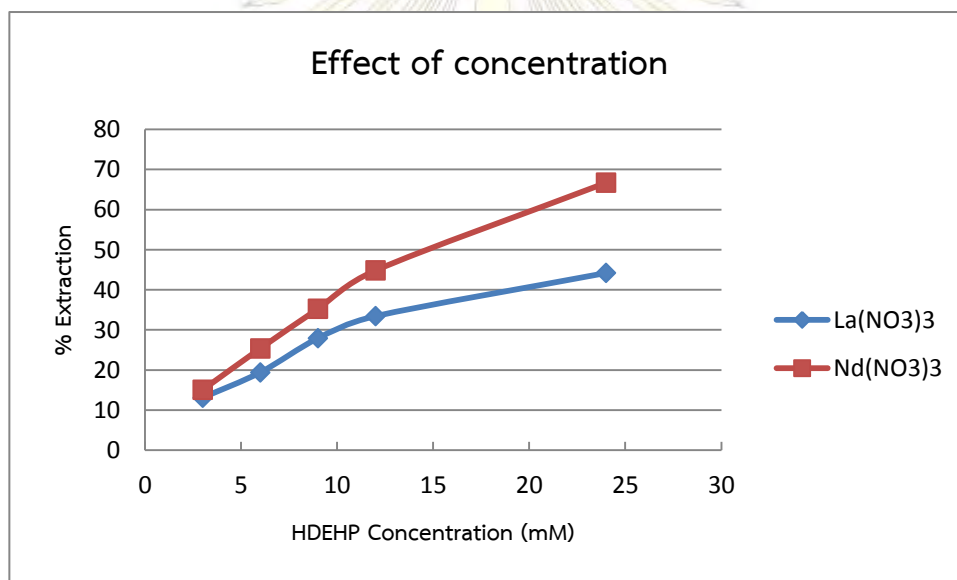
ผลการสกัดแยก Nd^{3+} ได้มีประสิทธิภาพดีกว่า La^{3+} นั้น อาจอธิบายได้ด้วยขนาดของไอออน Nd^{3+} ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า La^{3+} (0.995 \AA และ 1.061 \AA ตามลำดับ) สอดคล้องกับงานวิจัยของ T. B. Pirece และคณะ [18] ซึ่งรายงานว่าประสิทธิภาพในการสกัดแสดงในรูปสัดส่วนการกระจายตัวของโลหะในเฟสทั้งสอง (distribution coefficient, D) มีความสัมพันธ์แบบผกผันกับขนาดอะตอมที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์เนื่องจากขนาดไอออนที่เล็กลงทำให้มีน้ำมาล้อมรอบไอออนได้น้อยกว่าไอออนขนาดใหญ่ เมื่อลิแกนด์เกิดสารประกอบเชิงซ้อนจึงใช้พลังงานในการไล่น้ำออกจากผิวของไอออนน้อยลง ทำให้ลิแกนด์จับกับไอออนได้ง่ายขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณา %E ของสารประกอบทั้ง La และ Nd ในช่วง pH 1 พบว่าค่า %E ที่ได้นั้นมีค่าน้อยมากและมีความน่าเชื่อถือที่ต่ำ ดังนั้นจึงรายงานค่าที่ได้เป็น not determined (ND)

3.2.2 ผลของความเข้มข้นของลิแกนด์ต่อประสิทธิภาพของการสกัด

ผลของความเข้มข้นของ HDEHP ต่อการสกัดแยกไอออนของแลนทานัม (La) และนีโอดิเมียม (Nd) เข้มข้น 1 mM ที่ pH 5 เมื่อใช้ $[\text{NaNO}_3]$ 0.01 M เขย่านาน 1 ชั่วโมง แสดงได้ในตารางที่ 5 และรูปที่ 12 ต่อไปนี้

ตารางที่ 5 extraction percentage (%E) ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลวเมื่อใช้ ความเข้มข้นของ HDEHP ต่างๆ กัน ([M] = 0.001 M, pH 5, [NaNO₃] 0.01 M, t= 1 hr)

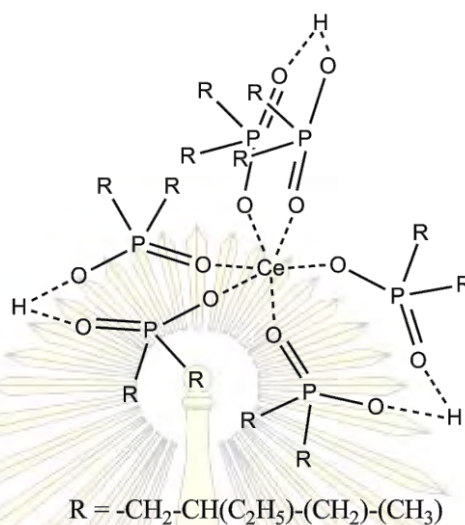
[HDEHP] (mM)	%E±SD	
	La(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃
3.0	13.10±0.01	15 ±1
6.0	19.4±0.3	25.4±0.5
9.0	27.9±0.5	35.2±0.5
12.0	33.4	44.8
24.0	44.2±0.5	67±1



รูปที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่าง %E กับ [HDEHP] ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว ([M]= 0.001 M, [HDEHP] 3-24 M, pH 5, [NaNO₃] 0.01 M, t= 1 hr)

จากผลการทดลอง เห็นได้ว่าปริมาณลิแกนด์ที่มากขึ้นส่งผลให้การสกัดมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยที่ 24 mM ให้ประสิทธิภาพในการสกัดดีที่สุดที่ 44.2±0.5% สำหรับ La และ 67±1% สำหรับ Nd ซึ่งเป็นไปได้ว่าการเพิ่มปริมาณของลิแกนด์นั้นเพิ่มโอกาสในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนแลนทาไนด์ได้มากขึ้น โดยข้อมูลจากงานวิจัย [19] พบว่าลิแกนด์ชนิดนี้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะแลนทาไนด์ในอัตราส่วนโมล 6:1 ดังแสดงในรูปที่ 13 อย่างไรก็ตาม จากรูปที่ 12 เห็นได้ว่าความชันของกราฟเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นจาก 0.012 M เป็น 0.024 M ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนั้นเริ่มช้าลงแล้ว ทั้งนี้คาดว่าอัตราเร็วของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนั้นมี

ค่าน้อย จึงทำให้ต้องใช้ปริมาณของลิแกนด์ที่มากขึ้นในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในเฟสตัวทำละลายอินทรีย์ให้มากขึ้น นอกจากนี้ ถ้าค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวทำละลายอินทรีย์ต่ำ เมื่อความเข้มข้นของไอออนแลนทาไนด์ในชั้นน้ำน้อย จะส่งผลให้ต้องใช้ความเข้มข้นของลิแกนด์มากขึ้น



รูปที่ 13 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ce}(\text{HDEHP})_3(\text{DEHP})_3]$ [19]

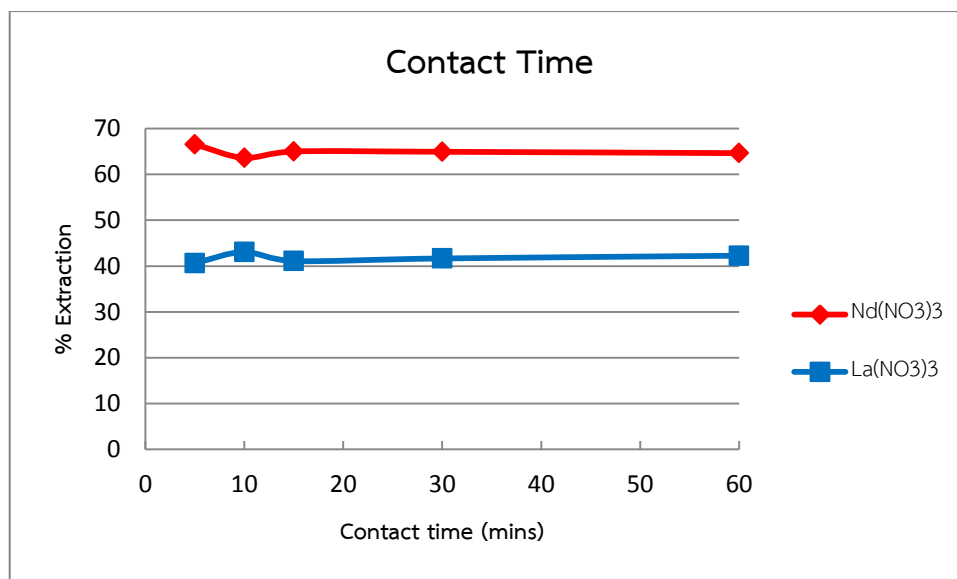
3.2.3 ผลของเวลาที่ใช้ในการสกัด

การศึกษาผลของเวลาเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการสกัดแยกไอออนของแลนทานัม (La) และ นีโอดิเมียม (Nd) เข้มข้น 1 mM ที่ pH 5 เมื่อใช้ HDEHP เข้มข้น 0.024 M $[\text{NaNO}_3]$ 0.01 M แสดงได้ในตารางที่ 6 และรูปที่ 14 ต่อไปนี้

ตารางที่ 6 extraction percentage (%E) ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลวเมื่อใช้เวลาในการเขย่าต่างๆ กัน

$([\text{M}] = 0.001 \text{ M}, [\text{HDEHP}] 0.024 \text{ M}, \text{pH } 5, [\text{NaNO}_3] 0.01 \text{ M})$

time (mins)	%E \pm SD	
	La(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃
5	41 \pm 2	67 \pm 1
10	43.1 \pm 0.5	64.0 \pm 0.7
15	41 \pm 1	65 \pm 1
30	42.0 \pm 0.8	65.8 \pm 0.7
60	42 \pm 2	65.5 \pm 0.7



รูปที่ 14 ความสัมพันธ์ระหว่าง %E กับเวลาที่ใช้ในการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว
 ([M] = 0.001 M, [HDEHP] 0.024 M, pH 5, [NaNO₃] 0.01 M, t = 5-60 min)

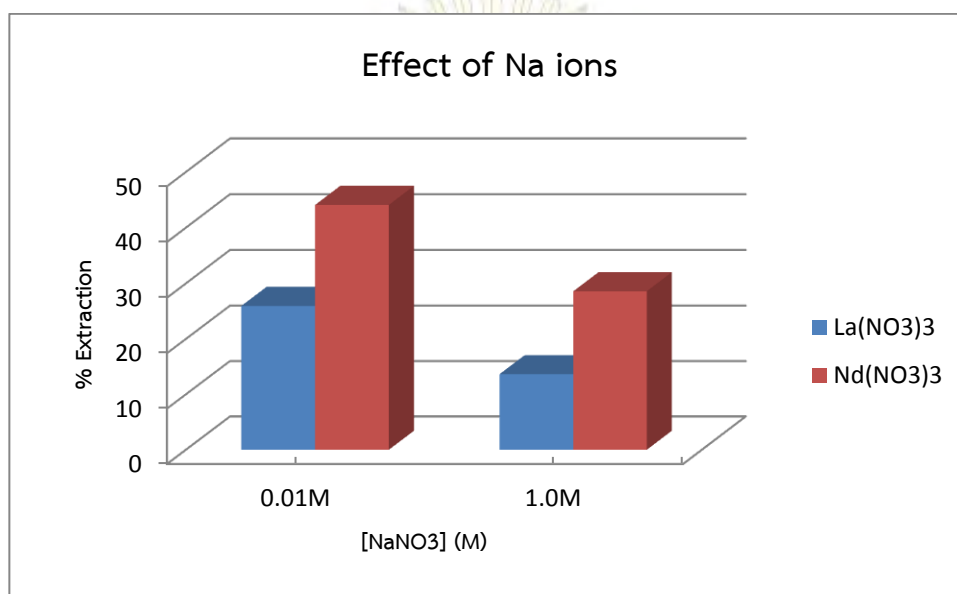
จากการทดลอง ประสิทธิภาพในการสกัดไอออนแลนทาไนด์ออกจากสารละลายเมื่อทำการเขย่าที่เวลาต่างๆ กันมีค่าใกล้เคียงกันไม่ว่าจะใช้เวลาเท่าไรก็ตาม (42 ± 2 %E สำหรับ La(NO₃)₃ และ 65.0 ± 0.7 %E สำหรับ Nd(NO₃)₃) จึงสรุปได้ว่าเวลาที่ใช้ในการสกัดเมื่อใช้ความเข้มข้นของลิแกนด์ 0.024 M ไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัดอย่างมีนัยสำคัญ หรือการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์และโลหะที่ภาวะนี้เกิดได้อย่างว่องไว

3.2.4 ปริมาณของโซเดียมไอออนที่มีผลต่อการสกัดแยกแลนทาไนด์จากสารละลาย

เนื่องจากสารละลายแร่ตัวอย่างจริงมีปริมาณโซเดียมไอออนสูงมากจากการปรับ pH ของสารละลาย จึงทำการศึกษามลกระทบของปริมาณโซเดียมในการสกัดแยกไอออนของแลนทานัม (La) และนีโอดีเมียม (Nd) เข้มข้น 1 mM ที่ pH 5 เมื่อใช้ HDEHP เข้มข้น 0.024 M เวลา 5 นาที ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 7 และรูปที่ 15 ดังนี้

ตารางที่ 7 extraction percentage (%E) ของการสกัดแบบวัฏภาคของเหลวที่ความเข้มข้นของ Na^+ ต่างๆ ($[\text{M}] = 0.001 \text{ M}$, $[\text{HDEHP}] 0.024 \text{ M}$, $\text{pH } 5$, $t \text{ } 5 \text{ min}$)

[NaNO ₃] (M)	%E±SD	
	La(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃
0.01	26±2	44±1
1.00	13.6±0.5	28.6±0.4



รูปที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่าง %E กับ [NaNO₃] ในการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว ($[\text{M}] = 0.001 \text{ M}$, $[\text{HDEHP}] 0.024 \text{ M}$, $\text{pH } 5$, $[\text{NaNO}_3] 0.01\text{-}1 \text{ M}$, $t = 5 \text{ min}$)

จากข้อมูลในตารางที่ 3.7 และรูปที่ 3.9 จะเห็นว่าประสิทธิภาพในการสกัด La และ Nd ของสารละลายโซเดียมไนเตรตเข้มข้น 1.0 M (La 13.6±0.5%, Nd 28.6±0.4%) ให้ประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าที่ความเข้มข้น 0.01 M (La 26±2%, Nd 44±1%) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าปริมาณของเกลือ NaNO₃ ที่มากขึ้น (หรือ ionic strength มากขึ้น) ทำให้การสกัดมีประสิทธิภาพลดลง เนื่องจาก HDEHP นั้นเป็นลิแกนด์ที่ไม่มีความจำเพาะเจาะจงในการแยกไอออนโลหะ จึงเป็นไปได้ว่าลิแกนด์ชนิดนี้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโซเดียมไอออนได้ด้วย แม้ว่าลิแกนด์ชนิดนี้สามารถจับกับโลหะแลนทาไนด์ได้ดีกว่าโซเดียม แต่การที่มีปริมาณของโซเดียมไอออนในปริมาณมากจะลดโอกาสในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ HDEHP กับไอออนแลนทาไนด์ลง

จากผลทดลองการหาภาวะที่เหมาะสมในการสกัดวัฏภาคของเหลวของแลนทานัมและนีโอดีเนียมทั้งหมด สรุปได้ดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว

	Suitable condition
[M]	1 mM
pH	5
[HDEHP]	0.024 M
Extraction contact time	5 mins
[NaNO ₃]	0.01 M

3.2.5 การสกัดโลหะผสม

หลังจากได้ภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแยกแลนทานัม (La) และนีโอดีเมียม (Nd) เข้มข้น 1 mM ด้วยลิแกนด์ HDEHP มาแล้ว กล่าวคือ pH 5 [HDEHP] 0.024 M [NaNO₃] 0.01 M เวลาในการเขย่า 5 นาที จึงทำการศึกษาการสกัดสารละลายผสมของแลนทานัมและนีโอดีเมียมอย่างละ 1 mM เพิ่มเติม ได้ผลลัพธ์เปรียบเทียบกับกรสกัดไอออนโลหะเดี่ยวดังแสดงในตารางที่ 7

เนื่องจาก complexometric titration ที่ใช้ในการหาปริมาณของไอออนแลนทานาในดนั้น ไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณของ La³⁺ และ Nd³⁺ ในกรณีที่สารละลายมีไอออนทั้งสองชนิดผสมกันได้อย่างจำเพาะ ความเข้มข้นที่หาได้จากการไทเทรตนั้นจึงเป็นความเข้มข้นโดยรวมของ La³⁺ และ Nd³⁺

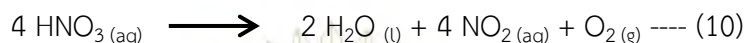
ตารางที่ 9 แสดงปริมาณของโลหะที่สกัดออกมาได้ เมื่อใช้ภาวะการทดลองเป็น [HNO₃] = 1.0×10⁻⁵, [HDEHP] = 0.012 M, [NaNO₃] = 0.01 M, T = 25 °C

HDEHP	%E±SD		
	mixed	La ³⁺	Nd ³⁺
12 eq.	26.8±0.7	33.43	44.83

ซึ่งจากข้อมูลในตารางแล้ว จะเห็นได้ว่า ประสิทธิภาพของการสกัดแยกโลหะแลนทานาในดจากสารละลายโลหะผสมมีค่าน้อยกว่าประสิทธิภาพในการสกัดของ La หรือ Nd เพียงชนิดเดียวเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการสกัดเมื่อใช้ HDEHP ที่ความเข้มข้น 12 มิลลิโมลาร์ คาดว่าอาจเป็นผลมาจากการเกิดการแข่งขัน (competition) ของโลหะสองชนิดเนื่องจาก HDEHP เป็นลิแกนด์ที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนแบบไม่จำเพาะเจาะจงกับโลหะไอออน [9]

3.3 การสกัดไอออนแลนทาไนด์จากตัวอย่างจริง

การทดลองนี้ใช้สารละลายหลังการย่อยด้วยกรดเข้มข้นที่เตรียมได้จากขั้นที่ 3.1.2 โดยพบว่า สารละลายที่ได้จากการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกมีสีเหลืองอมเขียว และสารละลายที่ได้จากการใช้กรด ไนตริกย่อยมีสีส้มเหลืองในตอนแรก และเปลี่ยนเป็น ไม่มีสีเมื่อตั้งทิ้งไว้ระยะหนึ่ง ทั้งนี้ สีส้มเหลืองนี้ น่าจะเกิดจากสีของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่เกิดจากการสลายตัวของกรดไนตริก ซึ่งสามารถระเหยไป ได้ในภายหลัง ดังสมการ



เนื่องจากสารละลายหลังการย่อยด้วยกรดมีความเป็นกรดสูงมาก (pH ต่ำมาก) จึงจำเป็นต้อง สะเทินด้วยเบสแก่ปรับ pH ให้เหมาะสมสำหรับสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว ในการทดลองนี้ ทำการปรับ pH โดยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นของแข็งและวัดค่า pH ด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์ โดยต้องการปรับ pH ให้มีค่า 4-5 แต่เมื่อทำการทดลองแล้ว พบว่าเมื่อปรับ pH ไปที่ 5 แล้ว สังเกตเห็น สีขาวขุ่นที่ไม่ละลายหายไปแม้ทำการเติมกรดเข้มข้นลงไปที่ pH 3 แล้วก็ตาม การที่ยังคงมีตะกอนปรากฏ อยู่แม้จะปรับ pH ให้ต่ำลงแล้วอาจเป็นผลมาจากปริมาณของโซเดียมที่มีอยู่ในสารละลายเป็นจำนวนมาก ทำให้เกิดปรากฏการณ์ salting - out effect ขึ้น [20] เนื่องจากโซเดียมไอออนละลายในน้ำได้ดีมาก ทำให้ไอออนแลนทาไนด์ที่ละลายน้ำได้ลดลงจนเกิดการตกตะกอนสีขาวดังกล่าว

3.3.1 การวัดปริมาณไอออนแลนทาไนด์ตัวอย่างโดยใช้วิธีการไทเทรต

เนื่องจากการทดลองในส่วนของการหาภาวะที่เหมาะสมในการสกัดของเหลว-ของเหลวนั้นใช้กรด ไนตริกในการปรับ pH การทดลองการสกัดสารละลายแร่ตัวอย่างจริงจึงเลือกใช้สารละลายที่ได้จากการใช้ กรดไนตริกในการย่อยแร่

เมื่อพิจารณาข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF จะเห็นว่าความเข้มข้นของไอออนแลน ทาไนด์หลักที่มีรวมกันในสารละลายหลังการย่อยด้วยกรดคือ ซีเรียม แลนทานัม และนีโอดีเนียมที่คำนวณ จากข้อมูล XRF นั้นมีค่าสูง (ตารางที่ 10) เพื่อให้ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายจากแร่ตัวอย่างจริง ใกล้เคียงกับการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว จึงต้องเจือจางสารละลายก่อน 10 เท่า ผลการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนแลนทาไนด์ด้วยการไทเทรต EDTA พบว่าสอดคล้องกับค่าที่ได้ จากการคำนวณ

ตารางที่ 10 แสดงความเข้มข้นของแลนทาไนด์หลักจากการไทเทรตกับ EDTA titration
เทียบกับค่าที่คำนวณจากข้อมูลของเทคนิค XRF

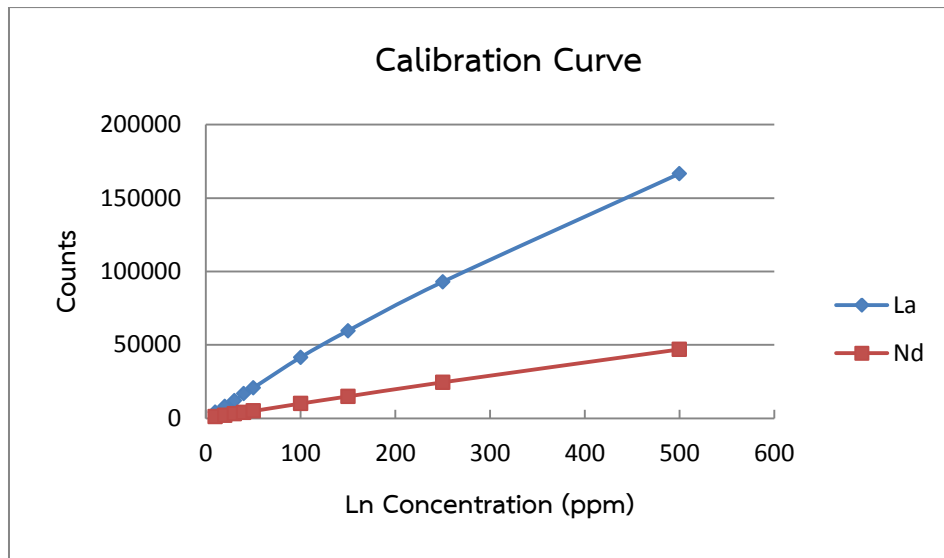
	[Ln] _{HNO₃} (mM)
CeO ₂ from XRF	7.093
La ₂ O ₃ from XRF	6.215
Nd ₂ O ₃ from XRF	2.848
expected total concentration after 10x dilution	1.616
total concentration found by titration after 10x dilution	1.696

ภาวะที่ใช้การสกัดแบบวัฏภาคของเหลวของสารละลายแร่หลังย่อยด้วยกรดที่เจือจางแล้ว 10 เท่า นั้นมีความแตกต่างจากที่แสดงในตารางที่ 9 คือมีความเข้มข้นของไอออนแลนทาไนด์สูงขึ้น ความเข้มข้นของโซเดียมไอออนซึ่งมีความเข้มข้นสูง เนื่องจากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์สะเทินสารละลายกรด และสารละลายที่ใช้ในการสกัดมีค่า pH 3 อันเป็นผลเนื่องจากการตรวจพบตะกอนของโลหะอยู่ในสารละลายผลการทดลองการสกัดแบบวัฏภาคของเหลวของสารละลายแร่หลังย่อยด้วยกรดที่เจือจาง 10 เท่า ที่ pH 3 ใช้ HDEHP เข้มข้น 0.024 M เวลาในการสกัด 5 นาที พบว่าประสิทธิภาพการสกัดโดยเฉลี่ยอยู่ที่ $15.09 \pm 1.25\%$

อย่างไรก็ตาม แม้ว่าลิแกนด์ HDEHP จะมีความสามารถในการสกัดไอออนแลนทาไนด์ แต่ HDEHP นั้นไม่มีความจำเพาะในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนแลนทาไนด์อย่างจำเพาะเจาะจง จึงไม่สามารถระบุได้ว่ามีไอออนใดบ้างที่ได้รับการสกัดให้มาอยู่ในชั้นไดคลอโรมีเทน จึงทำการตรวจวัดวิเคราะห์หาปริมาณของไอออนที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำให้ชัดเจนยิ่งขึ้นด้วยเทคนิค ICP-OES

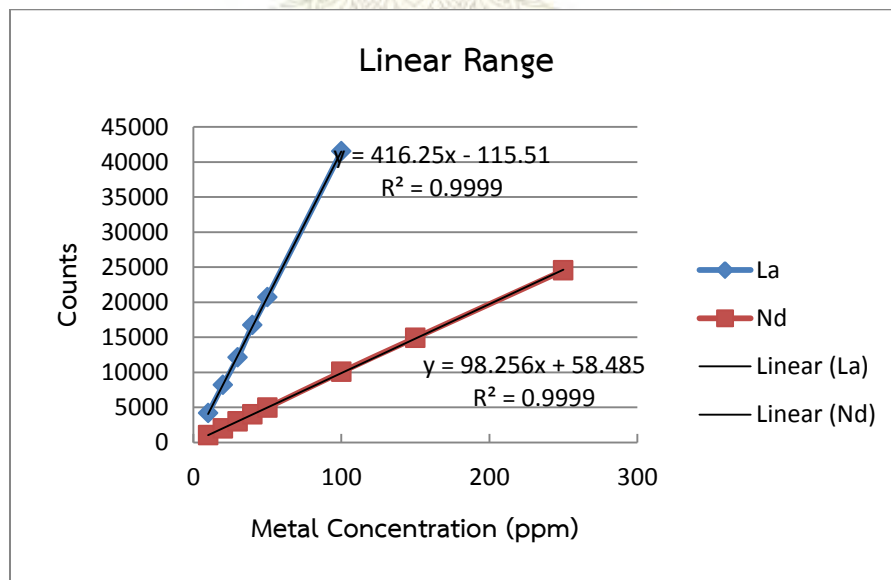
3.3.2 การตรวจวัดปริมาณโลหะแลนทาไนด์โดยใช้เทคนิค ICP-OES

การสร้างกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (calibration curve) เพื่อวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ La³⁺ และ Nd³⁺ ด้วยเทคนิค ICP-OES โดยใช้สารละลายมาตรฐาน La(NO₃)₃ และ Nd(NO₃)₃ ความเข้มข้น 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 250 และ 500 ppm ได้ข้อมูลดังแสดงในรูปที่ 16



รูปที่ 16 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณ (counts) กับความเข้มข้นของโลหะไอออน (10 – 500 ppm) ของสารละลาย $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ และ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES

จากรูปที่ 16 เห็นได้ชัดว่ามีส่วนที่ไม่เป็นเส้นตรง เมื่อตัดข้อมูลเฉพาะส่วนที่เป็นเส้นตรงเพื่อใช้เป็นกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (calibration curve) ได้ดังรูปที่ 17 โดยช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง (linear range) ของ La^{3+} อยู่ในช่วง 10-100 ppm และของ Nd^{3+} อยู่ในช่วง 10-250 ppm



รูปที่ 17 แสดงช่วงกราฟที่เป็นเส้นตรง (Linear Range) ของสารละลายมาตรฐาน $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ และ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$

ผลการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ La^{3+} และ Nd^{3+} ในสารละลายชั้นน้ำก่อนและหลังการสกัดด้วยวัฏภาคของเหลวด้วยเทคนิค ICP-OES นั้น (เจือจางสารละลาย 50 เท่าก่อนการวัด แล้วคำนวณกลับเป็นความเข้มข้นในสารละลาย) แสดงในตารางที่ 11 ซึ่งสามารถใช้ความเข้มข้นที่หายไปคำนวณเป็น %E ในการสกัดด้วยวัฏภาคของเหลวได้

ตารางที่ 11 ความเข้มข้นของ La^{3+} และ Nd^{3+} ในสารละลายชั้นน้ำ ก่อนและหลังการสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว รายงานเป็นค่า mean \pm SD

	ก่อนการสกัด (ppm)	หลังการสกัด (ppm)	% Extraction
La	615.8 \pm 0.2	482.34 \pm 0.05	21.7 \pm 0.1
Nd	425.0 \pm 0.2	349.71 \pm 0.02	17.7 \pm 0.6

ข้อมูลการวิเคราะห์ปริมาณแลนทาไนด์ด้วยเทคนิค ICP-OES นั้นแสดงให้เห็นว่า HDEDP สามารถสกัดแลนทานัมในชั้นน้ำมาอยู่ในชั้นไดคลอโรมีเทนได้ 21.7 \pm 0.1% และสกัดนีโอโดเดียมออกจากสารละลายตัวอย่างกรดไนตริกได้ 17.7 \pm 0.6% จากผลการทดลองนี้นั้นยืนยันได้ว่า HDEDP ใช้สกัดแยกแลนทาไนด์ออกจากตัวทำละลายกรดได้ ทั้งนี้ %E ที่ค่อนข้างต่ำนี้ น่าจะเป็นเพราะต้องปรับ pH ของสารละลายให้ต่ำกว่าค่าที่ได้จากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสกัดวัฏภาคของเหลว (pH 3 แทนที่จะเป็น 5) เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดตะกอน อีกทั้งยังมีความเข้มข้นของโซเดียมไอออนสูงจากการปรับ pH อีกด้วย เมื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการไทเทรตซึ่งมีประสิทธิภาพในการสกัดเพียง 15 \pm 1 % กับผลการทดลองที่ได้จากการวัดโดยเทคนิค ICP-OES ที่มีประสิทธิภาพในการสกัด La และ Nd รวมกันได้ 39.4% เห็นได้ชัดว่าผลการทดลองไม่สอดคล้องกัน ด้วยเหตุผลที่ว่า คุณสมบัติของ EDTA นั้นสามารถจับกับโลหะได้ทุกชนิด ผู้วิจัยจึงคาดว่าโซเดียมไอออนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA ได้ แม้จะมีค่า K_f เพียงแค่ $10^{1.86}$ แต่เนื่องจากสารละลายมีโซเดียมไอออนละลายอยู่เป็นจำนวนมาก ทำให้โอกาสเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแลนทาไนด์ไอออนและ EDTA ลดลงด้วย โดยที่โซเดียมนั้นอาจไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ xylenol orange ด้วย ทำให้ไม่สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงของปริมาณโซเดียมไปด้วยได้ [12]

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสกัดแลนทาไนด์ออกจากแรมโมนาไซต์ สามารถแบ่งได้เป็นสองขั้นตอนคือ การย่อยแรมโมนาไซต์ด้วยกรดและเบส และ การสกัดแยกแลนทาไนด์ออกจากสารละลายด้วยลิแกนด์ HDEHP ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

ส่วนที่หนึ่ง การย่อยแรมโมนาไซต์ด้วยกรดและเบส ซึ่งแร่ตัวอย่างโมนาไซต์นั้นมาจากบริษัทสินแร่ สากร จำกัด เมื่อทำการย่อยแร่โดยใช้เบส และ กรด ผลการทดลองหาภาวะที่เหมาะสมนั้นแสดงไว้ใน ตารางที่ 12

ตารางที่ 12 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการย่อยแรมโมนาไซต์โดยใช้เบสและกรด

	ภาวะที่เหมาะสม	
	ย่อยด้วยเบส	ย่อยด้วยกรด
เวลาที่ใช้ในการย่อย	4 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง
ความเข้มข้น	70 % w/v	12.1 M (HCl)
ชนิดของกรดหรือเบสที่ใช้ย่อย	NaOH	HCl

นอกจากนี้แล้ว ผลจากการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) และเทคนิค ICP-OES นั้นยืนยันว่ามีการสกัดเอาธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ออกได้ 6.6 % เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริก และ 2.2 % เมื่อใช้กรดไนตริก ดังนั้นการละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกจะให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่ากรดไนตริก

ส่วนที่สองเป็นการสกัดเอาแลนทาไนด์ไอออนออกจากสารละลาย หลังจากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดสารละลาย โดยใช้ di-(ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) เป็นลิแกนด์ สำหรับสกัด ใช้กรดไนตริกเป็นสารละลายกรด ใช้โซเดียมไนเตรตเป็นแหล่งของโซเดียมไอออน และใช้แลนทานัม (La) และ นีโอดิเมียม (Nd) เป็นโลหะตัวอย่างสำหรับการศึกษา ผลการศึกษาได้แสดงไว้ใน ตารางที่ 13

ตารางที่ 13 แสดงภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแยกแร่โดยใช้ di-(ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) และภาวะที่ใช้ในการทดลองจริง

	ภาวะที่เหมาะสม	ภาวะทดลองจริง
pH	5	3.0
ความเข้มข้นของลิแกนด์	0.024 M	0.024 M
เวลาที่ใช้ในการสกัด	5 minutes	5 minutes
ความเข้มข้นของเกลือโซเดียม	0.01 M	ไม่ต่ำกว่า 0.5 M

ผู้วิจัยเลือกใช้สารละลายโลหะตัวอย่างที่ย่อยด้วยกรดไนตริกเป็นตัวอย่างจริงในการทดลอง เนื่องจากการค้นหาภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่สุดทำในสารละลายกรดไนตริก เมื่อสะเทินสารละลายที่ได้จากการย่อยแร่ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้ว พบว่าสารละลายตัวอย่างเกิดตะกอนเนื่องจากผลของ salting-out effect ทำให้ต้องปรับภาวะการทดลองใหม่ให้เหมาะสมตามตารางที่ 13 เมื่อสกัดแยกไอออนของแลนทาไนด์แล้วตรวจวัดโดยใช้เทคนิค ICP-OES พบว่าลิแกนด์ HDEHP นั้นมีประสิทธิภาพในการสกัดแยกเอา La และ Nd ของตัวอย่างกรดไนตริกเท่ากับ 21.7 ± 0.1 % และ 17.7 ± 0.6 % ตามลำดับ แสดงว่าลิแกนด์ HDEHP เป็นลิแกนด์ที่สามารถสกัดแลนทาไนด์ไอออนออกจากสารละลายได้

ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม

เนื่องจากลิแกนด์ที่ใช้ในการทดลองนี้ยังขาดความจำเพาะในการสกัดธาตุแลนทาไนด์ออกเป็นชนิดเดียวๆ ดังนั้นการพัฒนาลิแกนด์ที่ใช้จับธาตุกลุ่มแลนทาไนด์โดยเฉพาะเจาะจงจึงเป็นการพัฒนาในขั้นถัดไป นอกจากนี้การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการการสกัดนั้นควรขยายขอบเขตให้กว้างมากขึ้น และอาจศึกษาปัจจัยเพิ่มเติม เช่น อุณหภูมิ ผลของการใช้ลิแกนด์ร่วมมากกว่าหนึ่งชนิด ชนิดของไอออนร่วมที่ละลายอยู่ในสารละลาย เป็นต้น และเนื่องจากการย่อยแร่โมนาไซต์นั้นพบว่าปริมาณของแร่ที่ถูกย่อยนั้นยังน้อยเกินกว่าที่จะนำมาใช้ในอุตสาหกรรมจริงๆ การพัฒนาวิธีการย่อยแร่ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นนั้นจึงเป็นงานศึกษาในขั้นถัดไปด้วย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Moeller, T. *the Chemistry of the Lanthanides*. London, United Kingdom: Reinhold Publishing Corporation, 1st edition, 1963.
- [2] สัมพันธ์ วงศ์นาวา, ธาตุกลุ่มแอฟ แลนทาไนด์และแอกทีไนด์. ปทุมวัน, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, พิมพ์ครั้งที่ 1, 2012, หน้า 41-42
- [3] Shigeo U.; Freiser H. Mixed-Ligand Chelate Extraction of Lanthanides with 1-Phenyl-3-methyl-4-(trifluoroacetyl)-5-pyrazolone and Some Phosphine Oxide Compounds. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3179 – 3181.
- [4] Sekine T. Solvent Extraction Study of Trivalent Actinide and Lanthanide Complexes in Aqueous Solution. *Acta Chemica Scandinavica*. **1965**, 19, 1476 – 1482.
- [5] Dhama P. S.; Chitnis R. R.; Gopalakrishnan V.; Wattal P. K.; Ramanujam A.; Bauri A. K. Studies on the Partitioning of Actinide from High Level Waste Using a Mixture of HDEHP and CMPO as Extractant. *Sep. Sci. Technol.* **2001**, 36(2), 325 – 335.
- [6] Ensor D. D.; McDonald G. R.; Pippin C. G. Extraction of Trivalent Lanthanides by a Mixture of Didodscyl naphthalenesulfonic Acid and a Crown Ether. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1814 – 1816.
- [7] <http://geology.com/minerals/monazite.shtml> (accessed Mar. 14, 2015).
- [8] http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4464040.htm (accessed Mar 14, 2015).
- [9] Tkac P.; Vandegrift G. F.; Lumetta G. J.; Gelis A. V. Study of the Interaction between HDEHP and CMPO and Its Effect on the Extraction of Selected Lanthanides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 10433–10444.
- [10] Gupta, C. K.; Mukherjee, T. K. *Hydrometallurgy in Extraction Processes Volume 1*. New York, USA: CRC Press, **1990**, pages 93 – 94.
- [11] De Ridder, M.; De Jong, S.; Polchar, J.; Lingemann, S. *Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market*, The Hague Centre for Strategic Studies, Hague Netherlands: 2012.
- [12] Harris, D. C. *Quantitative Chemical analysis*, New York, USA: W.H. Freeman and Company, **2007**, 7th edition, Pages 228 – 246.
- [13] Marcus; Yitzhak, A. S.; Kertes, *Ion Exchange Solvent Extraction Metal Complexes*, John Wiley & Sons Ltd, 1969, pages 425 – 432.
- [14] Shwe L. T.; Soe N. N.; Lwin K. T. Study on Extraction of Ceric Oxide from Monazite

Concentrate. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. **2008**, 2, 237 – 239.

- [15] Gehlhaus M.; Osier M.; Lladós F.; Plewak D.; Lumpkin M.; Odin M.; Rooney A. *Toxicological Review of Cerium Oxide and Cerium Compounds*, Washington, DC, USA: U.S. Environmental Protection Agency, 2009.
- [16] https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/338236/hpa_nitric_acid_General_Information_v1.pdf (accessed Apr. 13, 2015).
- [17] Nash K. L. The Chemistry of TALSPEAK: A Review of the Science. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, 33, 1 – 55.
- [18] Pierce, T. B.; Peck, P. F.; Hobbs, M. R. S. The Separation of Rare Earth By Partition Chromatography with Reversed Phase. Part II Behavior of Individual Element on HDEHP-Corvic columns. *J. Chromatogr.* **1963**, 12, 81.
- [19] Braun T.; Ghersini G. *Extraction Chromatography*. New York, US: American Elsevier Publishing Company, 1975, pages 227 – 229.
- [20] Trindade J. R.; Visak Z. P.; Blesic M.; Marrucho I. M.; Coutinho J. A. P.; Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N. Salting-Out Effects in Aqueous Ionic Liquid Solutions: Cloud-Point Temperature Shifts. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 111 (18), 4737 – 4741



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ก-1 แสดงผลของเวลาสัมผัส (contact time) ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การย่อยแร่โมนาไซต์ เมื่อใช้
 ภาวะการทดลองเป็นดังนี้: [NaOH] = 40% w/v, 100 °C, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 ml, grain size
 = 200 mesh

Time (hr)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
1	5.1131	5.0078	0.1053	2.1	1.5	0.5
	5.0819	5.0293	0.0526	1.0		
	5.0090	4.9333	0.0757	1.5		
2	5.0100	4.7900	0.2200	4.4	2.4	1.8
	5.0266	4.9231	0.1035	2.1		
	5.0025	4.9661	0.0364	0.73		
4	5.0843	4.9214	0.1629	3.2	3.0	1.6
	4.9854	4.7621	0.2233	4.5		
	5.0062	4.9412	0.0650	1.3		
6	5.0158	4.8392	0.1766	3.5	2.3	1.2
	5.0182	4.9088	0.1094	2.1		
	5.0066	4.9515	0.0551	1.1		
8	5.0471	4.8778	0.1693	3.4	2.2	1.1
	4.9961	4.8953	0.1008	2.0		
	5.0064	4.9434	0.0630	1.3		

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-2 แสดงผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การย่อยแร่
 โมนาไซต์ เมื่อใช้ภาวะการทดลองเป็นดังนี้: digest time = 4hr, 100 °C, Ore:Base ratio =
 1.0 g:4 ml, grain size = 200 mesh

[NaOH] %(w/v)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
40	5.0266	4.9231	0.1035	2.059	2	2
	4.9854	4.7621	0.2233	4.479		
	5.0025	4.9661	0.0364	0.728		
50	5.0781	4.9665	0.1116	2.198	2.0	0.2
	5.0435	4.9361	0.1074	2.129		
	5.0034	4.915	0.0884	1.767		
60	5.0598	4.8697	0.1901	3.757	2.9	0.8
	4.999	4.8609	0.1381	2.763		
	5.0071	4.8959	0.1112	2.221		
70	5.055	4.7408	0.3142	6.216	5.6	0.9
	5.01	4.7118	0.2982	5.952		
	5.0012	4.7755	0.2257	4.513		

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-3 แสดงผลของเวลาสัมผัส (contact time) ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การย่อยแร่โมนาไซต์ เมื่อใช้
 ภาวะการทดลองเป็นดังนี้: [HCl] = 9.0 M, 80 °C, Ore/Base ratio = 1.0 g/4 ml, grain size = 200
 mesh

Time (hr)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
0.5	4.9992	4.7517	0.2475	4.951	4.8	0.2
	5.0092	4.7825	0.2267	4.523		
	5.004	4.7558	0.2482	4.960		
1	5.0091	4.7919	0.2172	4.336	5	2
	5.0009	4.7762	0.2247	4.493		
	5.0018	4.6427	0.3591	7.179		
2	4.9992	4.7095	0.2897	5.795	6.2	0.6
	5.0002	4.7031	0.2971	5.942		
	5.0005	4.6524	0.3481	6.961		
3	5.0092	4.7186	0.2906	5.801	6.2	0.5
	5.0017	4.7013	0.3004	6.006		
	5.003	4.6649	0.3381	6.758		

ตาราง ก-4 แสดงผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การย่อยแร่โมนาไซต์ เมื่อ
 ใช้ภาวะการทดลองเป็นดังนี้: digest time = 2hr, 80 °C, Ore/Base ratio = 1.0 g/4 ml, grain size
 = 200 mesh

[HCl] (M)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
6	5.0009	4.7952	0.2057	4.113	4.05	0.08
	5.0056	4.8019	0.2037	4.069		
	5.0071	4.8085	0.1986	3.966		
9	4.9992	4.7095	0.2897	5.795	6.2	0.6
	5.0002	4.7031	0.2971	5.942		
	5.0005	4.6524	0.3481	6.961		
12.1	5.0059	4.6398	0.3661	7.313	7.0	0.3
	5.004	4.6504	0.3536	7.066		
	5.0075	4.6692	0.3383	6.756		

ตาราง ก-5 แสดงผลของชนิดของกรดที่ใช้ย่อยแร่ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การย่อยแร่โมนาไซต์ เมื่อใช้
 ภาวะการทดลองเป็นดังนี้: $[HCl] = 12.1 \text{ M}$, $[HNO_3] = 14.4 \text{ M}$, digest time = 2hr, 80°C , Ore/Base
 ratio = 1.0 g/4 ml, grain size = 200 mesh

Acid type	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
Conc. HCl	5.0059	4.6398	0.3661	7.313	7.0	0.3
	5.004	4.6504	0.3536	7.066		
	5.0075	4.6692	0.3383	6.756		
Conc. HNO ₃	5.0065	4.7888	0.2177	4.348	4.3	0.5
	5.0014	4.8115	0.1899	3.797		
	5.0071	4.7723	0.2348	4.689		

ตาราง ก-6 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบกับค่า pH ของ
 สารละลายมาตรฐาน La(NO₃)₃ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้: $[NaNO_3] = 0.01 \text{ M}$, $[HDEHP] = 0.012 \text{ M}$,
 $[La(NO_3)_3] = 0.00100 \text{ M}$, contact time = 60 mins, aqueous/organic ratio = 1:1

La(NO ₃) ₃	EDTA scale (ml)			$[La]_{(Aq)}$ (mM)	$[La]_{(org)}$ (mM)	%E	Mean _{%E}	SD _{%E}
	pH	start	stop					
1	0	0	1.068	1.068	0.01	0.928	-0.186 (ND)	1.03 (ND)
	0	1.082	1.082	1.082	-0.004	-0.371		
	0	1.09	1.09	1.090	-0.012	-1.11		
2	0	0	1.05	1.050	0.015	1.41	1.53	0.01
	0	1.054	1.054	1.054	0.011	1.03		
	0	1.042	1.042	1.042	0.023	2.16		
3	0	0	0.942	0.942	0.077	7.56	6	1
	1	1.972	0.972	0.972	0.047	4.61		
	0	0.954	0.954	0.954	0.065	6.38		
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19.3	ND
	0.7	1.522	0.822	0.822	0.197	19.3		
	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
5	0	0	0.762	0.762	0.257	25.2	24.6	0.6
	0.85	1.622	0.772	0.772	0.247	24.2		
	0	0.772	0.772	0.772	0.247	24.2		

ตาราง ก-7 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (Extraction percentage, %E) เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้: $[\text{NaNO}_3] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{HDEHP}] = 0.012 \text{ M}$, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 0.00100 \text{ M}$, contact time = 60 mins, aqueous/organic ratio = 1:1

pH	EDTA scale (ml)			$[\text{Nd}]_{(\text{Aq})}$ (mM)	$[\text{Nd}]_{(\text{org})}$ (mM)	%E	Mean %E	SD %E
	start	stop	total					
1	0	1.162	1.162	1.162	-0.035	-3.11	-1.21 (ND)	1.65 (ND)
	0	1.132	1.132	1.132	-0.005	-0.444		
	0	1.128	1.128	1.128	-0.001	-0.0887		
2	0	1	1.048	1.048	0.047	4.29	3.6	0.6
	0	1.056	1.056	1.056	0.039	3.56		
	0	1.062	1.062	1.062	0.033	3.01		
3	0	0.792	0.792	0.792	0.22	21.7	22.0	0.6
	0.85	1.632	0.782	0.782	0.23	22.7		
	0	0.794	0.794	0.794	0.218	21.5		
4	0	0.628	0.628	0.628	0.384	37.9	38.2	0.8
	0.75	1.366	0.616	0.616	0.396	39.1		
	0	0.632	0.632	0.632	0.38	37.6		
5	0	0.592	0.592	0.592	0.42	41.5	40	2
	0.6	1.222	0.622	0.622	0.39	38.5		
	0	0.618	0.618	0.618	0.394	38.9		

ตาราง ก-8 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบกับค่าความเข้มข้นของ HDEHP ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนของสารละลายมาตรฐาน $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้: $[\text{NaNO}_3] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{La}(\text{NO}_3)_3] = 0.0010 \text{ M}$, contact time = 60 mins, aqueous/organic ratio = 1:1

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	EDTA scale (ml)								
	[HDEHP] (mM)	start	stop	total	$[\text{La}]_{(\text{Aq})}$ (mM)	$[\text{La}]_{(\text{org})}$ (mM)	%E	Mean _{%E}	SD _{%E}
3		0	0.87	0.87	0.87	0.134	13.3	13.1	0
		1	1.878	0.878	0.878	0.126	12.5		
		0	0.868	0.868	0.868	0.136	13.5		
6		0	0.806	0.806	0.806	0.198	19.7	19.4	0.3
		0.9	1.712	0.812	0.812	0.192	19.1		
		0	0.808	0.808	0.808	0.196	19.5		
9		0	0.724	0.724	0.724	0.28	27.9	27.9	0.5
		0.8	1.528	0.728	0.728	0.276	27.5		
		0	0.718	0.718	0.718	0.286	28.4		
12		-	-	-	-	-	-	33.4	ND
		0.7	1.368	0.668	0.668	0.336	33.4		
		-	-	-	-	-	-		
24		0.6	1.162	0.562	0.562	0.442	44.0	44.2	0.5
		0	0.554	0.554	0.554	0.45	44.8		
		1.2	1.764	0.564	0.564	0.44	43.8		

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-9 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบกับค่าความเข้มข้นของ HDEHP ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้: $[\text{NaNO}_3] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 0.0010 \text{ M}$, contact time = 60 mins, aqueous/organic ratio = 1:1

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	EDTA scale (ml)								
	[HDEHP] (mM)	start	stop	total	$[\text{Nd}]_{(\text{Aq})}$ (mM)	$[\text{Nd}]_{(\text{org})}$ (mM)	%E	Mean _{%E}	SD _{%E}
3		0	0.844	0.844	0.844	0.157	15.6	15	1
		0.9	1.762	0.862	0.862	0.139	13.8		
		1	1.844	0.844	0.844	0.157	15.6		
6		0	1	0.746	0.746	0.255	25.4	25.4	0.5
		0.8	1.542	0.742	0.742	0.259	25.8		
		1	1.752	0.752	0.752	0.249	24.8		
9		0	0.65	0.65	0.65	0.351	35.0	35.2	0.5
		0.7	1.342	0.642	0.642	0.359	35.8		
		1	1.652	0.652	0.652	0.349	34.8		
12		-	-	-	-	-	-	44.8	ND
		0	0.552	0.552	0.552	0.449	44.8		
		-	-	-	-	-	-		
24		0	0.324	0.324	0.324	0.677	67.6	67	1
		0.4	0.73	0.33	0.33	0.671	67.0		
		0.8	1.146	0.346	0.346	0.655	65.4		

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-10 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบเวลาที่ใช้สกัดของสารละลายมาตรฐาน $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้: $[\text{NaNO}_3] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{La}(\text{NO}_3)_3] = 0.0010 \text{ M}$, $[\text{HDEHP}] = 0.024 \text{ M}$, aqueous/organic ratio = 1:1

La(NO ₃) ₃	EDTA scale (ml)							
	start	stop	total	[La] _(Aq) (mM)	[La] _(org) (mM)	%E	Mean _{%E}	SD _{%E}
5	0	0.606	0.606	0.611	0.397	39.4	41	2
	0.7	1.284	0.584	0.589	0.000.419	41.6		
	0.03	0.644	0.614	0.619	0.389	38.6		
	0.8	1.416	0.616	0.621	0.387	38.4		
	0	0.57	0.57	0.575	0.433	43		
	0.7	1.27	0.57	0.575	0.433	43		
10	0	0.566	0.566	0.571	0.437	43.4	43.1	0.5
	0.6	1.17	0.57	0.575	0.433	43		
	0	0.566	0.566	0.571	0.437	43.4		
	0.6	1.174	0.574	0.579	0.429	42.6		
	0	0.576	0.576	0.581	0.427	42.4		
	0.7	1.262	0.562	0.566	0.442	43.8		
15	0	0.589	0.589	0.594	0.414	41.1	41	1
	0.7	1.286	0.586	0.591	0.417	41.4		
	0.02	0.612	0.592	0.597	0.411	40.8		
	0.7	1.296	0.596	0.601	0.407	40.4		
	0	0.6	0.6	0.605	0.403	40		
	0.7	1.27	0.57	0.575	0.433	43		
30	0	0.576	0.576	0.581	0.427	42.4	42	0.8
	0.6	1.174	0.574	0.579	0.429	42.6		
	0	0.588	0.588	0.593	0.415	41.2		
	0.6	1.178	0.578	0.583	0.425	42.2		
	0	0.592	0.592	0.597	0.411	40.8		
	0.61	1.202	0.592	0.597	0.411	40.8		
60	0	0.572	0.572	0.577	0.431	42.8	42	2
	0.6	1.178	0.578	0.583	0.425	42.2		
	0	0.604	0.604	0.609	0.399	39.6		
	0.7	1.284	0.584	0.589	0.419	41.6		
	0.04	0.604	0.564	0.569	0.439	43.6		
	0.7	1.262	0.562	0.566	0.442	43.8		

ตาราง ก-11 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) เปรียบเทียบเวลาที่ใช้สกัดของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้: $[\text{NaNO}_3] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 0.0010 \text{ M}$, $[\text{HDEHP}] = 0.024 \text{ M}$, aqueous/organic ratio = 1:1

Nd(NO ₃) ₃	EDTA scale (ml)							
	start	stop	total	[Nd] _(Aq) (mM)	[Nd] _(org) (mM)	%E	Mean _{%E}	SD _{%E}
5	0	0.332	0.332	0.336	0.676	66.8	67	1
	0.4	0.72	0.32	0.323	0.685	67.7		
	0.72	1.056	0.336	0.339	0.669	66.1		
	1.1	1.432	0.332	0.335	0.673	66.5		
	0	0.306	0.306	0.308	0.700	69.1		
	0.35	0.672	0.322	0.325	0.683	67.5		
10	0	0.344	0.344	0.347	0.661	65.3	64	0.7
	0.4	0.752	0.352	0.355	0.653	64.5		
	0.8	1.164	0.364	0.367	0.641	63.4		
	1.2	1.548	0.348	0.351	0.657	64.9		
	0	0.356	0.356	0.359	0.649	64.2		
	0.4	0.752	0.352	0.355	0.653	64.5		
15	0	0.356	0.356	0.359	0.649	64.2	66	1
	0.4	0.752	0.352	0.355	0.653	64.5		
	0.8	1.13	0.33	0.333	0.675	66.7		
	1.2	1.534	0.334	0.337	0.671	66.3		
	0	0.336	0.336	0.339	0.669	66.1		
	0.4	0.722	0.322	0.325	0.683	67.5		
30	0.01	0.344	0.334	0.337	0.671	66.3	65.8	0.7
	0.4	0.73	0.33	0.333	0.675	66.7		
	0.8	1.148	0.348	0.351	0.657	64.9		
	1.2	1.544	0.344	0.347	0.661	65.3		
	0	0.336	0.336	0.339	0.669	66.1		
	0.4	0.742	0.342	0.345	0.663	65.5		
60	0	0.348	0.348	0.351	0.657	64.9	65.5	0.7
	0.4	0.734	0.334	0.337	0.671	66.3		
	0.85	1.192	0.342	0.345	0.663	65.5		
	1.2	1.54	0.34	0.343	0.665	65.7		
	0	0.352	0.352	0.355	0.653	64.5		
	0.4	0.736	0.336	0.339	0.669	66.1		

ตาราง ก-12 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) โดยเปรียบเทียบความเข้มข้นของโซเดียมไอออน ใช้ภาวะการทดลองดังนี้: $[\text{HNO}_3] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 0.0010 \text{ M}$, $[\text{HDEHP}] = 0.024 \text{ M}$, contact time = 5 mins, aqueous/organic ratio = 1:1

	[NaNO ₃] (M)	EDTA Scale (ml)			[M ⁺ _(Aq)] (mM)	[M ⁺ _(Org)] (mM)	%E	Mean _{%E}	SD _{%E}
		ini	end	total					
La	0.01	0	0.782	0.782	0.782	0.237	23.3	26	2
		0.8	1.542	0.742	0.742	0.277	27.2		
		0	0.74	0.74	0.74	0.279	27.4		
La	1.0	0	0.882	0.882	0.882	0.137	13.4	13.6	0.5
		0.9	1.774	0.874	0.874	0.145	14.2		
		0	0.884	0.884	0.884	0.135	13.2		
Nd	0.01	0.01	0.582	0.572	0.572	0.44	43.5	44	1
		0.6	1.172	0.572	0.572	0.44	43.5		
		1.2	1.754	0.554	0.554	0.458	45.3		
Nd	1.0	0	0.724	0.724	0.724	0.288	28.5	28.6	0.4
		0.8	1.518	0.718	0.718	0.294	29.1		
		0.4	1.126	0.726	0.726	0.286	28.3		

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-13 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) สารละลายโลหะแลนทาไนด์ผสม La และ Nd ซึ่งใช้ภาวะการทดลองดังนี้: $[\text{HNO}_3] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 0.0010 \text{ M}$, $[\text{HDEHP}] = 0.012 \text{ M}$, contact time = 5 mins, aqueous/organic ratio = 1:1

	EDTA Volume (ml)			$[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{Aq})}$ (mM)	$[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{org})}$ (mM)	%E	Mean _{%E}	SD _{%E}
	start	stop	total					
La + Nd	0	0.804	0.804	1.608	0.589	26.81	26.8	0.67
	0.9	1.72	0.82	1.640	0.557	25.35		
	0	0.812	0.812	1.624	0.573	26.08		
	0	0.802	0.802	1.604	0.593	26.99		
	0.9	1.7	0.8	1.600	0.597	27.17		
	0	0.798	0.798	1.596	0.601	27.36		
	0	0.802	0.802	1.604	0.593	26.99		
	0.9	1.698	0.798	1.596	0.601	27.36		
	0	0.798	0.798	1.596	0.601	27.36		

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-14 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) ตัวอย่างสารละลายกรด ซึ่งใช้ภาวะการทดลองดังนี้: pH = 3.0, [HDEHP] = 0.024 M, dilution factor = 10 contact time = 5 mins, aqueous/organic ratio = 1:1

Real Sample	EDTA scale (ml)			$[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{Aq})}$ (mM)	$[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{org})}$ (mM)	%E	Mean _{%E}	SD _{%E}
	start	stop	total					
HNO ₃	0	0.354	0.354	0.001.416	0.280	16.5	15	1
	0.4	0.756	0.356	1.424	0.272	16.0		
	0.9	1.252	0.352	1.408	0.288	17.0		
	0.01	0.378	0.368	1.472	0.224	13.2		
	0.4	0.762	0.362	1.448	0.248	14.6		
	0.8	1.164	0.364	1.456	0.240	14.2		
	0	0.362	0.362	1.448	0.248	14.6		
	0.42	0.784	0.364	1.456	0.240	14.2		
	0.8	1.158	0.358	1.432	0.264	15.6		
HCl	0	0.336	0.336	1.344	0.280	17.2	15	1
	0.4	0.744	0.344	1.376	0.248	15.3		
	0.8	1.144	0.344	1.376	0.248	15.3		
	0	0.346	0.346	1.384	0.240	14.8		
	0.45	0.794	0.344	1.376	0.248	15.3		
	0.9	1.242	0.342	1.368	0.256	15.8		
	0	0.35	0.35	1.400	0.224	13.8		
	0.4	0.748	0.348	1.392	0.232	14.3		
	0.8	1.144	0.344	1.376	0.248	15.3		

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-15 แสดงประสิทธิภาพในการสกัด (extraction percentage, %E) ตัวอย่างสารละลายกรดไนตริกโดยใช้วิธี ICP-OES วิเคราะห์แยกธาตุ ซึ่งใช้ภาวะการทดลองดังนี้: pH = 3.0, [HDEHP] = 0.024 M, dilution factor = 50 contact time = 5 mins, aqueous/organic ratio = 1:1

Sample	Counts		diluted sample (ppm)		Real sample (ppm)		%E La (SD)	%E Nd (SD)
	La (SD)	Nd (SD)	[La] (SD)	[Nd] (SD)	[La] (SD)	[Nd] (SD)		
Pre-HNO ₃	5011 (0.21)	893.7 (0.18)	12.32 (0.28)	8.50 (0.59)	615.8 (13.90)	425.0 (29.67)	21.7 (0.1)	17.7 (0.6)
Post-HNO ₃	3900 (0.052)	745.7 (0.015)	9.65 (0.28)	6.99 (0.60)	482.3 (13.88)	349.7 (29.76)		

ตาราง ก-16 สมการสำหรับคำนวณความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง La(NO₃)₃ และ Nd(NO₃)₃

Standard	Linear Range (ppm)	Linear Equation	R ²
La	10 – 100	Y = 416.25X - 115.51	0.9999
Nd	10 - 250	Y = 98.256X + 58.485	0.9999

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

ข้อมูลการเตรียมการทดลอง

ตารางที่ ข-1 ข้อมูลการเตรียมสารละลายกรดไนตริกที่ใช้ในการทดลอง

$[\text{HNO}_3]_{\text{ini}}$ (mol/L)	$[\text{HNO}_3]_{\text{new}}$ (mol/L)	$V_{[\text{HNO}_3]_{\text{ini}}}$ (ml)
0.1687	0.1000	29.64
0.1687	0.0100	2.964
0.0100 ⁺	0.0010	5.00
0.0100	0.0001	0.500
0.0001 ⁺	0.00001	5.000

⁺ ได้มาจากการเจือจางสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.1687 โมลาร์และ 0.0100 ตามลำดับ

ตารางที่ ข-2 ข้อมูลปริมาณลิแกนด์ที่เตรียมได้สำหรับการทดลอง

ความเข้มข้นของลิแกนด์ไนโคลอร์โรมีเทน (M)	ปริมาตรของ กรดไต-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก ที่นำมาใช้ (ml)
0.003	0.05
0.006	0.10
0.009	0.15
0.012	0.20
0.024	0.40

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ข-3 ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ต้องเติมลงในขวดวัดปริมาตร 20 มิลลิลิตร สำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES

ความเข้มข้น (ppm)**	[Nd(NO ₃) ₃] (ml)	[La(NO ₃) ₃] (ml)
10	0.134	0.129
20	0.267	0.258
30	0.401	0.386
40	0.535	0.515
50	0.668	0.643
100	1.335	1.285
150	2.005	1.930
250	3.340	3.215
500	6.680	6.430

** ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน Nd(NO₃)₃ และ La(NO₃)₃ นั้นมีค่าดังนี้ [Nd(NO₃)₃] = 0.01038 M คิดเป็น 1497.23 ppm [La(NO₃)₃] = 0.01120 M คิดเป็น 1555.47 ppm

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

การคำนวณเชิงสถิติ

ค-1 การคำนวณค่าเฉลี่ย X'

$$X' = \frac{\sum_{i=0}^n X_i}{n}$$

เมื่อ X_i = ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

n = จำนวนข้อมูลการทดลอง

X' = ค่าเฉลี่ย

ค-2 การคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (X_i - X')^2}{n - 1}}$$

เมื่อ X_i = ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

X' = ค่าเฉลี่ย

n = จำนวนข้อมูลการทดลอง

ค-3 การบวกและลบ uncertainty Y'

$$Y' = \sqrt{\sum_{i=0}^n Y_i^2}$$

เมื่อ Y_i = ค่าความคลาดเคลื่อนที่วัดได้จากการทดลอง

ค-4 การคูณและหาร uncertainty Y'

$$Y' = \sqrt{\sum_{i=0}^n \left(\frac{Y_i}{X_i}\right)^2}$$

เมื่อ Y_i = ค่าความคลาดเคลื่อนที่วัดได้จากการทดลอง

X_i = ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

ประวัติผู้วิจัย

นาย อำนาจ สุขเปีย เกิดเมื่อวันที่ 29 มีนาคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดสมุทรปราการ สำเร็จ การศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนก วิทย์-คณิต จากโรงเรียนวัดทรงธรรม จังหวัด สมุทรปราการ เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาตรี หลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554

ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจากจบการศึกษาปริญญาตรี 13/7 หมู่ 15 ซอยเทศบาล
ปู่เจ้าสมิงพราย 21 ถนนปู่เจ้าสมิงพราย ตำบลบางหญ้าแพรก อำเภอพระประแดง จังหวัดสมุทรปราการ
10130



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย