



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การแยกไอออนแลนทาไนด์โดยใช้ไอออนิกลิควิดและมาสก์กิงเอเจนต์	
	Separation of lanthanide ions using ionic liquids and masking agents	
ชื่อนิสิต	นางสาวสิริวิรินทร์ วุฑฒินันท์	เลขประจำตัว 5933104323
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2562	

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การแยกแลนทาไนด์ไอออนโดยใช้ไอออนิกลิควิดและมาร์กิงเอเจนต์
Separation of lanthanide ions using ionic liquids and masking agents

โดย
นางสาวสิริวิรินทร์ วุฑฒินันท์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562

โครงการ การแยกแลนทาไนด์ไอออนโดยใช้ไอออนิกลิควิดและมาส์กิงเอเจนต์

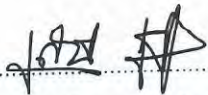
โดย นางสาวสิริวิรินทร์ วุฑฒินันท์


ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|--|------------------|
| 1. รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณวี ไชยอนันต์สุจริต | ประธานกรรมการ |
| 2. รองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิมยิ้ม | กรรมการ |
| 3. รองศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์ | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์)
อาจารย์ที่ปรึกษา


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วันที่ 10 เดือน พฤษภาคม พ.ศ.2563

ชื่อโครงการ การแยกแลนทานาไนด์ไอออนโดยใช้ไอออนิกลิควิดและมาส์กิงเอเจนต์
 ชื่อนิสิตโครงการ นางสาวสิริวิรัตน์ วุฑฒินันท์ เลขประจำตัว 5933104323
 ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์
 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

แลนทานาไนด์เป็นโลหะที่มีประโยชน์หลายอย่างโดยเฉพาะในเทคโนโลยีแห่งอนาคต แต่การแยกโลหะแลนทานาไนด์ออกเป็นชนิดเดียวเพื่อนำมาใช้ประโยชน์ยังทำได้ยาก งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการแยกไอออนแลนทานาไนด์ออกจากสารละลายด้วยการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว-ของเหลว โดยใช้ไอออนิกลิควิดเป็นเฟสอินทรีย์ ร่วมกับการใช้คราวน์อีเทอร์เป็นมาส์กิงเอเจนต์ในชั้นน้ำ ในการสังเคราะห์ไอออนิกลิควิด 1-บิวทิล-3-เมทิลอิมิดาโซเลียมเฮกซะฟลูออโรโรฟอสเฟต ([Bmim][PF₆]) เพื่อใช้ในการสกัด พบว่าวิธีที่ดีที่สุดคือการสังเคราะห์ผ่าน 1-บิวทิล-3-เมทิลอิมิดาโซเลียมคลอไรด์ ([Bmim][Cl]) ร่วมกับการใช้กรดเฮกซะฟลูออโรฟอสฟอริก (HPF₆) มากเกินพอ ได้ร้อยละผลได้เท่ากับ 71.0 การศึกษาผลของการใช้มาส์กิงเอเจนต์พบว่าการใช้ 12-crown-4 เป็นมาส์กิงเอเจนต์ช่วยตรึงแยกไตรวาเลนต์นีโอดิเมียม (Nd³⁺) ไว้ในชั้นน้ำได้ดีที่สุด สำหรับการสกัดแลนทานาไนด์ไอออนแบบวัฏภาคของเหลว-ของเหลวจากชั้นน้ำสู่ชั้น [Bmim][PF₆] และตรวจวัดปริมาณไอออนด้วย ICP-OES นั้น พบว่าการสกัด Nd³⁺ ด้วย [Bmim][PF₆] โดยไม่ใช้ลิแกนด์ และเมื่อใช้กรด-(2-เอทิลเฮกซิล)ฟอสฟอริก (DEHPA) เป็นตัวสกัดร่วมด้วย ให้ค่าร้อยละการสกัดเท่ากับ 14.6 และ 100 ตามลำดับ การทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการใช้ DEHPA ร่วมกับ [Bmim][PF₆] ใช้สกัดนีโอดิเมียมที่ความเข้มข้น 0.1 mM ได้ดี และคาดว่า การแยกไอออนแลนทานาไนด์ออกเป็นชนิดเดียว โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Nd³⁺ ซึ่งเป็นไอออนแลนทานาไนด์ไอออนที่มีมูลค่าสูงออกจาก La³⁺ และ Ce³⁺ ทำได้โดยใช้คราวน์อีเทอร์ขนาดใหญ่เพื่อตรึงไอออนที่ไม่ต้องการไว้ในชั้นน้ำ

คำสำคัญ : แลนทานาไนด์ ไอออนิกลิควิด มาส์กิงเอเจนต์ การสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว กรด-(2-เอทิลเฮกซิล)ฟอสฟอริก

Title Separation of lanthanide ions using ionic liquids and masking agents
Student names Miss Sirirawin Vuthinantha ID 5933104323
Advisor Associate Professor Dr. Saowarux Fuangswadi
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2019

Abstract

Lanthanides have been widely used in many applications notably those involve futuristic technologies, but their separation into single metal elements is extremely challenging. This research interested in separation of lanthanide ions from aqueous solution through liquid-liquid extraction using ionic liquid as organic phase coupled with crown ether as selective masking agents in aqueous phase. It was found that the best way to synthesize ionic liquid 1-butyl-3 methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim][PF₆]) was via a reaction of 1-butyl-3 methylimidazolium chloride ([Bmim][Cl]) with excess hexafluorophosphoric acid (HPF₆), giving 71.0 %yield. The selectivity of 12-crown-ether to hold trivalent neodymium (Nd³⁺) in aqueous phase was found in the study of the effect of masking agents. The extraction of Nd³⁺ from aqueous phase to [Bmim][PF₆] using pure [Bmim][PF₆] and bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) as extractant in [Bmim][PF₆] and employing ICP-OES for quantitative analysis showed the percentage extraction of Nd³⁺ equal to 14.6% and 100%, respectively. This work demonstrated that DEHPA in [Bmim][PF₆] could effectively extract 0.1 mM Nd³⁺. It is predicted that separation of lanthanide ions into single ones, particularly the high valued Nd³⁺ from La³⁺ and Ce³⁺, could be achieved by using large crown ethers to restrain unwanted ions in aqueous phase.

Keywords : lanthanide, ionic liquids, masking agents, liquid-liquid extraction, bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการทำวิจัย ตลอดจนความช่วยเหลือและเอื้อเฟื้อห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งเครื่องมือและสารเคมีในการทำวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณวิไล ไชยอนันต์สุจริต ประธานกรรมการโครงการและรองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม กรรมการโครงการ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

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

โครงการนี้ได้รับการเงินสนับสนุนจากโครงการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปีการศึกษา 2562 คณะผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดาของผู้วิจัย รวมทั้งเพื่อนๆ ที่คอยให้กำลังใจ และความช่วยเหลือจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้วิจัย

นางสาวสิริวิรินทร์ วุฑฒินันท์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	ง
Abstract.....	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ซ
สารบัญรูป.....	ฅ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาคผนวก	ฎ
สัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมา	1
1.2 ไอออนิกลิควิดที่ใช้ในการสกัดไอออนแลนทาไนด์.....	3
1.3 ลิแกนด์ที่ใช้สกัดธาตุกลุ่มแลนทาไนด์	5
1.4 มาสก์กิงเอเจนต์ที่ใช้ในการสกัดธาตุกลุ่มแลนทาไนด์.....	7
1.5 เทคนิคที่ใช้ในการทดลอง.....	8
1.5.1 การไทเทรตสารเชิงซ้อน (complexometric titration).....	8
1.5.2 การสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE).....	10
1.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	13
1.7 ระบบการสกัดที่ต้องการศึกษา.....	15
1.8 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	18
1.9 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	18
บทที่ 2 ทฤษฎีและวิธีการทดลอง.....	19
2.1 อุปกรณ์ เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	19
2.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	19
2.1.2 วัสดุและอุปกรณ์.....	20
2.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	21
2.1.4 การเตรียมสารละลายต่างๆ.....	21
2.2 การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆].....	23
2.2.1 การสังเคราะห์ potassium hexafluorophosphate (KPF ₆)	23
2.2.2 การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยคลื่นไมโครเวฟ [33]....	23

2.2.3	การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยการรีฟลักซ์ [34].....	24
2.2.4	การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] จาก [Bmim][Cl].....	24
2.3	ขั้นตอนการสกัดไอออนแลนทาไนด์ชนิดเดียว	26
2.4	การวิเคราะห์ปริมาณไอออนแลนทาไนด์ด้วยเทคนิค ICP-OES เพื่อวิเคราะห์เชิงปริมาณ	26
บทที่ 3	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	27
3.1	การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆].....	27
3.1.1	การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยคลื่นไมโครเวฟ.....	28
3.1.2	การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยวิธีการรีฟลักซ์	29
3.1.3	การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] จาก [Bmim][Cl].....	30
3.2	การศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดไอออนแลนทาไนด์(III)เดี่ยวออกจากสารละลาย.....	35
3.2.1	การสกัดด้วยไดคลอโรมีเทนร่วมกับ DEHPA.....	35
3.2.2	ผลการสกัดด้วย [Bmim][PF ₆]	36
3.2.3	ผลการสกัดด้วย [Bmim][PF ₆] ร่วมกับ DEHPA.....	38
บทที่ 4	สรุปผลการทดลอง.....	41
	เอกสารอ้างอิง.....	42
	ภาคผนวก	47
	ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง	48
	ภาคผนวก ข การคำนวณเชิงสถิติ.....	52
	ประวัติผู้วิจัย	53

สารบัญรูป

รูปที่ 1 โครงสร้างของสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับ EDTA.....	9
รูปที่ 2 โครงสร้างของไซลินอลออเรนจ์ (xylenol orange).....	9
รูปที่ 3 กราฟแสดง pH ต่ำสุดที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตโลหะไอออนชนิดต่างๆ กับ EDTA.....	10
รูปที่ 4 ผังการสกัดแยกด้วยเทคนิค LLE ทั่วไป [23]	11
รูปที่ 5 ผังการสกัดด้วยเทคนิค LLE โดยใช้ลิแกนด์เป็นตัวสกัด.....	11
รูปที่ 6 ผังการสกัดแยกโลหะด้วยเทคนิค LLE โดยใช้ไอออนิกลิควิดและมาส์กิงเอเจนต์.....	12
รูปที่ 7 ขั้นตอนการสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆].....	16
รูปที่ 8 แผนผังการสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] ที่ศึกษาในโครงการวิจัยนี้.....	23
รูปที่ 9 การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยคลีนไมโครเวฟ [33].....	24
รูปที่ 10 การสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยวิธีการรีฟลักซ์ [34].....	24
รูปที่ 11 การสังเคราะห์ [Bmim][Cl].....	25
รูปที่ 12 ค่า chemical shift ของโปรตอนใน a) [Bmim][PF ₆] และ b) [Bmim][Cl].....	28
รูปที่ 13 ¹ H-NMR ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] ด้วยคลีนไมโครเวฟ.....	29
รูปที่ 14 ¹ H-NMR ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] ด้วยการรีฟลักซ์.....	30
รูปที่ 15 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไอออนิกลิควิดผ่าน N,N'-dialkylimidazolium salt [40]	31
รูปที่ 16 ¹ H-NMR ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ [Bmim][Cl].....	32
รูปที่ 17 ¹ H-NMR ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] โดยใช้ HPF ₆ พอดี.....	33
รูปที่ 18 ¹ H-NMR ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] โดยใช้ HPF ₆ มากเกินไป.....	34
รูปที่ 19 โครงสร้างของสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะ M ⁿ⁺ กับ 18-crown-6.....	36
รูปที่ 20 ผลการสกัด Nd ³⁺ ความเข้มข้นต่างๆ ที่ pH 5.....	37
รูปที่ 21 ผลการสกัด Nd ³⁺ ด้วย [Bmim][PF ₆] เมื่อไม่มีและมี DEHPA ที่ pH 5.....	38
รูปที่ 22 โครงสร้างของ [Ln(DEHPA) ₃ (DEPA) ₃].....	39

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 ตัวอย่างไอออนิกลิควิดที่ใช้ในการสกัดไอออนแลนทาไนด์.....	4
ตารางที่ 2 ตัวอย่างลิแกนด์ที่ใช้สกัดไอออนแลนทาไนด์.....	6
ตารางที่ 3 ตัวอย่างคราวน์อีเทอร์ที่ใช้สกัดไอออนแลนทาไนด์.....	8
ตารางที่ 4 สมบัติทางกายภาพของ 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [27].....	16
ตารางที่ 5 สมบัติทางกายภาพของ di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid [29].....	17
ตารางที่ 6 คราวน์อีเทอร์ที่ใช้เป็นมาส์กิงเอเจนต์ในงานวิจัยนี้ [30-32].....	18
ตารางที่ 7 ความแตกต่างของการสังเคราะห์ [Bmim][PF ₆] จาก [Bmim][Cl].....	25
ตารางที่ 8 ผลการสกัด Nd ³⁺ 2mM ด้วย DEHPA ในไดคลอโรมีเทนที่ pH 3.....	35
ตารางที่ 9 ผลการสกัด Nd ³⁺ 2 mM ด้วย [Bmim][PF ₆] ที่ pH 3 – 5.....	36
ตารางที่ 10 ผลการสกัดแลนทาไนด์ 0.1 mM ที่ภาวะต่างๆ (tentative).....	39

สารบัญภาคผนวก

ตาราง ก-1 ความเข้มข้นที่แน่นอนของ $Nd(NO_3)_3$ $La(NO_3)_3$ และ $Ce(NO_3)_3$ จากการไทเทรตด้วย EDTA 48

ตาราง ก-2 ประสิทธิภาพในการสกัด (percentage extraction, %E) เปรียบเทียบผลของชนิดมาส์กิ้งเอเจนต์ที่ใช้ในการสกัดของสารละลายมาตรฐาน $Nd(NO_3)_3$ ในไดคลอโรมีเทน ใช้ภาวะการทดลองดังนี้ $[Nd(NO_3)_3] = 2 \text{ mM}$, $[DEHPA] = 20 \text{ mM}$, $[crown \text{ ether}] = 20 \text{ mM}$ contact time = 32 mins aqueous/organic ratio = 1:1 pH = 3..... 48

ตาราง ก-3 ประสิทธิภาพในการสกัด percentage extraction, %E ในการสกัดของสารละลายมาตรฐาน $Nd(NO_3)_3$ ใน $[Bmim][PF_6]$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้ $[Nd(NO_3)_3] = 2 \text{ mM}$, $[crown \text{ ether}] = 20 \text{ mM}$ contact time = 32 mins aqueous/organic ratio = 5:1 pH = 3 – 5..... 49

ตาราง ก-4 ประสิทธิภาพในการสกัด (percentage extraction, %E) เปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน $Nd(NO_3)_3$ ใน $[Bmim][PF_6]$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้ $[Nd(NO_3)_3] = 1 \text{ mM}$ $[Nd(NO_3)_3] = 0.1 \text{ mM}$ contact time = 32 mins aqueous/organic ratio = 5:1 pH = 5 49

ตาราง ก-5 ประสิทธิภาพในการสกัด (percentage extraction, %E) ในการสกัดของสารละลายมาตรฐาน $Nd(NO_3)_3$ ใน $[Bmim][PF_6]$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้ $[Nd(NO_3)_3] = 0.1 \text{ mM}$, $[DEHPA] = 1 \text{ mM}$, contact time = 32 mins, aqueous/organic ratio = 5:1, pH = 5 50

ตาราง ก-6 ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ต้องเติมในขวดพลาสติกให้มีปริมาตรสุดท้าย 10 mL สำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES ในช่วงความเข้มข้น $2 \times 10^{-5} - 14 \times 10^{-5} \text{ M}$ 50

ตาราง ก-7 ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ต้องเติมในขวดพลาสติกให้มีปริมาตรสุดท้าย 10 mL สำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES ในช่วงความเข้มข้น $2 \times 10^{-6} - 14 \times 10^{-6} \text{ M}$ 50

รูปที่ ก-1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณ (counts) กับความเข้มข้นของโลหะไอออน ($2 \times 10^{-5} - 14 \times 10^{-5} \text{ M}$) ของสารละลาย $Nd(NO_3)_3$ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES..... 51

รูปที่ ก-2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณ (counts) กับความเข้มข้นของโลหะไอออน ($2 \times 10^{-6} - 14 \times 10^{-6} \text{ M}$) ของสารละลาย $Nd(NO_3)_3$ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES 51

สัญลักษณ์และคำย่อ

%	percent
DEHPA	bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid
[Bmim][PF ₆]	1-butyl-3 methylimidazolium hexafluorophosphate
[Bmim][Cl]	1-butyl-3 methylimidazolium chloride
HPF ₆	hexafluorophosphoric acid
%E	ประสิทธิภาพการสกัด
mM	มิลลิโมลาร์
M	โมลาร์
pH	ค่าพีเอช
SD	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
mL	มิลลิลิตร
g	กรัม
cm ³	ลูกบาศก์เซนติเมตร
°C	องศาเซลเซียส
R ²	correlation coefficient of determination
ICP-OES	inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy
¹ H-NMR	proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid
LLE	liquid-liquid extraction

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

แลนทานไนด์ (lanthanide) เป็นโลหะกลุ่มหนึ่งในตารางธาตุ มีเลขอะตอมตั้งแต่ 57 ถึง 71 ได้แก่ แลนทานัม (lanthanum, La) ซีเรียม (cerium, Ce) นีโอไดเมียม (neodymium, Nd) พรเซอไดเมียม (praseodymium, Pr) โพรมิเทียม (promethium, Pm) ซามาเรียม (samarium, Sm) ยูโรเปียม (europium, Eu) แกโดลิเนียม (gadolinium, Gd) เทอร์เบียม (terbium, Tb) ดิสโพรเซียม (dysprosium, Dy) โฮล์เมียม (holmium, Ho) เออร์เบียม (erbium, Er) อิตเทอร์เบียม (ytterbium, Yb) ทูเลียม (thulium, Tm) และลูเทอเรียม (lutetium, Lu) ธาตุกลุ่มนี้จัดเป็นธาตุหายากหรือ rare earth element ตามนิยามของสหพันธ์เคมีบริสุทธิ์และประยุกต์สากล (International Union of Pure and Applied Chemistry หรือ IUPAC) ซึ่งประกอบไปด้วยธาตุทั้งหมด 17 ชนิดรวมสแกนเดียม (scandium, Sc) และอิตเทรียม (yttrium, Y) มีลักษณะทางกายภาพและเคมีที่แตกต่างจากกลุ่มอื่นๆ โดยโลหะกลุ่มนี้มีลักษณะการจัดอิเล็กตรอนวงนอกสุดเต็มก่อนเติมอิเล็กตรอนตัวท้ายตามเลขอะตอมเข้าไปในออร์บิทัลเอฟซึ่งอยู่ชั้นใน ทำให้โลหะกลุ่มนี้จัดเป็นกลุ่ม f-block ซึ่งมีสมบัติทางเคมีแตกต่างจากธาตุในกลุ่มธาตุหลัก (main elements) เช่น ขนาดของอะตอมของธาตุในกลุ่มนี้มีขนาดใกล้เคียงกันมากจากการหดตัวของแลนทานไนด์ (lanthanide contraction) มีความเป็นแม่เหล็กสูงเมื่อเทียบกับธาตุกลุ่มอื่น ผลของการจัดเรียงอิเล็กตรอน (electron configurations) ของแลนทานไนด์ในออร์บิทัลเอฟซึ่งอยู่ชั้นในเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้นนี้ ทำให้ธาตุในกลุ่มนี้มีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่คล้ายกัน การแยกธาตุในกลุ่มนี้แลนทานไนด์ออกเป็นธาตุชนิดเดียวที่มีความบริสุทธิ์สูงจึงทำได้ยาก [1] แม้ว่าธาตุแลนทานไนด์จะเป็นที่รู้จักมานาน แต่ความเจริญก้าวหน้าทางวิทยาการของธาตุในกลุ่มนี้เพิ่งเกิดขึ้นในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 จากโครงการแมนฮัตตัน (Manhattan project) [2] ซึ่งเป็นโครงการสร้างระเบิดปรมาณูโดยได้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวโยงมาถึงธาตุในกลุ่มแลนทานไนด์ด้วย

โลหะกลุ่มแลนทานไนด์มีประโยชน์ที่หลากหลาย เป็นกลุ่มโลหะที่มีบทบาทสำคัญในการผลิตอุปกรณ์เทคโนโลยีขั้นสูงต่างๆ โดยเฉพาะเทคโนโลยีแห่งอนาคต ทั้งในด้านอุตสาหกรรม เช่น เป็นส่วนผสมในการผลิตแม่เหล็กถาวรกำลังสูงที่ใช้ในแผงวงจรอิเล็กทรอนิกส์สำหรับผลิตโทรศัพท์มือถือ กังหันลมผลิตไฟฟ้า แบตเตอรี่กำลังสูง อุปกรณ์คอมพิวเตอร์และจอภาพต่างๆ รวมไปถึงวัสดุอุปกรณ์ด้านการแพทย์ เช่น เครื่องมือถ่ายภาพเอกซเรย์ เครื่องเอ็มอาร์ไอ เป็นต้น โดยข้อมูลจากอุตสาหกรรมการสื่อสารทางไกลนานาชาติพบว่า ในปี ค.ศ. 1998 มีประชากรทั้งโลกเพียง 5.3% ที่ใช้โทรศัพท์มือถือที่ใช้แบตเตอรี่ที่ผลิตจากโลหะกลุ่มแลนทานไนด์ เช่น แลนทานัม ซีเรียมและนีโอไดเมียม แต่เมื่อถึงปี ค.ศ. 2017 พบปริมาณการใช้โทรศัพท์เพิ่มขึ้นเป็น 103.4% โดยประชากรส่วนหนึ่งมีโทรศัพท์มือถือมากกว่า 1 เครื่อง มีการคาดการณ์จากตลาดแรร์เอิร์ธทั่วโลกว่ามูลค่าของธาตุในกลุ่มแลนทานไนด์ในปี ค.ศ. 2020 จะมีการเติบโตถึง 1.1 หมื่นล้านดอลลาร์ [3] แสดงให้เห็นถึงความต้องการใช้ธาตุกลุ่มนี้ในปัจจุบันที่สูงขึ้นอย่างมากตามความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีของโลก

แหล่งแร่ตามธรรมชาติของโลหะกลุ่มแลนทาไนด์มีหลายชนิด โดยมีสินแร่สำคัญ คือ โมนาไซต์ (monazite) บาสต์เนไซต์ (bastnaesite) ซีไรต์ (cerite) ยูซีไนต์ (eucenite) ซีโนไทม์ (xenotime) และ กาโดลิไนต์ (gadolinite) [4] เนื่องจากธาตุเหล่านี้ฝังอยู่ในแร่ที่ไม่ละลายน้ำและมักมีธาตุในกลุ่มนี้รวมกันหลายตัว จึงต้องทำการย่อยแร่ (digestion) เพื่อเปลี่ยนให้แลนทาไนด์อยู่ในรูปไอออนในสารละลายก่อนเพื่อให้แยก (separation) โลหะในกลุ่มนี้ออกจากกันได้สะดวกมากขึ้น กระบวนการย่อยแร่มีหลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของแร่ต้นกำเนิด เช่น การย่อยแร่โมนาไซต์โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น หรือด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ตามด้วยกรดไฮโดรคลอริก [5] เป็นต้น เมื่อได้แลนทาไนด์ในรูปของสารละลายผสมจากกระบวนการย่อยแร่แล้ว ขั้นตอนต่อไปคือการแยกไอออนแลนทาไนด์ออกจากกัน ปัจจุบันมีการศึกษาการแยกไอออนแลนทาไนด์หลายวิธี เช่น วิธีการสกัดและตกตะกอนแลนทาไนด์ด้วยสารละลายอินทรีย์ โดยใช้ mono-2-ethylhexyl-(2-ethylhexyl) phosphonic acid (MEHEHP) ใน kerosene เป็นลิแกนด์เพื่อสกัดแลนทาไนด์จากชั้นน้ำให้อยู่ในชั้นสารอินทรีย์ แล้วทำการแยกไอออนแลนทาไนด์ออกจากสารละลายอินทรีย์โดยตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก [6] วิธีอื่นในการแยกแลนทาไนด์คือการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งแยกไอออนกลุ่มนี้ผ่านระบบ high-pressure ion exchange โดยคอลัมน์ที่บรรจุด้วย Dowex50 resin [7] เป็นต้น

วิธีการแยกธาตุแลนทาไนด์อีกวิธีที่ได้รับความนิยม คือ การสกัดด้วยตัวทำละลาย เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน และเลือกใช้ตัวทำละลายได้หลากหลาย แต่เนื่องจากสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่คล้ายกันของธาตุในกลุ่มนี้ ทำให้การแยกธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ออกเป็นชนิดเดียวกันนั้นทำได้ยาก การเลือกชนิดของตัวทำละลายในการสกัดจึงมีความสำคัญมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่องานวิจัยในปัจจุบันให้ความสำคัญกับการลดการใช้สารอินทรีย์เพื่อลดมลพิษ โดยเรียกการศึกษานี้ว่า green chemistry การเลือกใช้ตัวทำละลายในกระบวนการสกัดที่ระเหยได้น้อยจึงมีความน่าสนใจและตอบสนองต่อทิศทางการทำวิจัยในปัจจุบัน ตัวทำละลายหนึ่งที่มีความน่าสนใจเพื่อทดแทนตัวทำละลายอินทรีย์คือสารประเภทไอออนิกลิควิด (ionic liquids, ILs)

ไอออนิกลิควิดเป็นสารละลายเกลือที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้รับการค้นพบเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1888 โดย S. Gabriel and J. Weiner ประกอบไปด้วยไอออนบวกอินทรีย์ขนาดใหญ่และไอออนลบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ที่ยึดกันด้วยแรงคูลอมบ์ (coulomb interaction) มีสมบัติที่หลากหลาย คือ มีความดันไอต่ำ กลายเป็นไอยาก ไม่ไวไฟ ทนความร้อนได้มากกว่า $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ละลายในสารอินทรีย์และอนินทรีย์ขนาดใหญ่สามารถออกแบบสมบัติจากโครงสร้างได้อย่างหลากหลาย [8] สมบัติเหล่านี้ทำให้ไอออนิกลิควิดได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการสกัด เนื่องจากมีความเป็นพิษน้อยกว่าสารอินทรีย์หรือกล่าวได้ว่าเป็นตัวทำละลายสีเขียว (green solvents) และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้ การสกัดด้วยตัวทำละลายประเภทไอออนิกลิควิดจึงจัดเป็นกระบวนการที่ยั่งยืน (sustainable process) โดยทั่วไป นิยมเขียนชื่อย่อของไอออนิกลิควิดโดยแยกไอออนบวกและไอออนลบออกจากกันโดยไม่แสดงประจุในวงเล็บกำมปู เป็น [ไอออนบวก][ไอออนลบ] เช่น 1-butyl-3-methylimidazolium chloride มีไอออนบวกเป็น 1-butyl-3-methylimidazolium หรือ Bmim^+ มีแอนไอออนเป็น Cl^- เขียนชื่อย่อได้เป็น $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ เป็นต้น

แม้การใช้ไอออนิกลิควิดในการสกัดจะเป็นแนวทางที่น่าสนใจในการสกัดไอออนแลนทาไนด์ แต่เนื่องจากสมบัติที่คล้ายคลึงกันมากของไอออนกลุ่มนี้ ทำให้การใช้มาสก์กิงเอเจนต์ (masking agents) ที่มีความจำเพาะในการเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนแลนทาไนด์ระหว่างการสกัด เป็นอีกแนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกธาตุกลุ่มนี้ออกจากกันเป็นชนิดเดียว

การสกัดธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์เพื่อเพิ่มผลผลิตของธาตุแลนทาไนด์ให้เพียงพอต่อความต้องการของตลาดโลกเป็นเรื่องสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อการแยกธาตุแลนทาไนด์นั้นยังทำได้ยากในปัจจุบัน โครงการวิจัยนี้จึงต้องการพัฒนาวิธีการแยกไอออนแลนทาไนด์ที่ได้จากการย่อยแร่โมนาไซต์ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็น La^{3+} Ce^{3+} และ Nd^{3+} โดยใช้ไอออนิกลิควิดร่วมกับการใช้มาสก์กิงเอเจนต์ ซึ่งจะเป็นการช่วยเพิ่มปริมาณของธาตุแลนทาไนด์บริสุทธิ์ให้ทันต่อความต้องการใช้งานของโลกในปัจจุบัน

1.2 ไอออนิกลิควิดที่ใช้ในการสกัดไอออนแลนทาไนด์

ในปัจจุบันมีการศึกษาการสกัดแยกธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์หรือแรร์เอิร์ธด้วยไอออนิกลิควิดแทนการใช้ตัวละลายอินทรีย์หลายชนิด ดังข้อมูลที่สรุปในตารางที่ 1 เช่น การใช้ trioctylmethylammonium mono-(2-ethylhexyl)-2-ethylexylphosphonate หรือ [N1888][EHEHP] เพื่อสกัด Lu^{3+} และธาตุในกลุ่ม heavy rare earth elements (HREEs) เช่น Ho^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} พบว่า [N1888][EHEHP] เป็นไอออนิกลิควิดที่สกัดธาตุในกลุ่ม HREEs ได้ดีที่สุดในบรรดาไอออนิกลิควิดที่มีแอนไอออนเป็น EHEHP เนื่องจาก HREEs เกิดอันตรกิริยากับคู่อิเล็กตรอนของออกซิเจนในโครงสร้างของ [N1888][EHEHP] ได้ดี [9]

การศึกษากการใช้ bis(trifluoromethylsulfonyl)imide หรือ [Chol][Tf₂N] เป็นตัวทำละลายร่วมกับการใช้ choline hexafluoroacetylacetonate หรือ [Chol][hfac] เป็นลิแกนด์หรือตัวสกัด (extractant) ในการสกัด Nd^{3+} พบว่าการสกัด Nd^{3+} เป็นผลมาจากอันตรกิริยาของ Nd^{3+} กับ choline counter ion [10] ในขณะที่การใช้ tricaprylmethylammonium nitrate หรือ [A336][NO₃] [11] และ 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate หรือ [C₈mim][PF₆] [12] เพื่อแยก Sc^{3+} ซึ่งเป็นธาตุหนึ่งในกลุ่มแรร์เอิร์ธออกจากแลนทาไนด์ โดยใช้ alkylated phosphine oxides ชื่อ Cyanex925 ซึ่งละลายได้ดีในไอออนิกลิควิดทั้งสองเป็นตัวสกัด พบว่าสามารถแยก Sc^{3+} ออกมาได้ เพราะ Sc^{3+} มีแรงกระทำกับคู่อิเล็กตรอนของออกซิเจนใน Cyanex925

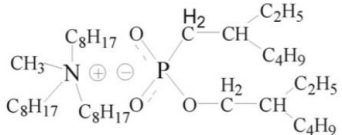
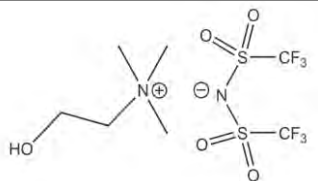
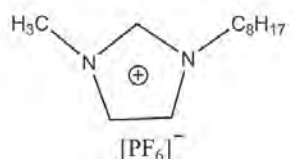
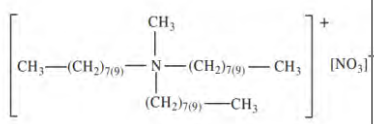
นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาการสกัด Nd^{3+} โดยใช้ Cyanex923 เป็นตัวสกัดในไอออนิกลิควิดที่แตกต่างกัน 5 ชนิด คือ (1) 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide หรือ [C₄mim][Tf₂N] (2) 1-decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide หรือ [C₁₀mim][Tf₂N] (3) methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide หรือ [N₁₄₄₄][Tf₂N] (4) methyltrioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide หรือ [N₁₈₈₈][Tf₂N] และ (5) trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide หรือ [P₆₆₆₁₄][Tf₂N] พบว่าความสามารถในการสกัด Nd^{3+} ที่ต่างกันเป็นผลมาจากความชอบน้ำของไอออนบวก (hydrophilic cation) ใน

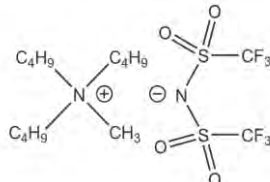
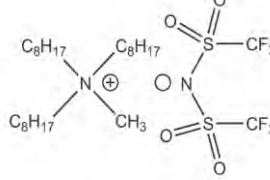
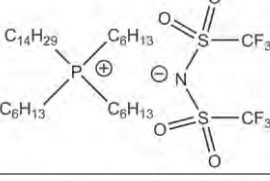
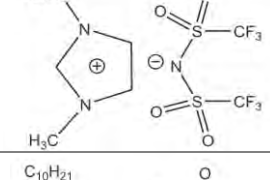
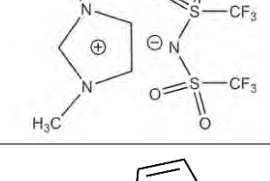
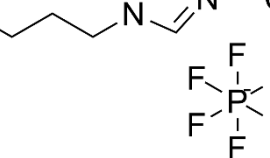
ไอออนิกลิควิด โดยพบว่าไอออนบวกชอบน้ำที่มีขนาดเล็กสามารถสกัด Nd^{3+} ได้ดีกว่าเนื่องจากละลายในน้ำ และเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ในการสกัดได้ [13]

การศึกษาการใช้ 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate หรือ [Bmim][PF₆] ร่วมกับ octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO) เป็นตัวสกัด Ce^{3+} Eu^{3+} และ Y^{3+} พบว่า CMPO เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนแลนทาไนด์ได้ทั้งสามชนิด ทำให้สามารถสกัด Ce^{3+} Eu^{3+} และ Y^{3+} ได้ [14]

จากตัวอย่างของไอออนิกลิควิดที่ใช้สกัดไอออนแลนทาไนด์ดังโครงสร้างในตารางที่ 1 เห็นได้ชัดว่าทั้งไอออนบวกที่เป็นสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ และไอออนลบซึ่งเป็นได้ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์นี้ มีโครงสร้างที่แตกต่างกันมากมาย แสดงให้เห็นถึงความเป็น designer solvents ของไอออนิกลิควิด [15] ที่ทำให้เลือกสมบัติความชอบหรือไม่ชอบน้ำได้จากการเลือกไอออนระหว่างการสังเคราะห์ไอออนิกลิควิด โดยทั่วไป ไอออนิกลิควิดที่มีไอออนลบขนาดเล็กจะละลายในน้ำได้ เช่น 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride หรือ [Bmim][Cl] เป็นต้น ในขณะที่ [Bmim][PF₆] ประกอบด้วยไอออนลบ PF₆⁻ ซึ่งเป็นไอออนลบขนาดใหญ่ ทำให้ไอออนิกลิควิดชนิดนี้ไม่สามารถละลายน้ำได้

ตารางที่ 1 ตัวอย่างไอออนิกลิควิดที่ใช้ในการสกัดไอออนแลนทาไนด์

ไอออนิกลิควิด (+ ตัวสกัด)	โครงสร้างของไอออนิกลิควิด	ลักษณะสำคัญ	Ref.
[N ₁₈₈₈][EHEHP]		สกัดธาตุในกลุ่ม HREEs ได้ดี	[9]
[Chol][Tf ₂ N]		สกัด Nd^{3+} เมื่อทำงานร่วมกับลิแกนด์	[10]
[C8mim][Tf ₂ N] + Cyanex 925		สกัด Sc^{3+} ได้	[11], [12]
[A336][NO ₃] + Cyanex 925			

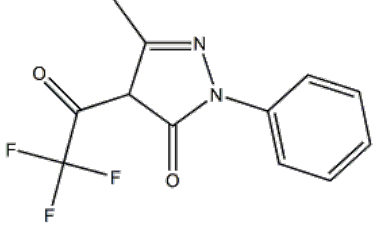
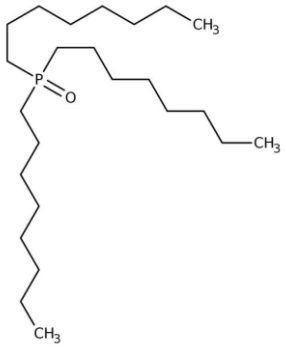
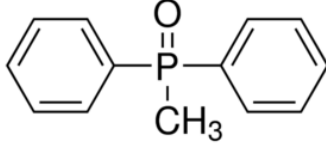
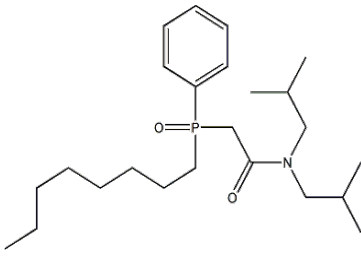
ไอออนิกลิควิด (+ ตัวสกัด)	โครงสร้างของไอออนิกลิควิด	ลักษณะสำคัญ	Ref.
[N ₁₄₄₄][Tf ₂ N] + Cyanex 923		สกัด Nd ³⁺ ได้	[13]
[N ₁₈₈₈][Tf ₂ N] + Cyanex 923			
[P ₆₆₆₁₄][Tf ₂ N] + Cyanex 923			
[C ₄ mim][Tf ₂ N] + Cyanex 923			
[C ₁₀ mim][Tf ₂ N] + Cyanex 923			
[Bmim][PF ₆] + CMPO		สกัด Ce ³⁺ Eu ³⁺ และ Y ³⁺ ได้	[14]

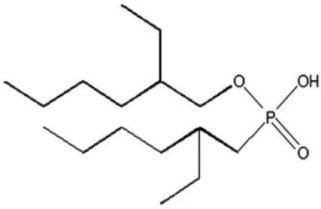
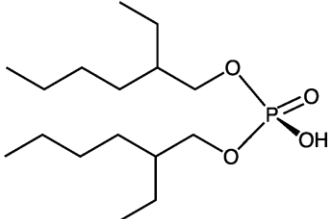
1.3 ลิแกนด์ที่ใช้สกัดธาตุกลุ่มแลนทาไนด์

ในปัจจุบันมีการศึกษาการสกัดแยกโลหะในกลุ่มแลนทาไนด์ด้วยลิแกนด์หลายชนิด ดังข้อมูลที่สรุปในตารางที่ 2 ตัวอย่างเช่น มีงานวิจัยที่พบว่าสามารถใช้ 1-phenyl-3-methyl-4-(trifluoroacetyl)-5-pyrazolone (HEMTFP) ในคลอโรฟอร์มเพื่อสกัด La³⁺, Pr³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺ และ Yb³⁺ ได้ เนื่องจากออกซิเจนใน HEMTFP ทำหน้าที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนกับไอออนแลนทาไนด์ นอกจากนี้ เมื่อทำการสกัดโดยใช้ HEMTFP ร่วมกับลิแกนด์อีก 2 ชนิด ได้แก่ tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) ร่วมกับ HEMTFP และ methylenebis(diphenylphosphine oxide) (MBDPO) ร่วมกับ HEMTFP พบว่าประสิทธิภาพการสกัดสูงขึ้น [16] มีงานวิจัยที่พบว่าสามารถใช้ลิแกนด์ octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO) ใน [Bmim][PF₆] เพื่อสกัด Ce³⁺, Eu³⁺ และ Y³⁺ ได้ [14] นอกจากลิแกนด์ประเภท

ฟอสฟิโนออกไซด์แล้ว ยังพบว่าการใช้ mono-2-ethylhexyl-(2-ethylhexyl) phosphonic acid (MEHEHP) ในเคโรซีน สามารถสกัด Y^{3+} และ Lu^{3+} ได้ โดยสกัด Lu^{3+} ได้มากกว่า เนื่องจากขนาดของ Lu^{3+} ที่มีขนาดเล็กกว่า Y^{3+} จึงทำให้เกิดสารเชิงซ้อนกับ MEHEHP ที่มีความแข็งแรงมากกว่า [6] การศึกษาการใช้ Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) ในสารละลายอินทรีย์หลายชนิด เช่น Solvent 70, hexane, cyclohexanone, octane และ toluene ในการสกัดธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์หลายชนิด พบว่า DEHPA สามารถสกัด Nd^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} และ Gd^{3+} ได้ [17] เมื่อพิจารณาโครงสร้างของลิแกนด์ที่เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนแลนทาไนด์ในตารางที่ 2 สังเกตได้ว่าลิแกนด์ที่เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนแลนทาไนด์ได้ดีนั้นมักประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน ซึ่งมีคู่อิเล็กตรอนสำหรับเกิดอันตรกิริยากับไอออนแลนทาไนด์ได้ดี ตามหลัก hard-soft acid-base ทำให้ลิแกนด์สามารถดึงไอออนแลนทาไนด์ออกจากชั้นน้ำ ขึ้นไปเกิดเป็นสารเชิงซ้อนในชั้นอินทรีย์ได้

ตารางที่ 2 ตัวอย่างลิแกนด์ที่ใช้สกัดไอออนแลนทาไนด์

ลิแกนด์	โครงสร้าง	ลักษณะสำคัญ	Ref.
HEMTEFP		สกัด La^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} และ Yb^{3+} ได้	[16]
tri-n-octylphosphine oxide (TOPO)		สกัด La^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} และ Yb^{3+} ได้เมื่อทำงานร่วมกับลิแกนด์ชนิด HEMTEFP	[16]
methylenebis(diphenylphosphine oxide) (MBDPO)			
Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO)		สกัด Ce^{3+} , Eu^{3+} และ Y^{3+} ได้	[14]

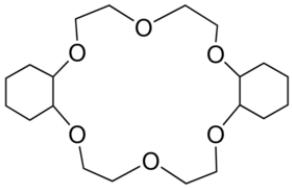
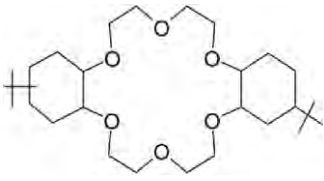
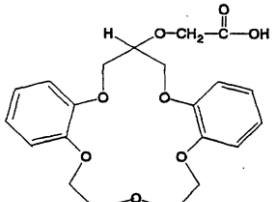
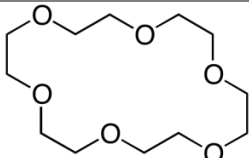
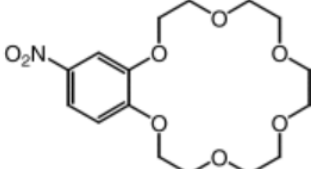
ลิแกนด์	โครงสร้าง	ลักษณะสำคัญ	Ref.
mono-2-ethylhexyl-(2-ethylhexyl) phosphonic acid (MEHEHP)		สกัด Y^{3+} และ Lu^{3+} ได้	[6]
Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA)		สกัด Nd^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , และ Gd^{3+} ได้	[17]

1.4 มาส์กิงเอเจนต์ที่ใช้ในการสกัดธาตุกลุ่มแลนทาไนด์

ในปัจจุบันมีการศึกษาการใช้คราวน์อีเทอร์ (crown ether) หลายชนิดในการสกัดแยกไอออนแลนทาไนด์ ทั้งการใช้เป็นลิแกนด์เพื่อสกัดแลนทาไนด์โดยตรง และการใช้เป็นมาส์กิงเอเจนต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการแยก

คราวน์อีเทอร์เป็นสารประเภท multidentate macrocyclic ที่ประกอบไปด้วยออกซิเจนหลายอะตอมในโครงสร้าง ออกซิเจนเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นผู้ให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในการเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะ โดยมีความจำเพาะในการเกิดสารเชิงซ้อนที่เกิดจากความเหมาะสมของขนาดของไอออนโลหะที่เกิดอันตรกิริยากับออกซิเจนในวงของคราวน์ ตัวอย่างการใช้คราวน์อีเทอร์ในการสกัดไอออนแลนทาไนด์ เช่น มีการใช้ dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6) และ di-tertbutyldicyclohexano-18-crown-6 (DTBDCH18C6) ใน 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol เพื่อสกัด Ce^{3+} La^{3+} Nd^{3+} และ Pr^{3+} พบว่าคราวน์อีเทอร์ทั้งสองชนิดสามารถสกัดไอออนแลนทาไนด์เหล่านั้นได้ทั้งหมดโดยสกัด Ce^{3+} ได้มากที่สุดจากการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างคราวน์อีเทอร์กับไอออนแลนทาไนด์ [18] มีการใช้ sym-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid ในสารละลายผสม chloroform-heptanol 80:20 %v/v เพื่อศึกษาการสกัด La^{3+} Pr^{3+} Sm^{3+} Eu^{3+} Tb^{3+} Er^{3+} และ Yb^{3+} พบว่าสามารถสกัด La^{3+} ได้มากที่สุด [19] มีการใช้ 18-crown-6 และ 2-nitrobenzo-18-crown-6 (NB18C6) เป็นมาส์กิงเอเจนต์ในการสกัดแยก La^{3+} ออกจาก Eu^{3+} [20] พบว่าคราวน์อีเทอร์ทั้งสองชนิดสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับ La^{3+} ได้ดี ทำให้สามารถแยก La^{3+} ออกจากสารละลายผสมของ La^{3+} และ Eu^{3+} ออกเป็นไอออนชนิดเดียวได้ ทั้งนี้ โครงสร้างคราวน์อีเทอร์ที่เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนแลนทาไนด์ที่กล่าวข้างต้น แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ตัวอย่างคราวน์อีเทอร์ที่ใช้สกัดไอออนแลนทาไนด์

crown ether	โครงสร้าง	ไอออนที่สกัด	Ref.
dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6)		Ce ³⁺ La ³⁺ Nd ³⁺ Pr ³⁺	[18]
di-tertbutyldicyclohexano-18-crown-6 (DTBDCH18C6)			
sym-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid		La ³⁺ Pr ³⁺ Sm ³⁺ Eu ³⁺ Tb ³⁺ Er ³⁺ Yb ³⁺	[19]
18-crown-6		La ³⁺ Eu ³⁺	[20]
2-nitrobenzo-18-crown-6 (NB18C6)			

1.5 เทคนิคที่ใช้ในการทดลอง

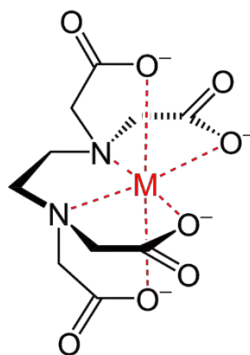
1.5.1 การไทเทรตสารเชิงซ้อน (complexometric titration)

เป็นเทคนิคการไทเทรตหาปริมาณไอออนโลหะด้วยลิแกนด์ที่ใช้เป็นตัวไทแทรนต์ (titrant) โดยอาศัยการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะและลิแกนด์ในภาวะสมดุล ดังแสดงใน eq (1)



เมื่อ M คือ โลหะ และ Y คือ ลิแกนด์

ลิแกนด์ที่นิยมใช้เป็นไทแทรนต์ในการไทเทรตหาปริมาณของโลหะ คือ กรดเอธิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก (ethylenediaminetetraacetic acid) หรือ EDTA เป็นกรดเตตระโปรติก มีโปรตอนที่สามารถแทนที่ได้ด้วยไอออนโลหะ 4 ตัว EDTA ทำปฏิกิริยากับไอออนบวกของโลหะได้ทุกชนิดที่สามารถเกิดเป็นสารเชิงซ้อนในอัตราส่วน 1:1 เสมอ [21] โครงสร้างของสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับ EDTA แสดงดังรูปที่ 1

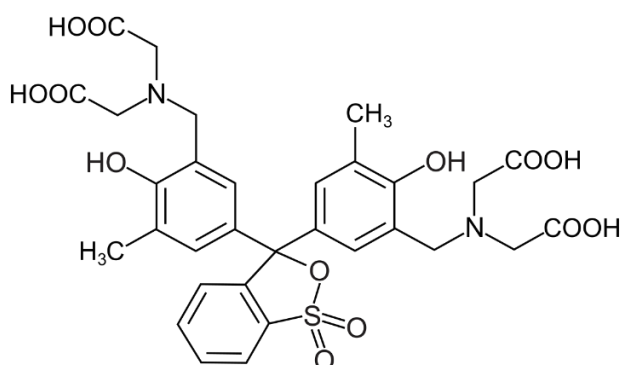


รูปที่ 1 โครงสร้างของสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับ EDTA

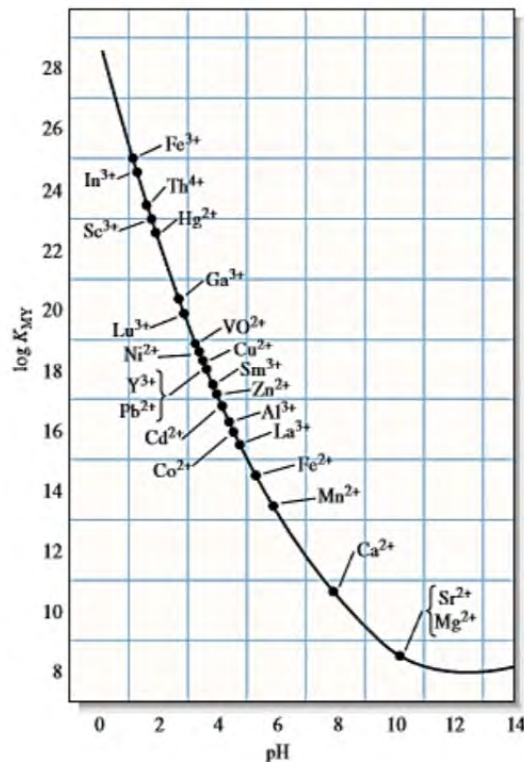
เนื่องจาก EDTA เป็นลิแกนด์ที่ไม่มีสี ทำให้สังเกตการเปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะได้ยาก จึงต้องใช้อินดิเคเตอร์ (In) เพื่อช่วยติดตามการเกิดปฏิกิริยา อินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ที่เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะแล้วมีการเปลี่ยนแปลงของสีชัดเจน แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดังใน eq (2) และ eq (3)



อินดิเคเตอร์ที่ใช้ติดตามการไทเทรตของ EDTA กับไอออนโลหะมีหลายชนิด โดยโครงการวิจัยนี้เลือกใช้ไซลีนอลออเรนจ์ (xylenol orange) ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2 และมีการเปลี่ยนแปลงสีในช่วง pH ที่ EDTA เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนแลนทาไนด์ที่สนใจ ดังกราฟในรูปที่ 3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไอออนแลนทานัม(III) มีช่วง pH ในการไทเทรตกับ EDTA ในช่วง 4.5-5.0 โดยสังเกตจุดยุติจากการเปลี่ยนสีของสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับไซลีนอลออเรนจ์ซึ่งสีม่วงก่อนการไทเทรตกับ EDTA จนได้สีเหลืองของไซลีนอลออเรนจ์อิสระที่จุดยุติเมื่อ EDTA ทำปฏิกิริยาพอดีกับไอออนโลหะที่จุดสมมูล



รูปที่ 2 โครงสร้างของไซลีนอลออเรนจ์ (xylenol orange)



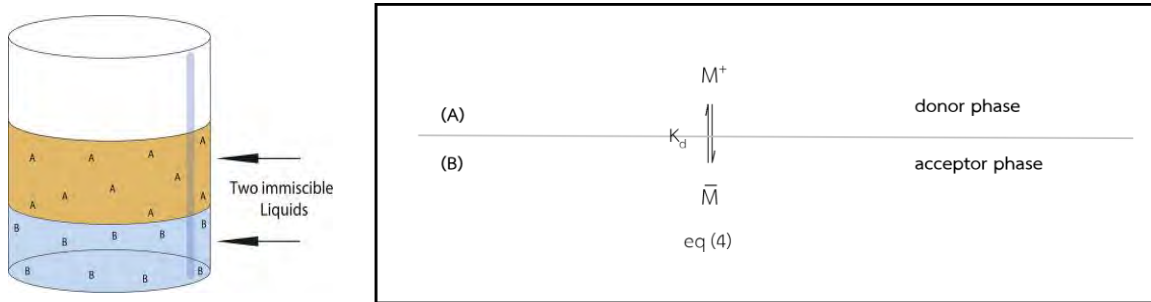
รูปที่ 3 กราฟแสดง pH ต่ำสุดที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตโลหะไอออนชนิดต่างๆ กับ EDTA

ข้อดีของวิธีการวัดปริมาณไอออนโลหะโดยใช้เทคนิคการไทเทรตสารเชิงซ้อนคือ เป็นเทคนิคที่ง่ายสังเกตจุดยุติได้ด้วยตาเปล่า และมีค่าใช้จ่ายน้อย แต่เทคนิคนี้มีข้อเสียคือ EDTA ที่ใช้เป็นตัวไทเทรตนั้นมีความจำเพาะต่อโลหะที่ต่ำ ดังนั้นเทคนิคนี้จึงไม่เหมาะสมกับสารละลายที่มีไอออนของโลหะชนิดอื่นเจือปน อีกทั้งยังอาจมีความผิดพลาดการสังเกตสีหากการเปลี่ยนแปลงนั้นไม่ชัดเจนพอ

1.5.2 การสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE)

การสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE) เป็นกระบวนการแยกตัวละลาย เช่น ไอออนของโลหะ จากตัวทำละลายหนึ่งไปยังอีกตัวทำละลายหนึ่ง โดยตัวทำละลายทั้งสองนี้ไม่สามารถละลายกันเองได้ (immiscible) เนื่องจากมีสภาพขั้วที่ต่างกัน เช่น ตัวทำละลายหนึ่งเป็นน้ำ มีสภาพขั้วสูง อีกตัวทำละลายหนึ่งเป็นสารละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วต่ำ เช่น ไดคลอโรมีเทน หรือ ไอออนิกลิควิด เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 4 เฟสของตัวทำละลายที่บรรจุตัวละลายที่ต้องการสกัดเรียกว่า donor phase หรือ diluent และเฟสของตัวทำละลายที่ทำหน้าที่แยกตัวละลายออกจากตัวทำละลายอีกชนิดเรียกว่า acceptor phase ซึ่งบางครั้งอาจทำหน้าที่เป็นตัวสกัดได้ด้วยตัวเอง (extractant) หรือมีการใช้ลิแกนด์อื่นร่วมด้วยเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวสกัด ดังแสดงในรูปที่ 5 กลไกการสกัดมีหลายกลไก เช่น (1) การเกิดสารเชิงซ้อนแบบคีเลชัน (chelation) ซึ่งเป็นการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างตัวละลายและตัวสกัดในชั้นอินทรีย์ โดยลิแกนด์ที่เป็นตัวสกัดมีอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับไอออนที่ต้องการสกัดได้หลายคู่อิเล็กตรอน

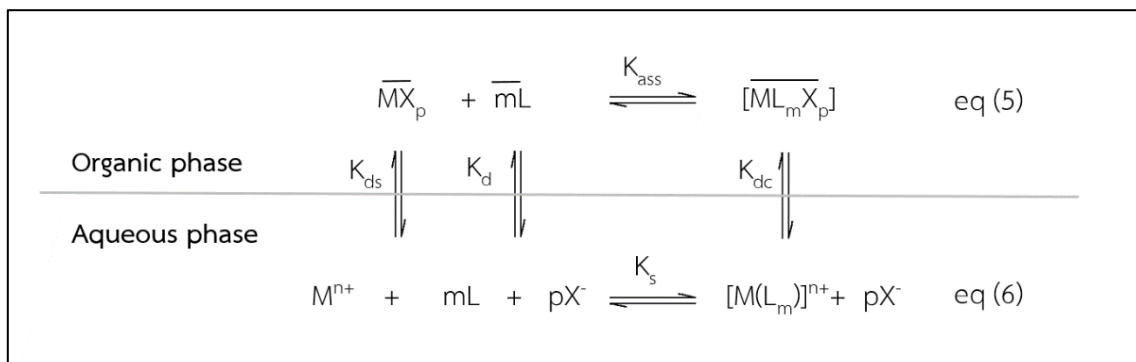
สารเชิงซ้อนจึงมีความแข็งแรงมาก (2) กลไกการสกัดแบบการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) ซึ่งอาจเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange) หรือไอออนลบ (anion exchange) ระหว่างตัวละลายกับไอออนของตัวสกัดหรือตัวทำละลายที่เป็น acceptor phase (3) การละลาย (solvation) ซึ่งอาศัยอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของตัวละลายและตัวทำละลายที่ไม่ละลายกัน เกิดเป็นสารเชิงซ้อนโซลเวชัน (solvation complex) ที่อาจเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) หรือแรงแวนเดอร์วาล (van der Waals forces) [22]



รูปที่ 4 ผังการสกัดแยกด้วยเทคนิค LLE ทั่วไป [23]

เมื่อ A B คือสารละลายที่มีสภาพขั้วต่างกัน และ K_d คือ ค่าคงที่การกระจายตัวของ M

ประสิทธิภาพในการสกัดขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ความเป็นขั้วของตัวละลายและตัวทำละลาย อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด เวลาที่ใช้ในการสกัด เป็นต้น ในกระบวนการสกัดที่ตัวทำละลายอินทรีย์ไม่สามารถสกัดตัวละลายได้โดยตรง จำต้องอาศัยการใส่ลิแกนด์เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวสกัดแทน ดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 5 ลิแกนด์ที่ใช้ต้องละลายในชั้นอินทรีย์ได้ดี และละลายใน donor phase ได้น้อยมาก เมื่อตัวทำละลายทั้งสองชนิดนี้เกิดการผสมกัน จะทำให้ลิแกนด์เกิดสารเชิงซ้อนกับตัวละลายที่ต้องการสกัดในชั้นอินทรีย์แทน จึงแยกตัวละลายที่ต้องการออกจากอีกชั้นได้



รูปที่ 5 ผังการสกัดด้วยเทคนิค LLE โดยใช้ลิแกนด์เป็นตัวสกัด

เมื่อ MX คือ เกลือโลหะ L คือ ลิแกนด์

K_d K_{ds} K_{dc} คือ ค่าคงที่ของการกระจายตัวของลิแกนด์ เกลือ และสารเชิงซ้อนตามลำดับ และ

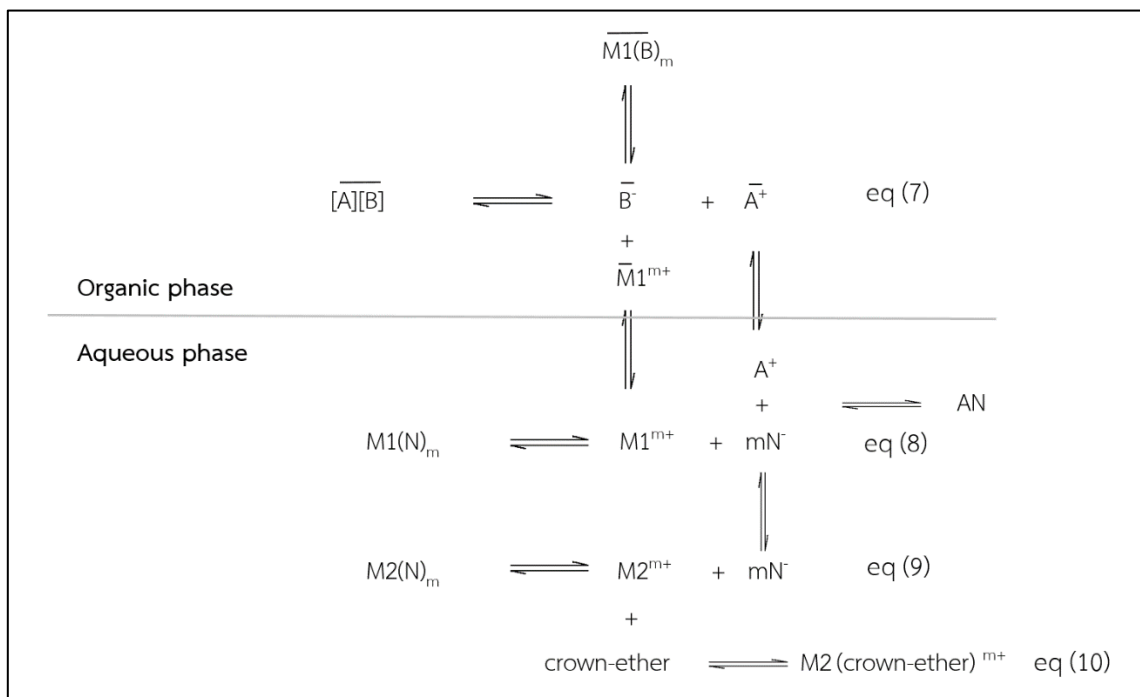
K_s , K_{ass} คือ ค่าคงที่สมดุลของการเกิดสารเชิงซ้อนในชั้นน้ำ และ ชั้นอินทรีย์ตามลำดับ

การสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว-ของเหลวโดยใช้ไอออนิกลิควิดเพียงอย่างเดียวทำหน้าที่เป็นตัวสกัดโดยตรง แสดงได้ดังรูปที่ 6 กลไกการสกัดหนึ่งที่เป็นไปได้ คือ ตัวละลายที่ต้องการสกัดในชั้นน้ำเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนิกลิควิด มีอันตรกิริยาทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) ทำให้ละลายในชั้นไอออนิกลิควิด จึงแยกไอออนที่ต้องการออกจากชั้นน้ำได้ อย่างไรก็ตาม หากในระบบการสกัดมีไอออนของโลหะมากกว่าหนึ่งชนิด เช่น M1 และ M2 ที่ถูกสกัดเข้าไปในชั้นไอออนิกลิควิดได้ การใช้มาสก์กิงเอเจนต์ที่เกิดสารเชิงซ้อนได้กับโลหะบางตัวอย่างจำเพาะในชั้นน้ำ จะทำให้แยกไอออนของโลหะออกจากกันได้ ดังรูปที่ 6 ที่แสดงว่าคราวน์อีเทอร์เกิดสารเชิงซ้อนกับ M2 ได้ดี จึงแยก M1 ไปยังชั้นไอออนิกลิควิดได้

ประสิทธิภาพการสกัดแสดงได้ในรูปของร้อยละการสกัด ดังแสดงใน eq (9)

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการสกัด} &= \frac{\text{ความเข้มข้นของโลหะไอออนที่อยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์}}{\text{ความเข้มข้นของโลหะไอออนเริ่มต้น}} \times 100\% \\ (\text{percentage extraction}) &= \frac{[\bar{M}]}{[M]_{ini}} = \frac{[M]_{ini} - [M]_{final}}{[M]_{ini}} \times 100\% \quad \text{eq (9)} \end{aligned}$$

เมื่อ $[\bar{M}]$ และ $[M]$ คือความเข้มข้นของโลหะไอออนที่สมดุลในชั้นออร์แกนิกและชั้นน้ำตามลำดับ และ $[M]_i$ และ $[M]_f$ คือความเข้มข้นของโลหะไอออนในชั้นน้ำก่อนและหลังการสกัดตามลำดับ



รูปที่ 6 ผังการสกัดแยกโลหะด้วยเทคนิค LLE โดยใช้ไอออนิกลิควิดและมาสก์กิงเอเจนต์

เมื่อ $[A][B]$ คือ ไอออนิกลิควิด M1 และ M2 คือ โลหะชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ N คือ ไอออนลบ

1.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การศึกษาการแยกธาตุแลนทาไนด์ที่ได้รับความนิยม คือ การสกัดแลนทาไนด์ผ่านการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์กับไอออนแลนทาไนด์ในชั้นสารละลายอินทรีย์ ในปี ค.ศ. 1987 มีการศึกษาการใช้ลิแกนด์ 1-phenyl-3-methyl-4-(trifluoroacetyl)-5-pyrazolone (HPMTPF) ในคลอโรฟอร์ม เพื่อสกัดไอออนแลนทาไนด์เดี่ยวของ La^{3+} Pr^{3+} Eu^{3+} Ho^{3+} และ Yb^{3+} พบว่าลิแกนด์ชนิดนี้สามารถสกัดไอออนแลนทาไนด์จากชั้นน้ำได้ โดยมีค่าคงที่การสกัด $\log K_{\text{ex}}$ ของ La^{3+} Pr^{3+} Eu^{3+} Ho^{3+} และ Yb^{3+} เท่ากับ 2.98, 3.20, 3.00, 2.86 และ 2.74 ตามลำดับ [16] ต่อมา มีการศึกษาการสกัดโดยใช้ลิแกนด์ 2 ชนิด คือใช้ HPMTPF ร่วมกับ tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) หรือ n-octylphenyl(A,*j*)-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) หรือ methylenebis(diphenylphosphine oxide) (MBDPO) พบว่าการใช้ลิแกนด์ HPMTPF ร่วมกับลิแกนด์อื่น 3 ตัวข้างต้นทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดดีขึ้น เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า synergistic effect

ในปี ค.ศ. 2007 มีการศึกษาการสกัดไอออนของ Y^{3+} และ Lu^{3+} โดยใช้ลิแกนด์ mono-2-ethylhexyl-(2-ethylhexyl) phosphonic acid (MEHEHP) ในเคโรซีน พบว่า MEHEHP สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับ Y^{3+} และ Lu^{3+} ได้ในชั้นอินทรีย์ โดยมีร้อยละการสกัดของ Y^{3+} และ Lu^{3+} มีค่าเท่ากับ 94.3 ± 0.5 และ 86.9 ± 0.7 ตามลำดับ สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีอัตราส่วนไอออนโลหะต่อแอนไอออนของลิแกนด์ที่เกิดจากการสูญเสียโปรตอนเท่ากับ 1 ต่อ 3 [6] ในปี ค.ศ. 2017 มีการศึกษาการสกัดธาตุแรร์เอิร์ทจากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ผ่านการใช้งานแล้วในรูป sulfuric media leachate ที่ประกอบด้วยไอออนของ Nd Dy Pr Gd Co และ B โดยใช้ di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) ในตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ เช่น Solvent 70 hexane cyclohexanone octane และ toluene เป็นต้น พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution ratio) ของไอออนแลนทาไนด์ ซึ่งหาได้จากอัตราส่วนความเข้มข้นของสารในชั้นอินทรีย์ต่อชั้นน้ำ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของลิแกนด์ DEHPA เพิ่มขึ้นในทุกตัวทำละลายอินทรีย์ โดยสามารถสกัดไอออนแรร์เอิร์ทได้สูงถึง 100% เมื่อใช้ลิแกนด์เข้มข้น 0.9 และ 1.2 M ใน hexane และ octane ตามลำดับ [17] จากงานวิจัยที่กล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นว่าลิแกนด์กลุ่มกรดฟอสฟอริกสามารถสกัดไอออนแลนทาไนด์ได้ดี และเป็นที่มาของการเลือกใช้ DEHPA เป็นลิแกนด์ในการงานวิจัยนี้

การศึกษาการแยกธาตุแลนทาไนด์โดยการใช้ไอออนิกลิควิดเป็น green solvents ในการสกัดเพื่อลดมลพิษจากการใช้สารละลายอินทรีย์ได้รับความนิยมในภายหลัง ในปี ค.ศ. 2003 มีการศึกษาการใช้ octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO) เป็นลิแกนด์ใน 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate ($[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$) เพื่อสกัดไอออนแลนทาไนด์ 3 ชนิด ได้แก่ Ce^{3+} Eu^{3+} และ Y^{3+} เปรียบเทียบกับการใช้ CMPO ใน dodecane พบว่า ประสิทธิภาพการสกัดในไอออนิกลิควิดสูงกว่าการสกัดใน dodecane โดยหากต้องการสกัด Ce^{3+} ให้ได้ 90% ต้องใช้ CMPO ใน dodecane สูงถึง 50 mM ในขณะที่ใช้ CMPO เพียง 3 mM ใน $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ [14] การใช้ไอออนิกลิควิดจึงประหยัดค่าใช้จ่ายในโรงงานอุตสาหกรรม อีกทั้งยังลดการใช้สารละลายอินทรีย์อีกด้วย ในปี ค.ศ. 2008 ได้มีการศึกษาการแยก

ไอออนแลนทาไนด์โดยใช้ 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[C_8mim][PF_6]$) เพื่อสกัด Ce^{4+} ออกจากสารละลายกรดไนตริกที่ประกอบไปด้วยไอออน Th^{4+} และ Ln^{3+} โดยไม่ใช้ลิแกนด์ร่วมด้วย พบว่าการสกัด Ce^{4+} เกิดผ่านการแลกเปลี่ยนแอนไอออน เกิด $[C_8mim]_n \cdot Ce(NO_3)_m$ โดยแสดงผลการสกัดในรูปของค่าคงที่ separation coefficients หรือค่า β ระหว่าง Ce^{4+} กับ Th^{4+} ที่มีค่าสูงที่สุดถึง 158 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการสกัดด้วยลิแกนด์ชนิด DEHEHP ในสารละลาย n-heptane นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ยังศึกษาการนำไอออนิกลิควิดกลับมาใช้ใหม่โดยนำไอออนิกลิควิดที่ใช้สกัดแล้วมาทำการแลกเปลี่ยนไอออนลบกับ KPF_6 หลังจการทำการ stripping ไอออนแลนทาไนด์เพื่อนำ $[C_8mim][PF_6]$ กลับมาใช้สกัดใหม่ ซึ่งเป็นการลดของเสียจากการทดลองได้อย่างดี [24] ใน ปี ค.ศ. 2018 ได้มีการศึกษาการแยกไอออน Pr^{3+} จากแม่เหล็กถาวร NdFeB ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยใช้การสกัดผ่านการตกตะกอนด้วย [triethyl(tetradecyl)phosphonium]2[4,4'-isopropylidenebis(phenoxyacetate)] หรือ $[P66614]_2[IOPAA]$ เกิดเป็นตะกอน $Pr_2[IOPAA]_3$ ผลพบว่า recovery rate มีค่าสูงถึง 99.85% อีกทั้งยังสามารถนำไอออนิกลิควิดที่ใช้สกัดแล้วกลับมาใช้งานใหม่ได้เช่นกัน [25] งานวิจัยข้างต้นแสดงให้เห็นถึงการใช้อิออนิกลิควิดเพื่อแยกแลนทาไนด์โดยตรงและผ่านการทำงานร่วมกับลิแกนด์ อีกทั้งยังเป็น green solvents ที่นำกลับไปใช้งานได้ใหม่อีกด้วย

สำหรับการศึกษาการใช้มาส์กิงเอเจนต์ในการสกัดไอออนแลนทาไนด์นั้น ในปี ค.ศ. 2004 มีการศึกษาการสกัดไอออน Th^{3+} La^{3+} และ Eu^{3+} ด้วยลิแกนด์ di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) ใน cyclohexane ร่วมกับการใช้ 2-nitrobenzo-18-crown-6 (NB18C6) เป็นมาส์กิงเอเจนต์ในการสกัดเพื่อศึกษาผลของการเลือกขนาดในการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างแลนทาไนด์(III)ไอออนกับคราวน์อีเทอร์ [20] ผลพบว่า DEHPA สามารถสกัดแยก Th^{3+} ออกจาก La^{3+} และ Eu^{3+} ได้ เนื่องจาก La^{3+} และ Eu^{3+} เกิดสารเชิงซ้อนกับ NB18C6 ค้างอยู่ในชั้นน้ำ ในขณะที่ Th^{3+} เกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับ DEHPA ละลายอยู่ในชั้นอินทรีย์ ทั้งนี้ ผลการสกัดแสดงในรูปค่าคงที่การสกัด $\log K_{ex}$ ของ Th^{3+} La^{3+} และ Eu^{3+} มีค่าเท่ากับ 7.9, 0.7 และ 2.5 ตามลำดับ เมื่อผู้วิจัยเปรียบเทียบการใช้ NB18C6 เทียบกับการใช้ 18-crown-6 พบว่า NB18C6 ทำหน้าที่เป็นมาส์กิงเอเจนต์ได้ดีกว่า 18-crown-6 ดังเห็นได้จากค่า separation coefficients β ของ NB18C6 กับ La^{3+} และ Eu^{3+} มีค่าเท่ากับ 3.65 และ 2.17 ในขณะที่ค่า β ของ 18-crown-6 กับ La^{3+} และ Eu^{3+} มีค่าน้อยกว่า คือเท่ากับ 3.00 และ 1.78 ในปี ค.ศ. 2017 มีการศึกษาการสกัดไอออน Am^{3+} กับ Eu^{3+} ในกรดไนตริก โดยใช้ N,N,N0,N0,N00,N00-hexaoctylnitriлотriacetamide (NTAamide(C8)) เป็นลิแกนด์ในเคโรซีน รวมถึงมีการสังเคราะห์ N,N,N000,N000-tetraethyl-N0,N00-ethidene bisdiglycolamide (TEE-BisDGA) ซึ่งละลายน้ำได้เพื่อใช้เป็นมาส์กิงเอเจนต์ ผลการทดลองพบว่าสามารถสกัดแยก Am^{3+} ออกจาก Eu^{3+} ได้ เนื่องจาก Eu^{3+} จับกับ TEE-BisDGA ในชั้นน้ำได้ดี ทำให้ Am^{3+} จับกับ NTAamide(C8) ในชั้นเคโรซีนได้ โดยมีค่า separation factor (Sf_{Au-Eu}) สูงสุดอยู่ที่ 26.9 ± 1.2 [26] ตัวอย่างงานวิจัยข้างต้นแสดงให้เห็นถึงการใช่มาส์กิงเอเจนต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกไอออนแลนทาไนด์ออกจากกัน

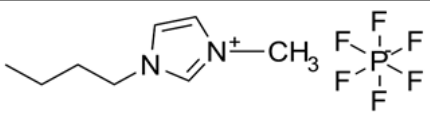
1.7 ระบบการสกัดที่ต้องการศึกษา

การสกัดแยกไอออนโลหะแลนทาไนด์ในงานวิจัยนี้ มีเป้าหมายเพื่อแยกไอออนแลนทาไนด์ 3 ชนิด คือ La^{3+} Ce^{3+} และ Nd^{3+} ซึ่งเป็นแลนทาไนด์ที่พบได้มากในสารละลายจากการย่อยแร่โมนาไซต์ออกจากกัน โดยใช้การสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว-ของเหลวที่ใช้ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ซึ่งเป็นไอออนิกลิควิดที่ไม่ละลายน้ำเป็นตัวทำละลายในชั้นอินทรีย์ ร่วมกับการใช้คราวน์อีเทอร์เป็นมาส์กิงเอเจนต์ในชั้นน้ำ ทั้งนี้ เนื่องจากมีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่าไอออนิกลิควิดบางชนิดสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะที่ต้องการสกัดแยกได้โดยตรง

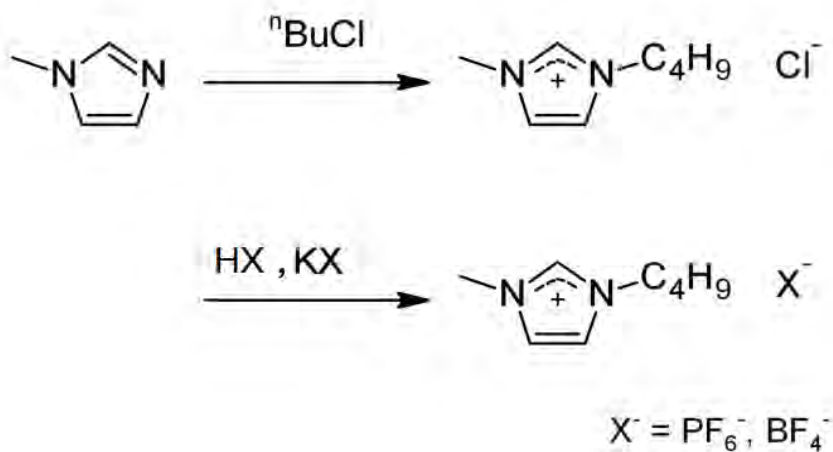
[24, 25] งานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาการสกัดแยกไอออนแลนทาไนด์โดยไม่ใช้ลิแกนด์ เปรียบเทียบกับการสกัดแบบใช้ลิแกนด์ร่วมด้วย รวมถึงศึกษาผลของการใช้คราวน์อีเทอร์ขนาดต่างๆ เป็นมาส์กิงเอเจนต์ในชั้นน้ำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดแยกแลนทาไนด์ออกเป็นไอออนชนิดเดียว โดยไอออนที่มีขนาดเหมาะสมกับวงคราวน์ควรคงอยู่ในชั้นน้ำ ไม่ถูกสกัดเข้าไปในชั้นไอออนิกลิควิด คำนวณหาประสิทธิภาพในการสกัดจากค่าร้อยละการสกัดดังแสดงใน eq (9) ทั้งนี้ นอกจากจะเปรียบเทียบชนิดของไอออนแลนทาไนด์ ตัวละลายอินทรีย์ มาส์กิงเอเจนต์แล้ว ยังต้องการศึกษาผลของ pH ต่อการสกัดด้วย

ไอออนิกลิควิด 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate หรือ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ มีโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 4 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ เป็นไอออนิกลิควิดที่มีลักษณะหนืดเล็กน้อย สีเหลืองอ่อน และได้รับความนิยมในการศึกษาการใช้งานด้านการสกัดแยกโลหะทรานซิชัน เนื่องจากเป็นไอออนิกลิควิดที่ไม่ละลายน้ำ จึงเหมาะแก่การใช้เป็นสารละลายในการสกัดแบบวัฏภาคของเหลว-ของเหลว อีกทั้ง $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ยังเป็นไอออนิกลิควิดที่สังเคราะห์ได้ง่าย ไม่ซับซ้อน กลไกในการใช้ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ เพื่อเป็นทั้งชั้นอินทรีย์และตัวสกัดพร้อมกันเพื่อสกัดไอออนแลนทาไนด์ในงานวิจัยนี้ คาดว่าไอออนแลนทาไนด์จะเกิดเป็นคู่ไอออน (ion pair) กับ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ได้ผ่านกลไกการแลกเปลี่ยนแอนไอออน (anion exchange) เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Yong Zuo และคณะ [24] ซึ่งเสนอว่าแคทไอออน $[\text{Bmim}]^+$ กับแอนไอออนแลนทาไนด์ในเตรต $\text{M}(\text{NO}_3)^-$ เกิดเป็นคู่ไอออน $[\text{Bmim}]_n \cdots \text{M}(\text{NO}_3)_m$ ในชั้นไอออนิกลิควิด ทำให้สามารถแยกไอออนแลนทาไนด์(III)ออกจากชั้นน้ำได้ ทั้งนี้ หากไม่สามารถใช้ไอออนิกลิควิดในการสกัดแยกไอออนแลนทาไนด์(III)จากชั้นน้ำได้โดยตรง สามารถใช้การเติมลิแกนด์ลงใน $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ เพื่อเป็นตัวสกัดได้

ตารางที่ 4 สมบัติทางกายภาพของ 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [27]

ชื่อ	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
ชื่อย่อ	[Bmim][PF ₆]
โครงสร้าง	
สูตรโครงสร้าง	C ₈ H ₁₅ F ₆ N ₂ P
มวลโมเลกุล	284.186 g·mol ⁻¹
จุดหลอมเหลว	-8 °C
จุดเดือด	>350 °C
ความหนาแน่น	1.38 g/mL ที่อุณหภูมิ 20 °C
การละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ

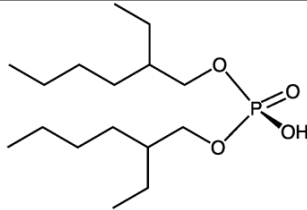
การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ทำได้ใน 2 ขั้นตอน [28] ดังแสดงในรูปที่ 7 โดยในขั้นตอนแรกเป็นการสังเคราะห์ [Bmim][Cl] ผ่านปฏิกิริยาระหว่าง 1-methylimidazole กับ 1-chlorobutane จากนั้นทำปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนลบกับสารประกอบ potassium hexafluorophosphate หรือ hexafluorophosphoric acid ในขั้นตอนที่ 2 เพื่อเปลี่ยน [Bmim][Cl] เป็น [Bmim][PF₆]

รูปที่ 7 ขั้นตอนการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆]

สำหรับลิแกนด์ที่โครงการวิจัยเลือกใช้ คือ di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid หรือ DEHPA นั้น เป็นสารละลายใส มีความหนืดเล็กน้อย ไม่มีสี มีโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 5 DEHPA เป็นลิแกนด์ในตระกูลฟอสเฟตที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้สกัดแลนทาไนด์ เนื่องจากแลนทาไนด์เป็น

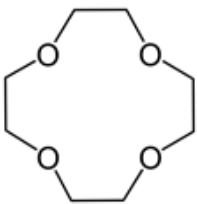
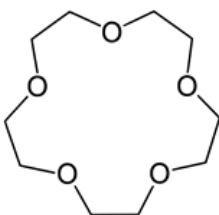
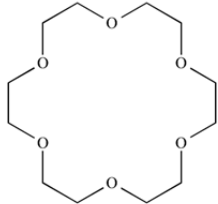
ไอออนขนาดเล็ก จึงสามารถเกิดสารเชิงซ้อนในรูปฟอสเฟตหรือฟอสโฟเนตที่แข็งแรงและละลายในชั้นอินทรีย์ตามสมบัติของไอออนแลนทาไนด์ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่ม hard lewis acid ในขณะที่ฟอสเฟตจัดเป็น hard lewis base จึงเกิดสารเชิงซ้อนที่เสถียรตามทฤษฎี hard-soft acid-base อันเป็นทฤษฎีที่ใช้เปรียบเทียบความเสถียรของสารเชิงซ้อน (relative stability of complex) ดังที่ได้กล่าวไว้แล้ว

ตารางที่ 5 สมบัติทางกายภาพของ di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid [29]

ชื่อ	Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA)
โครงสร้าง	
สูตรโครงสร้าง	$C_{16}H_{35}O_4P$
มวลโมเลกุล	$322.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
จุดหลอมเหลว	$-50 \text{ }^\circ\text{C}$
จุดเดือด	$393 \text{ }^\circ\text{C}$
ความหนาแน่น	0.98 g/mL ที่อุณหภูมิ $20 \text{ }^\circ\text{C}$
การละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ

สำหรับคราวน์อีเทอร์ที่ต้องการใช้เป็นมาสก์กิงเอเจนต์นั้น มีทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ 12-crown-4 15-crown-5 และ 18-crown-6 ดังแสดงในตารางที่ 6 คราวน์อีเทอร์ทั้ง 3 ชนิดนี้ มีจำนวนอะตอมของออกซิเจนและคาร์บอนที่ต่างกัน ส่งผลให้วง macrocyclic มีขนาดต่างกัน จึงควรเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนแลนทาไนด์ที่มีขนาดต่างกัน ตามหลัก ion size selective และรังไอออนแลนทาไนด์ที่มีขนาดเหมาะสมไว้ในชั้นน้ำ ในขณะที่ไอออนแลนทาไนด์ที่มีขนาดไม่เหมาะสมกับวงคราวน์ถูกสกัดเข้าไปในชั้นไอออนิกลิควิด ทำให้เกิดการแยกไอออนแลนทาไนด์ออกจากสารละลายผสมได้

ตารางที่ 6 คราวนอีเทอร์ที่ใช้เป็นมาสก์กิงเอเจนต์ในงานวิจัยนี้ [30-32]

ชื่อ	12-crown-4	15-crown-5	18-crown-6
โครงสร้าง			
สูตรโครงสร้าง	$C_8H_{16}O_4$	$C_{14}H_{20}O_5$	$C_{12}H_{24}O_6$
มวลโมเลกุล	$176.21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$268.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$264.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
จุดหลอมเหลว	$16 \text{ }^\circ\text{C}$	$-20 \text{ }^\circ\text{C}$	$37 \text{ }^\circ\text{C}$
จุดเดือด	$61 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$	$93 - 96 \text{ }^\circ\text{C}$	$113 - 116 \text{ }^\circ\text{C}$
ความหนาแน่น	1.089 g/mL ที่อุณหภูมิ $25 \text{ }^\circ\text{C}$	1.113 g/mL ที่อุณหภูมิ $20 \text{ }^\circ\text{C}$	1.240 g/mL ที่อุณหภูมิ $20 \text{ }^\circ\text{C}$
การละลายน้ำ	ละลายน้ำ	ละลายน้ำ	ละลายน้ำ
ขนาดของวง	$1.20 - 1.50 \text{ \AA}$	$1.70 - 2.20 \text{ \AA}$	$2.60 - 3.20 \text{ \AA}$

1.8 วัตถุประสงค์ของโครงการ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแยกไอออนแลนทาไนด์ 3 ชนิด คือ La^{3+} Ce^{3+} และ Nd^{3+} ออกจากกันโดยใช้การสกัดแบบวัฏภาคของเหลว-ของเหลวระหว่างน้ำและไอออนิกลิควิด [Bmim][PF₆] ร่วมกับการใช้คราวนอีเทอร์เป็นมาสก์กิงเอเจนต์

1.9 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแยกแลนทาไนด์ออกจากสารละลายไอออนผสมเพื่อแยกโลหะในกลุ่มแลนทาไนด์ออกเป็นชนิดเดียวได้ รวมถึงพัฒนาวิธีในการสกัดไอออนในกลุ่มแลนทาไนด์ให้มีประสิทธิภาพจากการใช้ไอออนิกลิควิดร่วมกับมาสก์กิงเอเจนต์

บทที่ 2

ทฤษฎีและวิธีการทดลอง

2.1 อุปกรณ์ เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 1-methylimidazole ($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$)
- 1-butylbromide ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$)
- 1-butylchloride ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$)
- potassium hydroxide (KOH)
- silver nitrate (AgNO_3)
- diethylether ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$)
- sodium sulfate (Na_2SO_4)
- hexafluorophosphoric acid (HPF_6)
- ethyl acetate ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)
- $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (analytical grade)
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (analytical grade)
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (analytical grade)
- ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 0.1000 M (analytical grade)
- xyleneol orange
- hexamethylenetetraamine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) (analytical grade)
- dichloromethane (DCM) (commercial grade)
- di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) (analytical grade)
- 12-crown-4 ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$)
- 15-crown-5 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$)
- 18-crown-6 ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$)
- chloroform-D
- concentrated nitric acid 65% v/v (analytical grade)
- DI water

หมายเหตุ สารเคมีที่ใช้ในการทดลองเป็นของ Sigma-Aldrich, Riedel-de Haen, Merck และ ACL labscan

2.1.2 วัสดุและอุปกรณ์

- ไมโครบิวเรตต์ ขนาด 2.000 mL
- ขวดกั้นกลมสองคอขนาด 100 mL, 250 mL และ 500 mL
- ขวดกั้นกลมขนาด 100 mL และ 250 mL
- ขวดกำหนดปริมาตรขนาด 25 mL, 50 mL, 100 mL และ 250 mL
- ปีกเกอร์ขนาด 30 mL, 50 mL, 100 mL และ 250 mL
- ไมโครปิเปตต์แบบ gradual ขนาด 0.5 mL, 1.0 mL, 2.0 mL และ 5.0 mL
- ขวดพลาสติกกั้นแบนสำหรับสกัดขนาด 15 mL, 30 mL และ 250 mL
- ขวดแก้วกั้นแบนสำหรับสกัดขนาด 15 mL
- แท่งแก้วคนสาร
- ช้อนตักสาร
- กระจกนาฬิกา
- กรวยแยก
- กระดาษชูนีเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- กระจกตวง
- กระจกทราย
- หลอดหยด
- หลอด NMR
- คอลัมน์กลั่นตัว
- เทอร์โมมิเตอร์
- แท่งแม่เหล็กกวนสารขนาด 35 mM, 18 mM และ 9 mM
- ลูกโป่งขนาด 23 cm
- หลอดฉีดยาปริมาตร 10.0 mL
- ฟิลเตอร์กรองสารขนาด 0.45 ไมครอน
- กรวยบุคเนอร์
- กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42
- พาราฟิล์ม

2.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่อง Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy หรือ ICP-OES รุ่น iCAP 6500
- pH meter
- เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง
- เตาให้ความร้อน (hot plate)
- เครื่องกรองสุญญากาศ
- อ่างคลื่นความถี่สูง (ultrasonic bath)
- เครื่อง microwave
- เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator)
- เครื่องวอร์เทกซ์ ความเร็ว 2700 รอบต่อนาที
- เครื่อง H-NMR

หมายเหตุ เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองเป็นของ Thermo Scientific Mettler-Torledo และอื่นๆ

2.1.4 การเตรียมสารละลายต่างๆ

- ตัวทำละลายน้ำที่อิมิตัวด้วย [Bmim][PF₆] หรือ dichloromethane (DCM)

นำน้ำ DI ใส่ในขวดแก้วขนาด 250 mL เติม [Bmim][PF₆] หรือ DCM ประมาณ 10 mL แล้วนำไปผสมให้เข้ากันโดยนำขวดไปวางในตู้อ่างคลื่นความถี่สูงนาน 1 ชั่วโมง เก็บน้ำที่อิมิตัวด้วย [Bmim][PF₆] หรือ DCM ในขวดที่มีฝาปิดสนิท พันรอบฝาด้วยพาราฟิล์ม เก็บไว้ใช้ในการเตรียมสารสำหรับสกัด
- ตัวทำละลาย [Bmim][PF₆] หรือ dichloromethane (DCM) ที่อิมิตัวด้วยน้ำ

นำ [Bmim][PF₆] หรือ DCM ใส่ในขวดพลาสติกขนาด 250 mL เติมน้ำ DI water ประมาณ 10 mL นำไปผสมให้เข้ากันด้วยอ่างส่งคลื่นความถี่สูง หรือ sonicator bath เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยเก็บ [Bmim][PF₆] หรือ DCM ที่อิมิตัวด้วยน้ำในขวดที่มีฝาปิดสนิทแล้วด้วยการพันพาราฟิล์ม เก็บไว้ใช้ในการสกัดต่อไป
- สารละลายมาตรฐาน 0.01 M จาก standard solution 0.1000 M EDTA

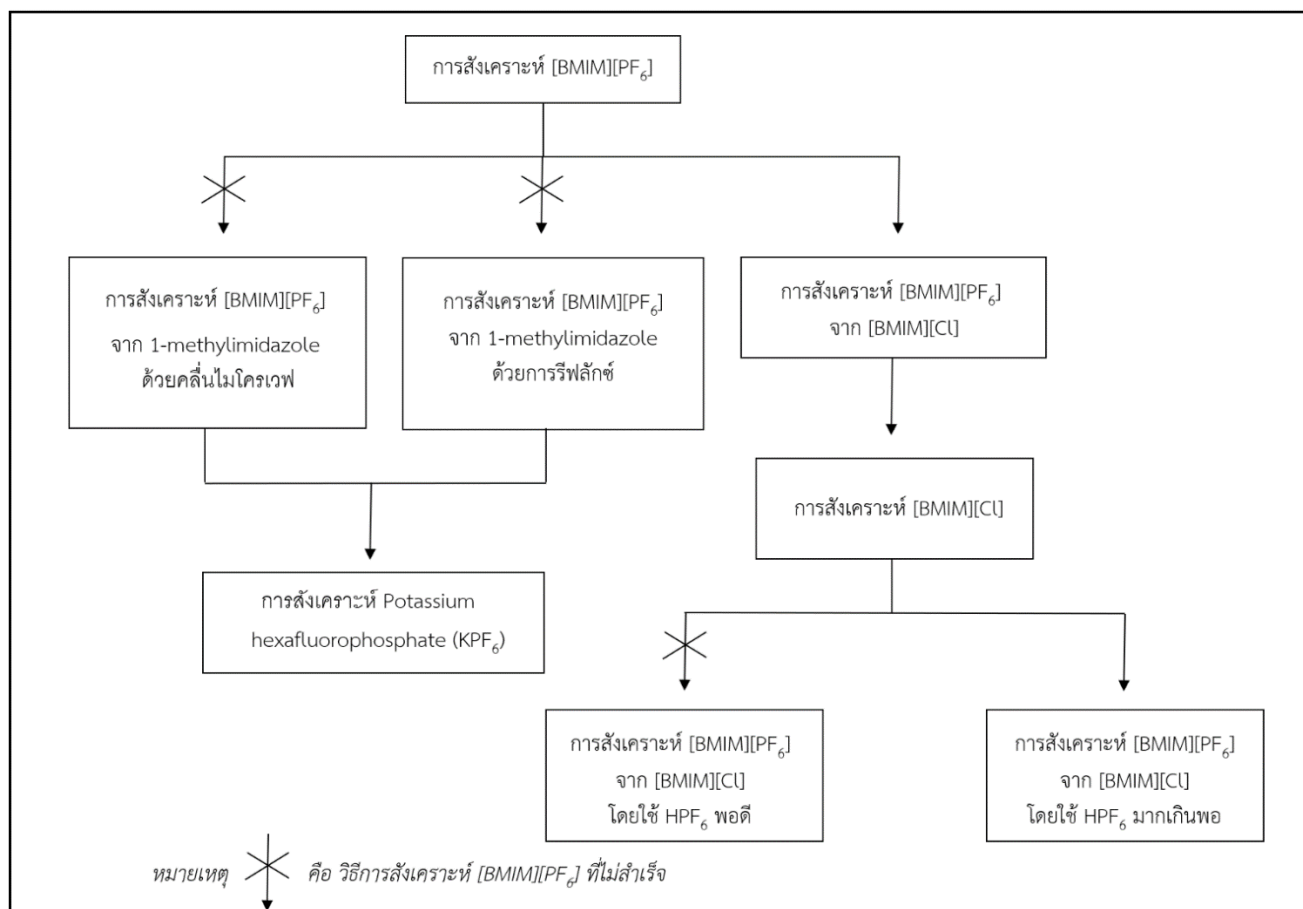
เตรียมสารละลาย 0.01 M EDTA จาก stock solution 0.1000 M โดยเจือจาง stock solution 10 เท่าในขวดกำหนดปริมาตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนถึงขีดกำหนดปริมาตร
- สารละลายมาตรฐาน Nd(NO₃)₃ Ce(NO₃)₃ และ La(NO₃)₃ เข้มข้น 0.01xx M

เตรียมสารละลายโลหะไนเตรตเข้มข้น 0.01xx M โดยชั่งน้ำหนักเกลือที่ผ่านการอบแห้งใต้ภาวะสุญญากาศ (vacuum dry) 1 คืบแล้ว ละลายในน้ำ DI 100 mL นำไปหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยไทเทรตกับสารละลาย EDTA มาตรฐาน 0.01000 M โดยใช้โซลีนอลอเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ สังเกตจุดยุติจากสารละลายสีม่วงเป็นสีเหลือง

- สารละลายมาตรฐาน 12-crown-4, 15-crown-5, และ 18-crown-6 2.0x mM และ 40.0x mM
ซึ่ง crown ether ให้มีน้ำหนักตามความเข้มข้นที่ต้องการแล้วชะล้างลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 50 mL ละลายด้วยน้ำ DI ปรับ pH ให้มีค่าที่ต้องการด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 0.01 M แล้วปรับปริมาตรจนถึงขีดกำหนดปริมาตร
- สารละลายลิแกนด์ DEHPA 20.0x mM ใน dichloromethane (DCM)
ซึ่ง DEHPA ให้มีน้ำหนักตามความเข้มข้นที่ต้องการแล้วชะล้างลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 mL ละลายด้วย DCM แล้วปรับปริมาตรจนถึงขีดกำหนดปริมาตร
- สารละลายลิแกนด์ DEHPA 1.0x mM และ 20.0x mM ใน [Bmim][PF₆]
ซึ่ง DEHPA ให้มีน้ำหนักตามความเข้มข้นที่ต้องการแล้วชะล้างด้วย dichloromethane 0.625 mL (2.5% ของปริมาตรรวม) ลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 25 mL ปรับปริมาตรด้วย [Bmim][PF₆] จนถึงขีดกำหนดปริมาตร นำสารละลายผสมไปกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที
- การเตรียมสารละลายแลนทาไนด์เพื่อใช้ในการสกัด
สารละลายของแลนทาไนด์ที่ใช้ศึกษาการสกัดเป็นสารละลายที่เตรียมใหม่ก่อนสกัด (fresh solution) มีความเข้มข้น 3 ค่า คือ 0.1 mM, 1 mM และ 2 mM ที่ pH 3 – 5 เตรียมจากสารละลายแลนทาไนด์ stock ชนิดต่างๆ แบ่งออกเป็น 2 กรณี คือ
 - 1) สารละลายแลนทาไนด์ที่ไม่มีมาส์กิงเอเจนต์ ปิดเตตสารละลายแลนทาไนด์ด้วยไมโครปิเปตในปริมาตรที่ทำให้ได้ความเข้มข้นหลังเจือจางที่ต้องการใส่ลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 25 mL ปรับ pH ให้มีค่าที่ต้องการด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 0.01 M ปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI ที่อิมิตัวด้วยสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัดจนถึงขีดกำหนดปริมาตร
 - 2) สารละลายแลนทาไนด์ที่มีมาส์กิงเอเจนต์ ปิดเตตสารละลายแลนทาไนด์ด้วยไมโครปิเปตที่ให้ความเข้มข้นหลังเจือจางที่ต้องการลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 25 mL ปิดเตตสารละลายคราวน์อีเทอร์ที่ต้องการให้มีความเข้มข้นหลังปรับปริมาตรเป็น 10 เท่าของความเข้มข้นไอออนโลหะ ปรับ pH ให้มีค่าที่ต้องการด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 0.01 M และปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI ที่อิมิตัวด้วยสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัดจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

2.2 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆]

โครงการวิจัยนี้ได้ทดลองสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] หลายวิธี แสดงภาพรวมการสังเคราะห์ที่ได้ตั้งรูปที่ 8



รูปที่ 8 แผนผังการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ที่ศึกษาในโครงการวิจัยนี้

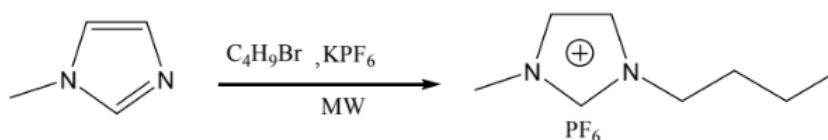
2.2.1 การสังเคราะห์ potassium hexafluorophosphate (KPF₆)

ละลาย potassium hydroxide 12.3 g ในน้ำ DI 30 mL ในปิกเกอร์ นำปิกเกอร์แช่ในอ่างน้ำแข็งเพื่อลดความร้อนที่เกิดขึ้นหลังการผสมสาร จากนั้นค่อยๆ เติมนสารละลายกรด HPF₆ 10.6 mL ลงในสารละลาย KOH ช้าๆ ระวังไม่ให้อ่างผสมมีความร้อนมากเกินไปจนอาจเดือดได้ คนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กในภาวะเย็นจัดนาน 1 ชั่วโมง กรองของแข็งสีขาวที่ได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างด้วยน้ำ DI เย็นจัด ทิ้งให้แห้ง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

2.2.2 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยคลิ่นไมโครเวฟ [33]

นำ 1-methylimidazole 1.0 mmol, 1-butylbromide 1.0 mmol และ potassium hexafluorophosphate 1.6 mmol ผสมกันในขวดแก้วขนาด 15 mL ให้ความร้อนเป็นระยะในเครื่องไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลาทั้งหมด 120 วินาที (รูปที่ 9) โดยแบ่งเวลาให้ความร้อนครั้งละ 20 วินาที

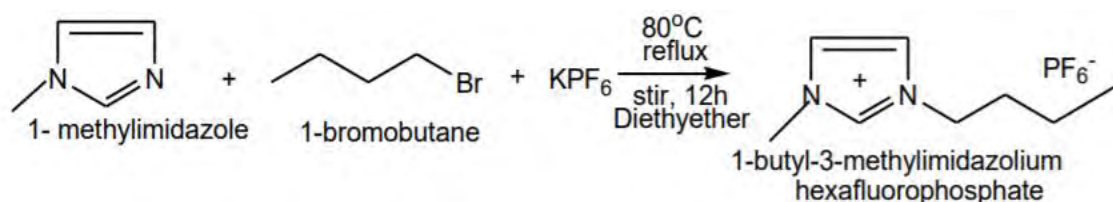
ต่อเนื่องกัน 6 ครั้ง พักสารผสมให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำสารที่ผ่านการให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟมาล้างด้วยน้ำ DI ปริมาตร 50 mL จำนวน 3 ครั้งเพื่อกำจัด potassium bromide กับ potassium hexafluorophosphate ออก แยกชั้นน้ำทิ้งไป นำสารที่ได้ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อนที่มีความหนืดเล็กน้อยไปพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$



รูปที่ 9 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยคลื่นไมโครเวฟ [33]

2.2.3 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยการรีฟลักซ์ [34]

นำ 1-methylimidazole 1.0 mol, 1-bromobutane 1.0 mol และ potassium hexafluorophosphate 1.0 mol ผสมกันในขวดก้นกลมสองคอขนาด 500 mL ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารและปิดจุกแก้ว รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 15 – 31 ชั่วโมง (รูปที่ 10) นำสารที่ได้มาสกัดด้วยน้ำ DI เพื่อกำจัดโบรไมด์จนน้ำ DI ที่ผ่านการสกัดไม่เกิดตะกอนกับสารละลาย silver nitrate 0.001 M ล้างสารที่ได้ด้วยสารละลาย diethyl ether ปริมาตร 30 mL เป็นจำนวน 2 ครั้ง แล้วนำไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน นำสารที่ได้ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อนที่มีความหนืดเล็กน้อยไปพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

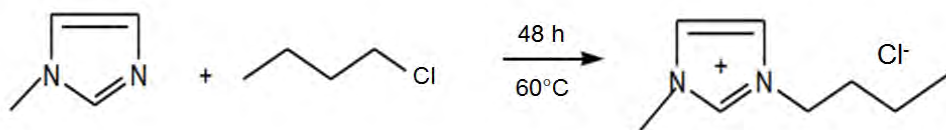


รูปที่ 10 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยวิธีการรีฟลักซ์ [34]

2.2.4 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl]

2.2.4.1 การสังเคราะห์ [Bmim][Cl] [35]

นำ 1-methylimidazole 1.0 mol และ 1-butylchloride 1.0 mol ผสมกันในขวดก้นกลมสองคอขนาด 250 mL ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารและปิดจุกแก้ว รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน (รูปที่ 11) สกัดสารละลายที่ได้ด้วย ethyl acetate 2 ครั้ง ระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน นำสารที่ได้ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองเข้มที่มีความหนืดเล็กน้อยไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$



รูปที่ 11 การสังเคราะห์ [Bmim][Cl]

2.2.4.2 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl] โดยใช้ HPF₆ พอดี

นำ [Bmim][Cl] 1.15 mol ใส่ลงในภาชนะพลาสติกขนาด 250 mL ใส่น้ำ DI 200 mL จากนั้นค่อยๆ ใส่กรด HPF₆ 55% 1.15 mol ครั้งละน้อยๆ เพื่อลดปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นจากการผสมกันของสารละลาย เมื่อเติมกรด HPF₆ จนหมด สังเกตเห็นสารผสม 2 ชั้น ล้างของผสมด้วยน้ำ DI เพื่อกำจัด HPF₆ และไอออนคลอไรด์ที่เกิดขึ้น จน pH ในชั้นน้ำมีค่าเท่ากับ pH ของน้ำ DI ปกติที่ใช้ (ช่วง pH เท่ากับ 4 – 7) และน้ำล้างไม่เกิดตะกอนขาวขุ่นของ AgCl กับสารละลาย AgNO₃ 0.001 M แยกสารออกจากชั้นน้ำ และนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR

2.2.4.3 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl] โดยใช้ HPF₆ มากเกินพอ [36]

นำสารละลาย [Bmim][Cl] 1.15 mol ใส่ลงในขวดกั้นกลมขนาด 500 mL ใส่น้ำ DI water ปริมาตร 200 mL ค่อยๆ ใส่ HPF₆ 55% 1.34 mol (มากเกินพอ 17%) ทีละน้อยในเวลา 2 ชั่วโมง พร้อมทั้งคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก จากนั้นกวนสารละลายอย่างแรงต่อนาน 1 ชั่วโมงจนเห็นสารละลาย 2 ชั้น ล้างของผสมด้วยน้ำ DI เพื่อกำจัด HPF₆ และไอออนคลอไรด์ที่เกิดขึ้น นำสารที่แยกออกจากชั้นน้ำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR

สังเกตว่าการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl] ดังแสดงในหัวข้อ 2.2.4.2 และ 2.2.4.3 นั้น มีรายละเอียดต่างกันเล็กน้อย ดังแสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ความแตกต่างของการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl]

	วิธีตามหัวข้อ 2.2.4.2	วิธีตามหัวข้อ 2.2.4.3 [36]
สัดส่วนโมล HPF ₆ ต่อ [Bmim][Cl]	1:1	1.17:1
การผสมสารตั้งต้น	เขย่าด้วยมือแรงๆ	เครื่องกวนแม่เหล็ก
เวลาในการผสมสารตั้งต้น (นาที)	30	180

2.3 ขั้นตอนการสกัดไอออนแลนทาไนด์ชนิดเดี่ยว

ปิเปตสารละลายแลนทาไนด์ที่มีหรือไม่มีมาส์กิงเอเจนต์ในความเข้มข้นที่ต้องการ 5.00 mL ลงในขวดสกัดขนาด 15 mL แล้วปิเปตตัวละลายอินทรีย์ที่ต้องการ (ไดคลอโรมีเทน 5.00 mL หรือ [Bmim][PF₆] 1.00 mL) ใส่ลงในขวดสกัด นำไปเขย่าด้วยเครื่องวอร์เทกซ์ความเร็ว 2700 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 2 นาที กวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที ตั้งขวดสกัดทิ้งไว้เป็นเวลาอย่างน้อย 1 ชั่วโมงเพื่อให้แยกชั้นอย่างสมบูรณ์ แล้วนำตัวอย่างชั้นน้ำมาวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เหลืออยู่ด้วยเทคนิค ICP-OES แล้วคำนวณประสิทธิภาพในการสกัดตามสมการใน eq (9)

2.4 การวิเคราะห์ปริมาณไอออนแลนทาไนด์ด้วยเทคนิค ICP-OES เพื่อวิเคราะห์เชิงปริมาณ

เตรียมสารละลายมาตรฐานของ Nd(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃ และ La(NO₃)₃ ลงขวดกำหนดปริมาตรเพื่อสร้างกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (calibration curve) สองชุด ในชุดแรกเตรียมสารละลายมาตรฐานในช่วงความเข้มข้น 2×10^{-5} ถึง 14×10^{-5} M จำนวน 7 จุดสำหรับวิเคราะห์สารละลายแลนทาไนด์เข้มข้น 1 mM และ 2 mM ในชุดสองเตรียมสารละลายมาตรฐานในช่วงความเข้มข้น 2×10^{-6} ถึง 14×10^{-6} M จำนวน 7 จุดสำหรับวิเคราะห์สารละลายแลนทาไนด์เข้มข้น 0.1 mM โดยใช้ กรดไนตริก 1% เป็นตัวทำละลายเพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน นำสารละลายชั้นน้ำที่ได้จากการทดลองที่ 2.3 มาเจือจาง 25 เท่า แล้วกรองสารละลายทั้งหมดด้วยฟิลเตอร์ขนาด 0.45 ไมครอนเพื่อเตรียมไปตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES

สำหรับการตรวจวัดนั้นใช้สารละลายมาตรฐานสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) เทียบเคียงระหว่างความเข้มข้นของโลหะที่ตรวจสอบเทียบกับสัญญาณที่วัดได้ โดยเลือกสร้างจากช่วงที่เป็นเส้นตรง แล้วแทนค่าสัญญาณที่วัดได้เพื่อแปลงเป็นความเข้มข้นของโลหะในตัวอย่าง

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆]

โครงการวิจัยนี้เลือกใช้ไอออนิกลิควิดชนิด [Bmim][PF₆] ซึ่งสั่งซื้อได้จากต่างประเทศ แต่ต้องใช้เวลาสั่งซื้อนาน (3-4 เดือน) จึงทำการสังเคราะห์ไอออนิกลิควิดชนิดนี้เอง โดยได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ทั้งหมด 3 วิธี ดังนี้

1) การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] โดยตรงจาก 1-methylimidazole ด้วยคลีนไมโครเวฟ ตามวิธีของ Xigang Du และคณะ [33]

2) การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] โดยตรงจาก 1-methylimidazole ด้วยการรีฟลักซ์ ตามวิธีของ Bennet และคณะ [34]

3) การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ผ่านการสังเคราะห์ [Bmim][Cl] ด้วยการรีฟลักซ์ ตามวิธีของ Dharaskar และคณะ [35] โดยมีการเปลี่ยนจำนวนโมลของสารและเวลาที่ใช้ 2 ค่าดังแสดงในตารางที่ 5 หัวข้อที่ 2.2.4 ในหน้า 24

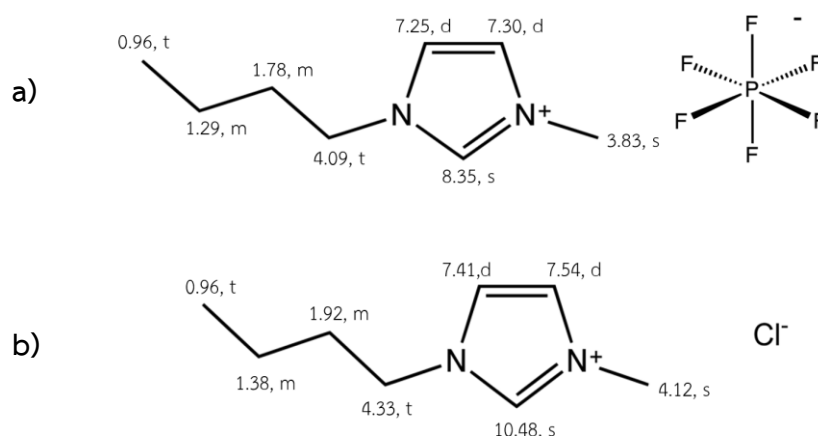
การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ในวิธีแรก คือ การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยคลีนไมโครเวฟ เป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ได้โดยตรงและใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยมาก จึงเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ผู้วิจัยเลือกศึกษาเป็นลำดับแรก วิธีที่สองในการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] คือ การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] โดยตรงจาก 1-methylimidazole ด้วยการรีฟลักซ์ เป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] โดยไม่ต้องผ่านปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนคู่ counterion ในภายหลัง ทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยลง วิธีสุดท้าย คือ การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ผ่านการสังเคราะห์ [Bmim][Cl] ด้วยการรีฟลักซ์ เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมในการสังเคราะห์ไอออนิกลิควิดทั่วไป แต่ใช้เวลาในการสังเคราะห์สูงที่สุดจากวิธีการสังเคราะห์ทั้งหมดที่ศึกษา

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ต้องการสังเคราะห์ ทำได้โดยใช้ ¹H-NMR เพื่อดูค่า chemical shift ของไฮโดรเจนในไอออน [Bmim]⁺ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้ [35, 37] (ดูรูปที่ 12 ประกอบ ทั้งนี้เพื่อให้การระบุตำแหน่งของสัญญาณง่ายขึ้น จึงแสดงประจวบที่ N-CH₃ เพียงตำแหน่งเดียว แทนการใส่ระหว่าง N ทั้ง 2 ตัวในวง imidazolium)

[Bmim][PF₆] ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0.96 (t, CH₃), 1.29 (m, CH₃CH₂), 1.78 (m, CH₂CH₂CH₂), 3.83 (s, N-CH₃), 4.09 (t, N-CH₂), 7.25 (d, N-CH), 7.30 (d, N⁺-CH), 8.35 (s, N-CH-N)

[Bmim][Cl] ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0.96 (t, CH₃), 1.38 (m, CH₃-CH₂), 1.92 (m, CH₂CH₂CH₂), 4.12 (s, N-CH₃), 4.33 (t, N-CH₂), 7.41 (d, N-CH), 7.54 (d, N⁺-CH), 10.48 (s, N-CH-N)

หมายเหตุ s, d, t และ m หมายถึง สัญญาณแบบ singlet, doublet, triplet และ multiplet ตามลำดับ



รูปที่ 12 ค่า chemical shift ของโปรตอนใน a) [Bmim][PF₆] และ b) [Bmim][Cl]

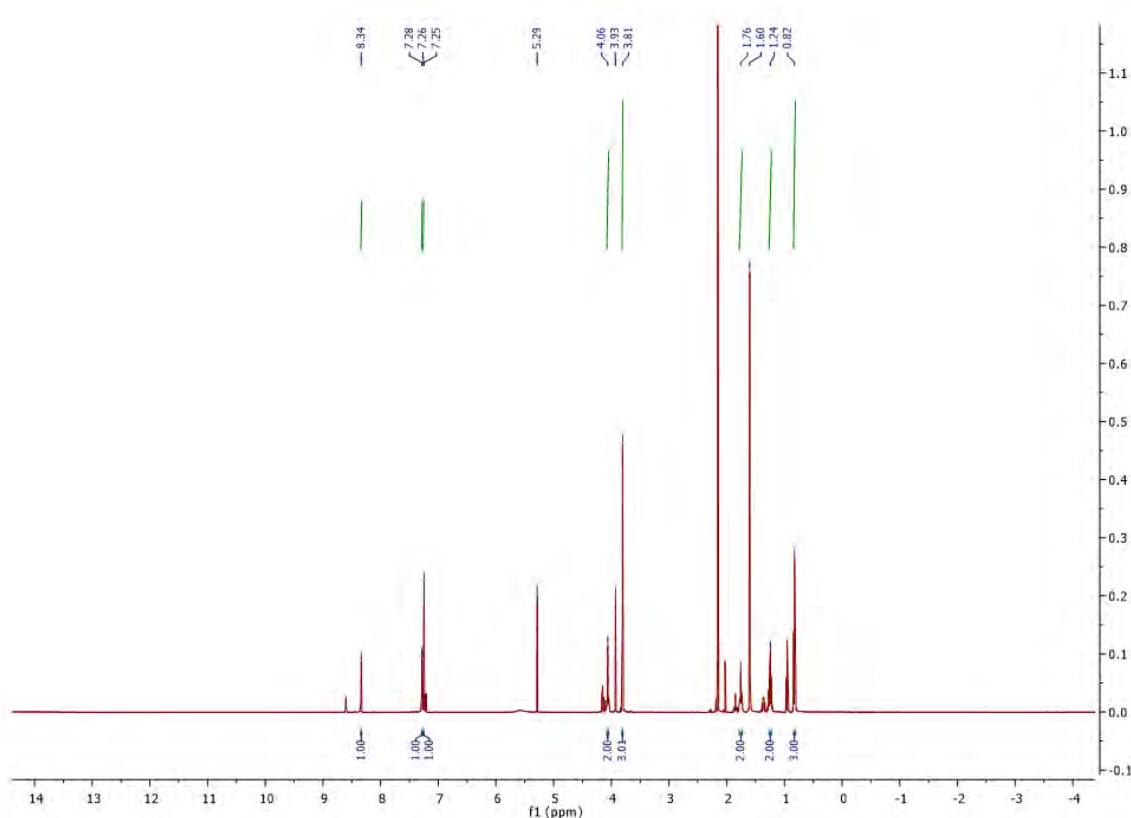
เมื่อเปรียบเทียบค่า chemical shift ของ $^1\text{H-NMR}$ ระหว่าง [Bmim][Cl] กับ [Bmim][PF₆] สังเกตได้ว่าค่าสัญญาณ chemical shift ของ [Bmim][PF₆] มีค่าต่ำกว่าค่าของ [Bmim][Cl] โดยเฉพาะค่า chemical shift ของโปรตอนในหมู่ CH ที่อยู่ระหว่างไนโตรเจนทั้ง 2 ตัวในวง imidazolium ซึ่งเป็นสัญญาณที่มีค่าสูงสุด โดย [Bmim][PF₆] มีค่าเท่ากับ 8.35 ppm ส่วน [Bmim][Cl] มีค่าเท่ากับ 10.48 ppm ความแตกต่างของสัญญาณนี้ เป็นผลจากชนิดของแอนไอออนในสารประกอบ เนื่องจากคลอไรด์ไอออนสามารถเกิด H-bonding กับ H ในหมู่ CH ระหว่าง N ทั้งสองตัวในวง imidazolium ได้ดี [38, 39] ทำให้สัญญาณไปทาง downfield (deshielded) หรือมีค่า chemical shift มาก สัญญาณของโปรตอนที่ตำแหน่งนี้ จึงชี้แยกได้ว่าเกิดไอออนิกคลิควิดชนิดใดขึ้นระหว่าง [Bmim][Cl] กับ [Bmim][PF₆]

3.1.1 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยคลื่นไมโครเวฟ

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก 1-methylimidazole ด้วยคลื่นไมโครเวฟ มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ซึ่งไม่ตรงกับลักษณะของ [Bmim][PF₆] ที่เป็นของเหลวใส หนืดเล็กน้อย และมีสีเหลืองอ่อน เมื่อนำสารไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 13 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl₃): δ 0.83 (t, 3H), 1.24 (m, 2H), 1.61* (s, 5H), 1.76 (m, 2H), 2.15* (s, 5H), 3.81 (s, 3H), 3.93* (s, 1H), 4.06 (t, 2H), 7.25* (s, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.28 (d, 1H), 8.34 (s, 1H)

จากสเปกตรัมที่ได้แสดงว่าสามารถต่อหมู่ butyl เข้าไปยัง 1-methylimidazole เกิดเป็น [Bmim]⁺ ได้สำเร็จ แต่พบจำนวนสัญญาณ chemical shift มากกว่าที่ควรจะเป็น ดังแสดงด้วยเครื่องหมาย * เช่น 1.61 (s, 5H) ppm โดยคาดว่าเป็นสัญญาณของสารตั้งต้น 1-methylimidazole ที่เกิดปฏิกิริยาไม่หมด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ไม่มากพอ นอกจากนี้ วิธีการสังเคราะห์ผ่านเครื่อง microwave มีข้อจำกัดของการใช้ภาชนะเป็นหลอดแก้วฝาปิดขนาดเล็ก ทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์สารในปริมาณมากเพื่อนำไปสกัดต่อได้ จึงทำการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ด้วยวิธีอื่น



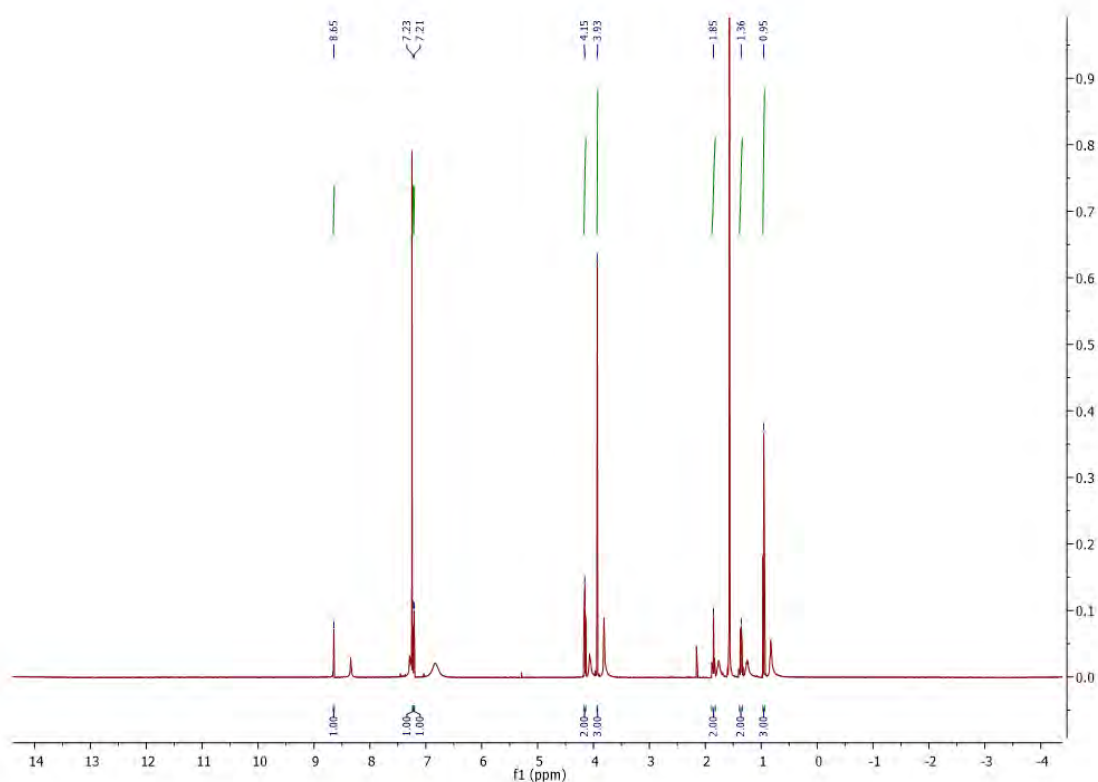
รูปที่ 13 $^1\text{H-NMR}$ ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ด้วยคลื่นไมโครเวฟ

3.1.2 การสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ จาก 1-methylimidazole ด้วยวิธีการรีฟลักซ์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ จาก 1-methylimidazole ด้วยวิธีการรีฟลักซ์ มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใส หนืดเล็กน้อย สีเหลืองอ่อน ซึ่งตรงกับลักษณะของ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ เมื่อนำสารไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 14 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 0.95 (t, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 4.15 (2H), 7.21 (d, 1H), 7.23 (d, 1H), 8.65 (s, 1H)

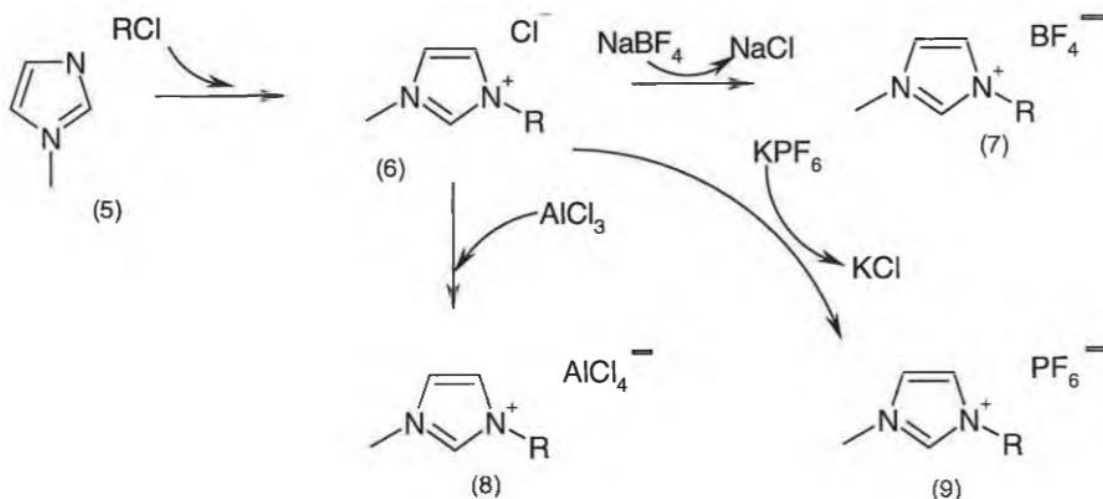
จากสเปกตรัมที่ได้แสดงว่าสามารถต่อหมู่ butyl เข้าไปยัง 1-methylimidazole เกิดเป็น $[\text{Bmim}]^+$ ได้สำเร็จ แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ทั้งหมด 2 ครั้งให้ร้อยละผลผลิตสูงสุด (percent yield) เพียงแค่ 4.2% ซึ่งมิต่ำน้อยมากเมื่อเทียบกับงานวิจัยที่ตีพิมพ์ซึ่งมีค่าสูงถึง 96% [34] โดยร้อยละผลผลิตที่หายไปคาดว่าเกิดจากการที่สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้หมด รวมถึงหายไปจากการล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย diethyl ether และน้ำ DI การสังเคราะห์ในวิธีนี้จึงสิ้นเปลืองสารตั้งต้นและให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ไม่มากพอเพื่อนำไปใช้สกัดต่อ จึงทำการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ด้วยวิธีอื่นต่อไป



รูปที่ 14 $^1\text{H-NMR}$ ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ด้วยการรีฟลักซ์

3.1.3 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl]

การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ผ่าน [Bmim][Cl] เป็นการสังเคราะห์ไอออนิกลิควิดโดยใช้หลักการเดียวกับการสังเคราะห์เกลือไอออนิกทั่วไปและเป็นปฏิกิริยาหลักสำหรับสังเคราะห์ไอออนิกลิควิดที่ได้รับความนิยม [40] กล่าวคือ เป็นการใส่สารประกอบแฮไลต์ในการเกิด metathesis reaction หรือปฏิกิริยาที่มีการแลกเปลี่ยนคู่ counterion เช่น การผสมสารละลาย NaCl กับ AgNO₃ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น AgCl และ NaNO₃ จากการสลับ counterions กัน ตัวอย่างปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไอออนิกลิควิดทั่วไปผ่าน N,N'-dialkylimidazolium salt ดังแสดงในรูปที่ 15



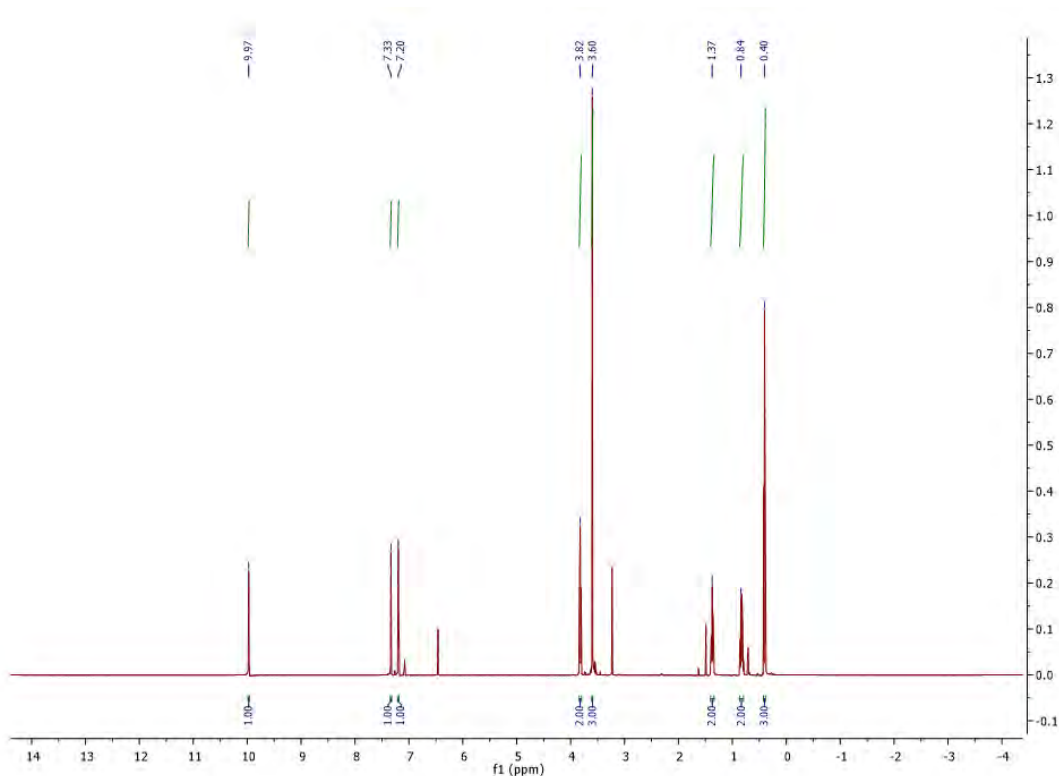
รูปที่ 15 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไอออนิกลิควิดผ่าน N,N'-dialkylimidazolium salt [40]

สำหรับการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก metathesis reaction นั้น ทำได้จากปฏิกิริยาระหว่าง [Bmim][Cl] และ hexafluorophosphoric acid (HPF₆) ซึ่งสามารถซื้อ [Bmim][Cl] เพื่อเป็นสารตั้งได้ แต่เนื่องจาก [Bmim][Cl] มีราคาสูงมากและใช้เวลาในการสังฆิ์นานกว่าการสังฆิ์ 1-methylimidazole กับ 1-chlorobutane ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ [Bmim][Cl] จึงสังเคราะห์ [Bmim][Cl] เองจากปฏิกิริยา alkylation ของสารประกอบ 1-methylimidazole ด้วย 1-chlorobutane ก่อนนำไปเปลี่ยนเป็น [Bmim][PF₆] ต่อไป

3.1.3.1 การสังเคราะห์ [Bmim][Cl]

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ [Bmim][Cl] จาก 1-methylimidazole มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใส หนืดเล็กน้อย สีเหลืองเข้ม ซึ่งตรงกับลักษณะของ [Bmim][Cl] เมื่อนำสารไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย ¹H-NMR ได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 16 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0.40 (t, 3H), 0.84 (m, 2H), 1.37 (m, 2H), 3.60 (s, 3H), 3.82 (t, 2H), 7.20 (d, 1H), 7.33 (d, 1H), 9.97 (s, 1H)



รูปที่ 16 $^1\text{H-NMR}$ ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$

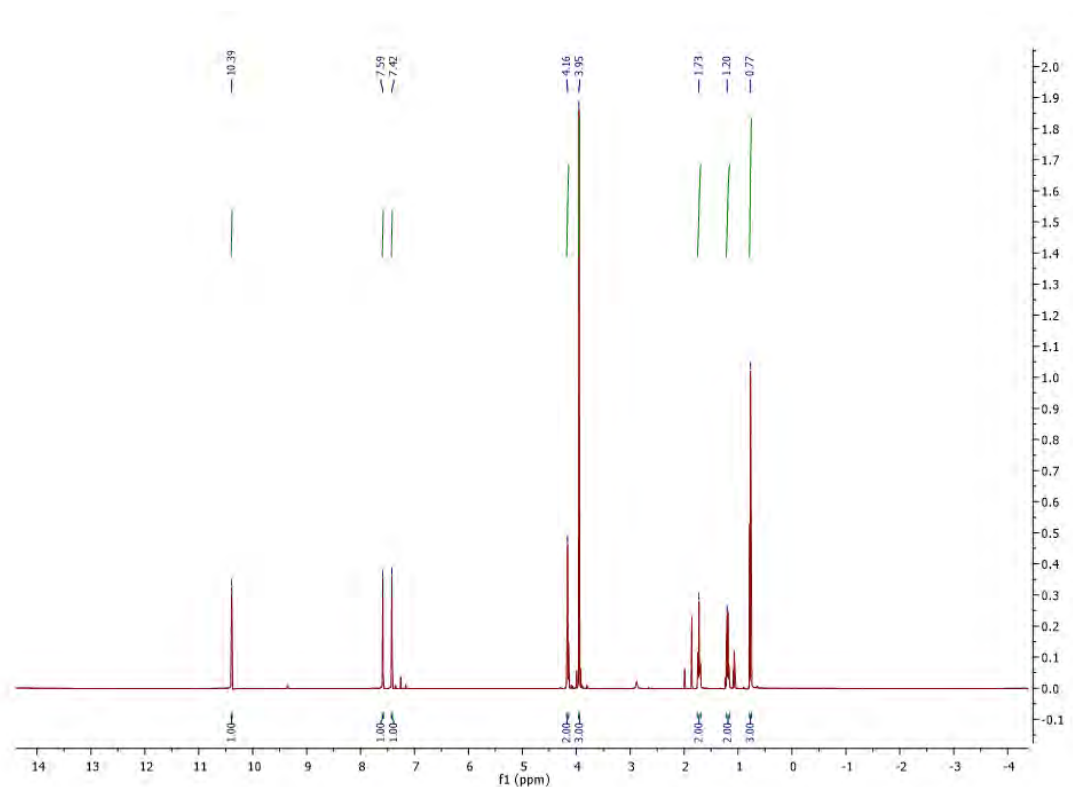
จากสเปกตรัมที่ได้แสดงว่าสามารถต่อหมู่ butyl เข้าไปยัง 1-methylimidazole เกิดเป็น $[\text{Bmim}]^+$ ได้สำเร็จ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์วิธีนี้ให้ร้อยละผลผลิตสูงสุดเท่ากับ 83.6% ทั้งนี้สเปกตรัมที่ได้ให้ค่าสัญญาณต่ำกว่าค่าสัญญาณอ้างอิง [35, 37] เพียงเล็กน้อยในทุกค่าสัญญาณ คาดว่าเกิดจากการใช้ภาวะการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ต่างกัน เช่น การใช้เครื่อง $^1\text{H-NMR}$ คนละเครื่องและคนละรุ่น เป็นต้น โดยการลดลงของค่าสัญญาณที่ได้เกิดการลดลงในปริมาณใกล้เคียงกันในทุกค่าสัญญาณ ทำให้ยังคงใช้ยืนยันการมีอยู่ของสารที่สนใจได้ เมื่อได้ $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ แล้ว จึงไปสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ผ่านปฏิกิริยา metathesis reaction ในโครงการวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาวิธีการแลกเปลี่ยนแอนไอออนที่แตกต่างกัน 2 วิธี ดังนี้

3.1.3.2 การสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ จาก $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ โดยใช้ HPF_6 พอดี

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ จาก $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ โดยใช้ HPF_6 พอดี มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใส หนืดเล็กน้อย สีเหลืองเข้ม เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทดสอบสมบัติการละลายน้ำพบว่าละลายในน้ำได้ดี ซึ่งตรงกับลักษณะของ $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ มากกว่า $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ เมื่อนำสารไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 17 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 0.77 (t, 3H), 1.20 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 3.95 (s, 3H), 4.16 (t, 2H), 7.42 (d, 1H), 7.59 (d, 1H), 10.39 (s, 1H)

จากสเปกตรัมที่ได้ ค่าสัญญาณที่ 10.39 บ่งบอกว่าไม่สามารถเปลี่ยน [Bmim][Cl] เป็น [Bmim][PF₆] ได้มากพอ แสดงว่าการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl] โดยใช้จำนวนโมล HPF₆ พอดีกับ imidazole ไม่เป็นผลสำเร็จ จึงปรับปรุงการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl] ต่อไป

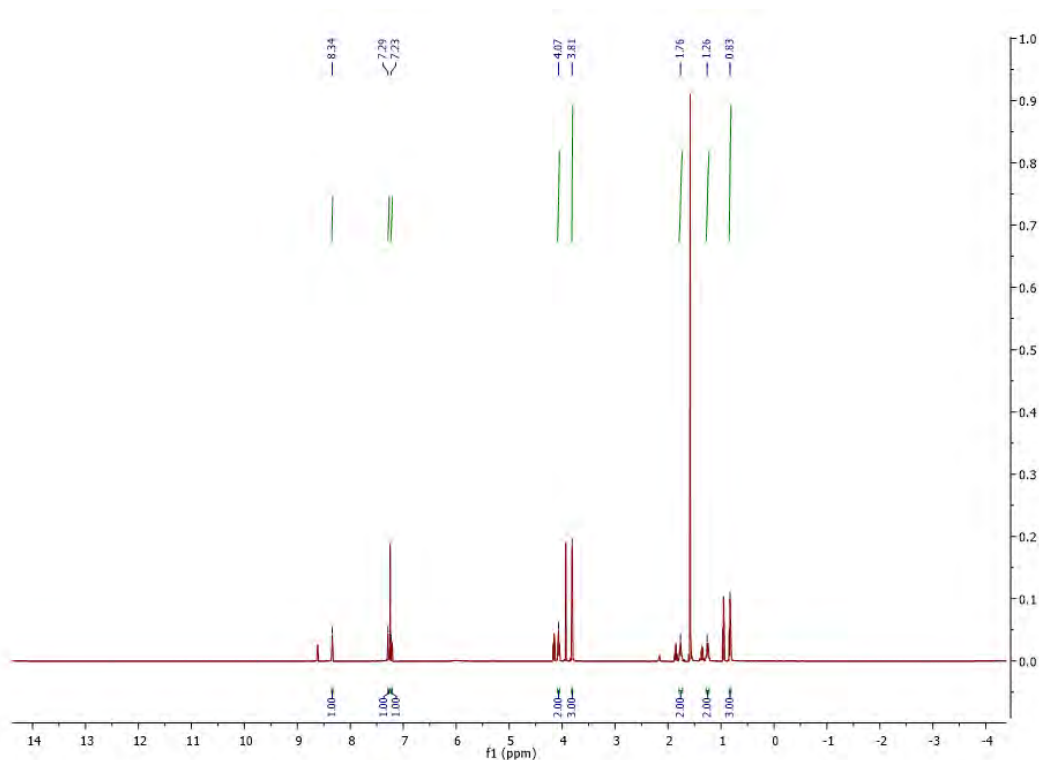


รูปที่ 17 ¹H-NMR ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] โดยใช้ HPF₆ พอดี

3.1.3.3 การสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl] โดยใช้ HPF₆ มากเกินพอ

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] จาก [Bmim][Cl] โดยใช้ HPF₆ มากเกินพอ มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใส หนืดเล็กน้อย สีเหลืองอ่อน ไม่ละลายน้ำ ตรงกับลักษณะของ [Bmim][PF₆] เมื่อนำสารไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย ¹H-NMR ได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 18 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0.83 (t, 3H), 1.26 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 4.07 (t, 2H), 7.23 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), 8.34 (s, 1H)



รูปที่ 18 $^1\text{H-NMR}$ ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ โดยใช้ HPF_6 มากเกินพอ

จากสเปกตรัมในรูปที่ 18 สัญญาณที่ 8.34 ppm แสดงให้เห็นว่าเกิดสารประกอบ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ที่มีค่า chemical shift ของตำแหน่ง C-H ที่อยู่ระหว่าง N ทั้ง 2 ตัวในวงของ imidazolium ที่มีค่าน้อยกว่าโปรตอนในตำแหน่งเดียวกันของสารประกอบ $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ เมื่อนำผลิตภัณฑ์ไปละลายน้ำ พบว่าไม่ละลายน้ำและแยกชั้นอยู่ใต้ชั้นน้ำ ตรงกับสมบัติของ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ซึ่งไม่ละลายน้ำและมีความหนาแน่น 1.38 g/mL ในการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ จาก $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ ด้วยวิธีนี้มีความแตกต่างจากวิธีในหัวข้อ 3.1.3.2 คือ การใช้สารตั้งต้น โดยวิธีนี้ใช้ HPF_6 มากเกินพอ 17% ทำให้มีปริมาณไอออนของ PF_6^- เข้าทำปฏิกิริยา metathesis reaction กับ $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ เพิ่มขึ้น อีกทั้งการใช้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่า โดยใช้วิธีการคนอย่างต่อเนื่อง ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้าทำให้สารตั้งต้นมีโอกาสเข้าทำปฏิกิริยากันได้อย่างทั่วถึง ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์นี้เกิดเป็น $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ โดยให้ร้อยละผลผลิตสูงสุด 71.0% ซึ่งสูงกว่าการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ จากวง imidazole โดยตรง

จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าวิธีการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ โดยใช้ HPF_6 มากเกินพอ และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานเหมาะสมกับการสังเคราะห์ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ เพื่อใช้ในการสกัดไอออนแลนทาไนด์ต่อไป

3.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดไอออนแลนทาไนด์(III)เดี่ยวออกจากสารละลาย

ในการศึกษาหาภาวะที่ดีที่สุดในการสกัดไอออนแลนทาไนด์แบบวัฏภาคของเหลว-ของเหลวที่อุณหภูมิห้องของงานวิจัยนี้ มีการเปลี่ยนแปลงระบบการสกัดต่างๆ ดังนี้ 1) การสกัดด้วยไดคลอโรโรมีเทนร่วมกับลิแกนด์ DEHPA 2) การสกัดด้วยไอออนิกลิควิด [Bmim][PF₆] เพียงอย่างเดียว และ 3) การสกัดด้วย [Bmim][PF₆] ร่วมกับ DEHPA โดยมีการศึกษาผลของการใช้มาส์กิงเอเจนต์ และผลของ pH ร่วมด้วย ทั้งนี้เนื่องจากระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์สารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ไอออนิกลิควิดที่ล่าช้า อีกทั้งสถานการณ์การระบาดของโรคโควิด-19 ทำให้ผู้วิจัยไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณไอออนแลนทาไนด์ที่ได้ทำการสกัดไว้แล้ว ส่งผลให้ไม่สามารถศึกษาโครงการวิจัยนี้ได้อย่างสมบูรณ์

3.2.1 การสกัดด้วยไดคลอโรโรมีเทนร่วมกับ DEHPA

จากการค้นงานวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาผลของ pH ต่อการสกัดไอออนแลนทาไนด์(III) พบว่า การสกัดไอออนแลนทาไนด์(III)มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ pH เพิ่มขึ้น โดยงานวิจัยของสุขเปียและคณะ [41] ซึ่งศึกษาการสกัดไอออนแลนทาไนด์(III) ของ La Ce และ Nd ด้วย DEHPA ในไดคลอโรโรมีเทน ที่ pH 1 – 5 พบว่าที่ pH 5 ให้ประสิทธิภาพการสกัด Nd³⁺ สูงสุดคือ 40% เนื่องจากที่ pH ต่ำ ลิแกนด์อยู่ในรูป protonated จึงเกิดสารเชิงซ้อนของแลนทาไนด์ได้ยากกว่าที่ pH สูง แต่หาก pH สูงเกินไป ไอออนแลนทาไนด์(III)จะตกตะกอนไฮดรอกไซด์ [42] จึงต้องเลือกช่วง pH ในการสกัดที่เหมาะสม โดยการสกัดด้วยไดคลอโรโรมีเทนที่ทำหน้าที่เป็น acceptor phase นั้นสามารถทำได้จากสมบัติทางกายภาพของไดคลอโรโรมีเทนที่ไม่สามารถละลายในน้ำได้จากการมีสภาพขั้วต่ำ จึงทำให้ไดคลอโรโรมีเทนแยกตัวจากชั้นน้ำและสามารถละลาย DEHPA ที่ทำหน้าที่เป็นตัว extractant ในการสกัดได้ดี

ผลการสกัดเพื่อแยกไอออนของนีโอดีเมียม (Nd) เข้มข้น 2 mM ด้วยลิแกนด์ DEHPA เข้มข้น 20 mM ในสารละลายไดคลอโรโรมีเทน โดยใช้ 12-crown-4, 15-crown-5 และ 18-crown-6 เข้มข้น 20 mM เป็นมาส์กิงเอเจนต์ ที่ pH 3 แสดงได้ดังตารางที่ 8

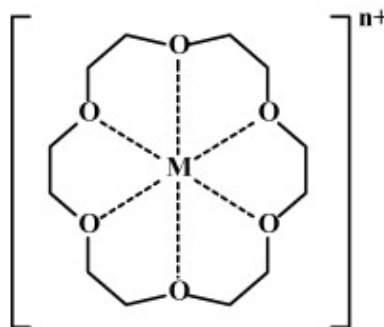
ตารางที่ 8 ผลการสกัด Nd³⁺ 2mM ด้วย DEHPA ในไดคลอโรโรมีเทนที่ pH 3

%E±SD ^a			
Nd ³⁺	Nd ³⁺ + 12-crown-4	Nd ³⁺ + 15-crown-5	Nd ³⁺ + 18-crown-6
9±1	6.2±0.5	10.5±0.4	10.1±0.4

^a ค่าเฉลี่ยพร้อมส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการวัด 3 ครั้ง

ในการทำการทดลองเบื้องต้น (preliminary study) เพื่อดูผลของมาส์กิงเอเจนต์ที่ pH หนึ่ง โครงการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาระบบการสกัดด้วยตัวละลายอินทรีย์ปกติ คือ ไดคลอโรโรมีเทน โดยเลือกศึกษาการสกัดนีโอดีเมียม (Nd) ซึ่งเป็นแลนทาไนด์ที่มีมูลค่าสูงในตลาดปัจจุบัน (104,549 ดอลลาร์สหรัฐต่อตัน) [43]

จากแลนทานด์เป้าหมายที่ต้องการศึกษา 3 ชนิดก่อน ผลพบว่าเมื่อพิจารณาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของการสกัด $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ แล้ว ผลการสกัดเมื่อไม่มีมาส์กิงเอเจนต์ กับการใช้ 15-crown-5 และ 18-crown-6 ให้ผลใกล้เคียงกัน แต่การใส่ 12-crown-4 ให้ค่าร้อยละการสกัดน้อยที่สุด คือ 6.2% นั่นคือไอออนของ Nd^{3+} เกิดสารเชิงซ้อนกับ 12-crown-4 ได้ดีที่สุด ทำให้ไอออนของ Nd^{3+} ในชั้นน้ำก่อน และหลังการสกัดมีความแตกต่างกันน้อยที่สุด แสดงให้เห็นการเลือกจำเพาะของขนาดในการเกิดพันธะภายในวงของ crown ether เนื่องจากไอออนของ Nd^{3+} มีขนาดเล็ก (0.995 Å) เข้าไปเกิดพันธะโคออดิเนตโควาเลนต์ภายในวงของ 12-crown-4 ซึ่งเป็นวงที่มีขนาดเล็กได้ ผลการทดลองนี้เป็นไปตามคาดและสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zamani และคณะ [20] ซึ่งพบว่า La^{3+} ซึ่งมีขนาดใหญ่ (1.161 Å) เกิดสารเชิงซ้อนกับ 18-crown-6 ซึ่งเป็นวงขนาดใหญ่ได้ดีดังแสดงในรูปที่ 19 อย่างไรก็ตาม มีข้อสังเกตว่าเปอร์เซ็นต์การสกัดที่ได้มีค่าไม่สูงนัก เนื่องจากการทดลองครั้งแรก ภาวะที่ใช้สกัดซึ่งเป็นภาวะกั้นแหลมยังไม่เหมาะสม แต่ผลการทดลองยังพอระบุได้ว่าขนาดของมาส์กิงเอเจนต์ส่งผลต่อการสกัดได้



รูปที่ 19 โครงสร้างของสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะ M^{n+} กับ 18-crown-6

3.2.2 ผลการสกัดด้วย [Bmim][PF₆]

ผลการสกัดเพื่อแยกไอออนของนีโอดิเมียม (Nd) เข้มข้น 2 mM ด้วย [Bmim][PF₆] เพียงอย่างเดียว โดยใช้ 12-crown-4 15-crown-5 และ 18-crown-6 เข้มข้น 20 mM เป็นมาส์กิงเอเจนต์ ที่ pH 3 – 5 แสดงได้ดังตารางที่ 9 ต่อไปนี้

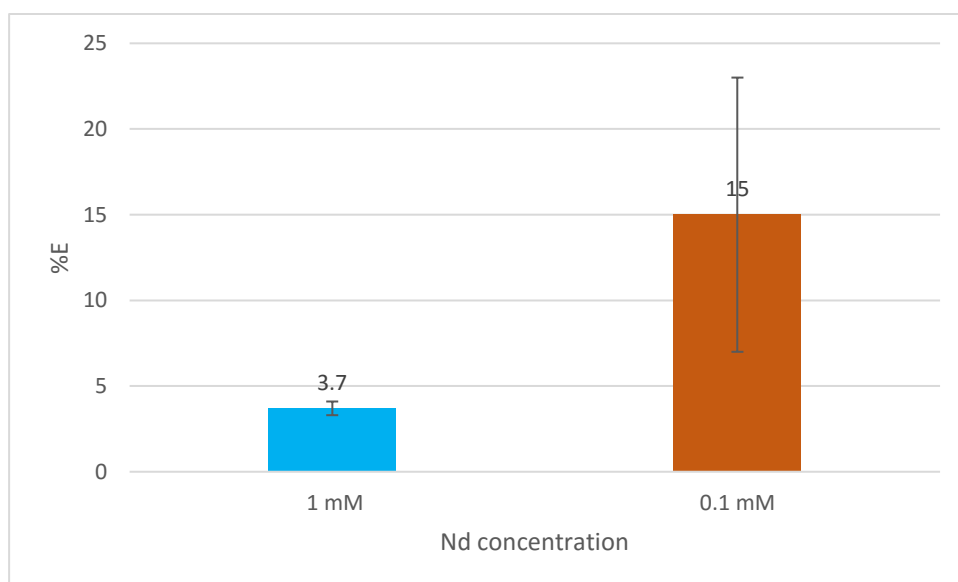
ตารางที่ 9 ผลการสกัด Nd^{3+} 2 mM ด้วย [Bmim][PF₆] ที่ pH 3 – 5

pH	%E±SD ^a			
	Nd^{3+}	Nd^{3+} + 12-crown-4	Nd^{3+} + 15-crown-5	Nd^{3+} + 18-crown-6
3	1±1	1±1	0.00	0.00
4	1±1	1±1	0.00	4±4
5	2±2	2.17±0.02	2.17±0.02	0.00

^a ค่าเฉลี่ยพร้อมส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการวัด 3 ครั้ง

จากผลทดลองในตารางที่ 9 พบว่าไม่สามารถสกัด $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ได้เลย ซึ่งเกิดจากสาเหตุต่างๆ ดังนี้ ประการแรก การใช้ภาชนะในการสกัดที่ได้มาพร้อมกับเครื่องวอร์เทกซ์ที่สั่งซื้อมาเพื่องานวิจัยนี้มีลักษณะไม่เหมาะสม กล่าวคือเป็นขวดพลาสติกปลายแหลม ทำให้ในขั้นตอนการคนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กนั้น สารละลายในชั้นน้ำและชั้นสารละลายอินทรีย์ไม่ได้สัมผัสกันได้อย่างทั่วถึง ไม่สามารถเกิดสมดุลของวัฏภาคของเหลว-ของเหลวในการสกัดได้อย่างสมบูรณ์ ประการสอง เป็นไปได้ว่าความเข้มข้นของสารละลายไอออนแลนทาไนด์ 2 mM ที่ใช้ในการสกัดสูงเกินไป เกินความสามารถในการสกัดของสารประกอบไอออนิกลิควิดที่ใช้ ทำให้เมื่อคำนวณ %E แล้ว พบว่าไม่สามารถสกัด $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ออกมาได้เลย

เพื่อพิสูจน์สมมติฐานข้างต้น จึงได้ทำการสกัดเพิ่มเติมโดยเปลี่ยนภาชนะที่ใช้สกัดและลดความเข้มข้นของ Nd^{3+} ลง เป็น 1 mM และ 0.1 mM ได้ผลการสกัดด้วย $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ที่ pH 5 ได้ค่า %E ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยจากการวัด 3 ครั้งดังแสดงในรูปที่ 20 ต่อไปนี้



รูปที่ 20 ผลการสกัด Nd^{3+} ความเข้มข้นต่างๆ ที่ pH 5

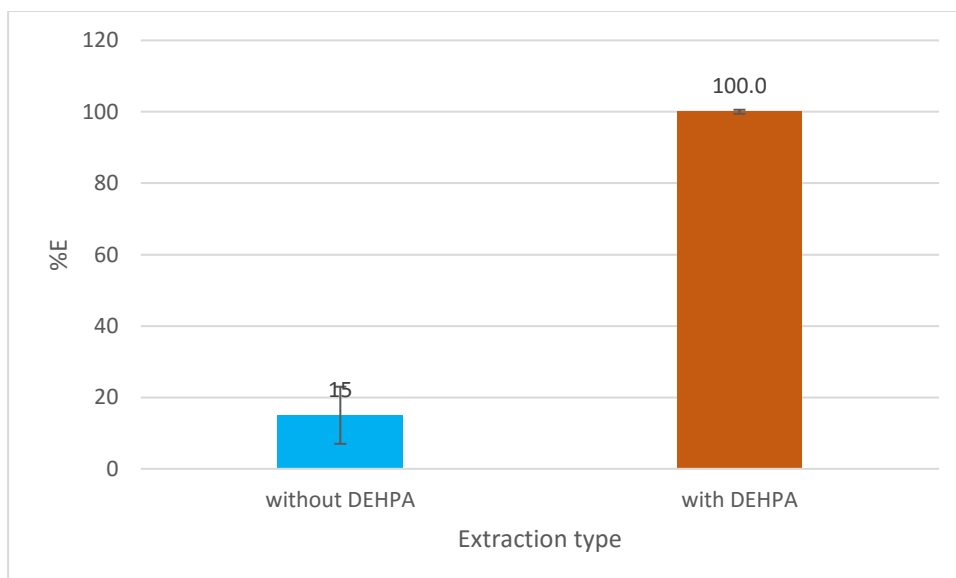
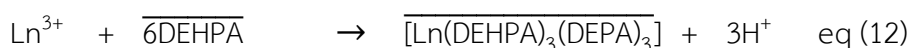
จากผลการทดลองเห็นได้ชัดว่าเมื่อเปลี่ยนภาชนะที่ใช้ในการสกัดเป็นขวดแก้วกันแบน และลดความเข้มข้นของ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ลงแล้ว ไอออนิกลิควิดเพียงอย่างเดียวสามารถสกัด Nd^{3+} ได้ โดยสกัด $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 mM ได้มากกว่าเมื่อใช้ความเข้มข้น 1 mM ทั้งนี้ %E ที่ความเข้มข้น 0.1 mM จากการสกัด 3 ครั้งมีค่าแตกต่างกันสูงมาก (23.8, 11.2 และ 8.9%) ทำให้มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสูงถึง 8% คาดว่าค่าสัญญาณของ ICP-OES ที่ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อทำการวัดปริมาณไอออนหลังการสกัดนี้ เป็นเพราะเกิดการอุดตันของไอออนโลหะที่ตรวจวัด ทำให้ค่าสัญญาณที่ได้น้อยกว่าที่ควรจะเป็น ในงานวิจัยของ Turanov และคณะ [44] ซึ่งศึกษาการใช้ 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide หรือ $[\text{Bmim}][\text{TF}_2\text{N}]$ ร่วมกับ diaza 18-crown-6 เพื่อสกัด La^{3+} และ Gd^{3+} นั้น ใช้ความเข้มข้นของโลหะเพียง 0.2 mM เท่านั้น เป็นไปได้ว่าความ

เข้มข้นที่ 1 mM ยังสูงเกินไป อย่างไรก็ตาม เนื่องจาก %E ที่ได้มีค่าน้อย แสดงว่า [Bmim][PF₆] เพียงอย่างเดียวไม่สามารถนำมาใช้สกัด Nd(NO₃)₃ ได้โดยตรง จึงศึกษาการสกัดโดยใช้ลิแกนด์ร่วมด้วยในลำดับถัดไป

3.2.3 ผลการสกัดด้วย [Bmim][PF₆] ร่วมกับ DEHPA

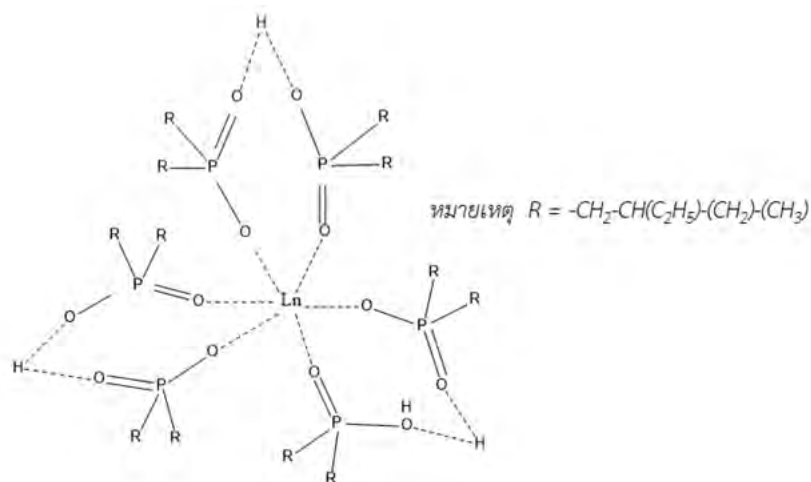
เมื่อทำการสกัดด้วย [Bmim][PF₆] ร่วมกับลิแกนด์ DEHPA 1 mM ซึ่งละลายในไดคลอโรมีเทน 2.5% เพื่อแยกไอออนของนีโอดิเมียม (Nd) เข้มข้น 0.1 mM ที่ pH 5 พบว่าประสิทธิภาพการสกัด %E จากการวัด 3 ครั้ง มีค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 100.0±0.5%

เมื่อเปรียบเทียบการสกัดในไอออนิกลิควิดเมื่อไม่มีและมี DEHPA พบว่า DEHPA ทำให้สกัด Nd(NO₃)₃ ได้สูงขึ้นกว่าเมื่อใช้ไอออนิกลิควิดเพียงอย่างเดียว โดยสามารถสกัด Nd(NO₃)₃ ในสารละลายได้ทั้งหมด ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 21 โดยคาดว่า การสกัดนี้มีเป็นไปตามปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 12 [45]



รูปที่ 21 ผลการสกัด Nd³⁺ ด้วย [Bmim][PF₆] เมื่อไม่มีและมี DEHPA ที่ pH 5

สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาข้างต้น แสดงให้เห็นว่าที่ pH ที่เหมาะสม ลิแกนด์ DEHPA เกิดการสูญเสียโปรตอน และเกิดสารเชิงซ้อนกับแลนทาไนด์ได้ โดยข้อมูลจากงานวิจัยของ Braun [46] พบว่า DEHPA เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะแลนทาไนด์ในอัตราส่วนโมล 6:1 ดังแสดงในรูปที่ 22 การใช้ความเข้มข้นของ DEHPA ตั้งต้น 10 eq เมื่อเทียบกับ Nd³⁺ ในงานวิจัยนี้ จึงมากพอในการสกัด Nd³⁺ จากชั้นน้ำไปยังชั้นไอออนิกลิควิดได้ทั้งหมด

รูปที่ 22 โครงสร้างของ [Ln(DEHPA)₃(DEPA)₃]

หลังจากทราบว่า การใช้ [Bmim][PF₆] ร่วมกับ DEHPA สามารถสกัด Nd³⁺ ที่ pH 5 ได้แล้ว จึงได้ทำการสกัดเพิ่มเติม โดยได้ทำการสกัดไอออนแลนทาไนด์(III) ทั้ง 3 ชนิด คือ La³⁺ Ce³⁺ และ Nd³⁺ เข้มข้น 0.1 mM ที่ pH 3 – 5 เปรียบเทียบผลของการใช้มาส์กกิงเอเจนต์ 12-crown-4, 15-crown-5 และ 18-crown-6 เข้มข้น 1 mM โดยได้ทำการสกัดและเจือจางสารละลายหลังการสกัดเพื่อวัดปริมาณไอออนแลนทาไนด์(III) ที่สกัดได้ด้วยเทคนิค ICP-OES เรียบร้อยแล้ว แต่เนื่องจากการแพร่ระบาดของโรคติดเชื้อไวรัสโคโรนา 2019 หรือ โรคโควิด-19 จึงไม่มีโอกาสได้ตรวจวัดหาปริมาณไอออนดังกล่าว ทำให้ผลการทดลองในส่วนนี้ไม่สมบูรณ์

ตารางที่ 10 ผลการสกัดแลนทาไนด์ 0.1 mM ที่ภาวะต่างๆ (tentative)

pH	lanthanide sol ⁿ	%E±SD ^a			
		without crown	12-crown-4	15-crown-5	18-crown-6
3	Nd(NO ₃) ₃	w ^b	w	w	w
	La(NO ₃) ₃	w	w	w	w
	Ce(NO ₃) ₃	w	w	w	w
4	Nd(NO ₃) ₃	w	w	w	w
	La(NO ₃) ₃	w	w	w	w
	Ce(NO ₃) ₃	w	w	w	w
5	Nd(NO ₃) ₃	100±0.5	w	w	w
	La(NO ₃) ₃	w	w	w	w
	Ce(NO ₃) ₃	w	w	w	w

^a ค่าเฉลี่ยพร้อมส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการวัด 3 ครั้ง

^b w หมายถึงร่ววัดปริมาณไอออนโลหะด้วย ICP-OES

ทั้งนี้ ผู้วิจัยคาดว่าในภาวะที่ไม่มีมาส์กิงเอเจนต์ ลิแกนด์ DEHPA ควรช่วยให้สกัด Nd^{3+} ซึ่งมีขนาดเล็กที่สุด (0.995 Å) ได้ดีกว่าไอออนชนิดอื่น อ้างอิงจากงานวิจัยของ Pirece และคณะ [47] ซึ่งรายงานว่าคุณสมบัติในการสกัดที่แสดงในรูปสัดส่วนการกระจายตัวของโลหะในเฟสที่ต่างกัน 2 เฟส (distribution coefficient หรือค่า D) มีความสัมพันธ์แบบผกผันกับขนาดของไอออนที่ต้องการสกัด เนื่องจากน้ำล้อมรอบไอออนที่มีขนาดเล็กได้น้อยกว่าไอออนที่มีขนาดใหญ่ ทำให้ลิแกนด์สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนที่มีขนาดเล็กได้ง่ายกว่า เพราะใช้พลังงานในการไล่น้ำออกจากผิวของไอออนน้อยกว่า

สำหรับผลของการใช้คราวน์อีเทอร์เป็นมาส์กิงเอเจนต์เพื่อช่วยแยกไอออนแลนทาไนด์แต่ละชนิดออกจากกันนั้น คาดว่า 12-crown-4 ซึ่งมีขนาดวงเล็กที่สุด ควรรั้ง Nd^{3+} ซึ่งมีขนาดเล็กที่สุดในชั้นน้ำได้ดีที่สุด ตามผลการทดลองในหัวข้อ 3.2.1 ในขณะที่ 18-crown-6 ที่ขนาดของวงใหญ่ที่สุด ควรรั้งไอออน La^{3+} ที่มีขนาดใหญ่ (1.161 Å) ไว้ในชั้นน้ำได้ดีที่สุด ส่วนไอออน Ce^{3+} ที่ขนาดไอออนปานกลางในไอออนแลนทาไนด์ที่ต้องการศึกษาทั้งสามชนิด (1.061 Å) ควรเกิดสารเชิงซ้อนกับ 15-crown-5 ได้ดีที่สุด โดยผลของ pH ที่ให้ประสิทธิภาพการสกัดที่ดีที่สุดนั้น ยังไม่สามารถคาดการณ์ได้แน่นอน เนื่องจากเกี่ยวข้องกับสารหลายชนิด ทั้งคราวน์อีเทอร์ ลิแกนด์ และแลนทาไนด์ไอออน

นอกจากนี้ เนื่องจากสามารถสกัด Nd^{3+} ได้ 100% โครงการวิจัยนี้ยังตั้งใจศึกษาการสกัดของไอออนแลนทาไนด์ที่ความเข้มข้น 1 mM เพื่อเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของไอออนโลหะเพิ่มเติมอีกด้วย ซึ่งจะทำให้เปรียบเทียบการสกัดกับระบบการสกัดด้วยไดคัลโรว์โรมีเทนได้ชัดเจนมากขึ้น

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแลนทาไนด์เดี่ยวแล้ว จะนำภาวะที่ดีที่สุดมาใช้ร่วมกันเพื่อแยกไอออนแลนทาไนด์จากสารละลายแลนทาไนด์ผสมเพื่อดูความสามารถในการแยกไอออนแลนทาไนด์ออกจากกันต่อไป

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

โครงการศึกษาการแยกไอออนแลนทาไนด์โดยใช้การไอออนิกลิควิด มาส์กิงเอเจนต์และลิแกนด์สามารถแบ่งได้เป็นสองขั้นตอน คือ การสังเคราะห์ไอออนิกลิควิด และ การสกัดแยกไอออนแลนทาไนด์ด้วยระบบการสกัดต่างๆ ร่วมกับการใช้มาส์กิงเอเจนต์ชนิด crown ether ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

ส่วนที่หนึ่ง จากวิธีการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ที่ได้ศึกษาทั้งหมด 3 วิธี คือการสังเคราะห์ผ่าน 1-imidazole ผ่านคลื่นไมโครเวฟ พบว่า [Bmim][PF₆] ที่สังเคราะห์ได้ไม่บริสุทธิ์มากพอ วิธีสองเป็นการสังเคราะห์ ผ่าน 1-imidazole ด้วยการรีฟลักซ์ พบว่า [Bmim][PF₆] ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง แต่มีร้อยละผลได้ต่ำมาก (4.2%) วิธีที่สามเป็นการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ผ่าน [Bmim][Cl] ซึ่งประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอนย่อย คือ การสังเคราะห์ [Bmim][Cl] พบว่าผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยมีร้อยละผลได้เท่ากับ 83.6% ขั้นตอนสอง คือ การเปลี่ยน [Bmim][Cl] ที่ได้ให้เป็น [Bmim][PF₆] พบว่าการใช้ปริมาณ HPF₆ มากเกินพอสามารถสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ได้มีความบริสุทธิ์สูงมากกว่าการใช้ปริมาณ HPF₆ พอดี โดยมีร้อยละผลได้เท่ากับ 71.0% ดังนั้น วิธีการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ผ่านการสังเคราะห์ [Bmim][Cl] โดยเลือกใช้ปริมาณ HPF₆ มากเกินพอจึงเป็นวิธีการสังเคราะห์ [Bmim][PF₆] ที่เหมาะสมที่สุด

ส่วนที่สองเป็นการศึกษาการสกัดไอออนแลนทาไนด์ออกจากสารละลายน้ำ เนื่องด้วยสถานการณ์การแพร่ระบาดของโรคโควิด-19 ทำให้การศึกษาส่วนนี้ยังไม่สมบูรณ์ แต่ข้อมูลเบื้องต้นพบว่าการสกัด Nd³⁺ ด้วย [Bmim][PF₆] โดยไม่ใช้ลิแกนด์ และเมื่อใช้ DEHPA ร่วมด้วย ให้ค่าร้อยละการสกัด (%E) เท่ากับ 15 และ 100 ตามลำดับ จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใช้ DEHPA ร่วมกับไอออนิกลิควิดใช้สกัด Nd³⁺ 0.1 mM ได้ดี และคาดว่า การใช้ 12-crown-4 เป็นมาส์กิงเอเจนต์จะช่วยให้แยก Nd³⁺ ไว้ในชั้นน้ำได้ดีที่สุด เนื่องจากขนาดของวงคราวน์มีความจำเพาะขนาดของไอออนในการเกิดสารเชิงซ้อนมากที่สุด ดังนั้นการใช้มาส์กิงเอเจนต์ที่มีขนาดใหญ่ในการสกัดสารละลายผสมของไอออนแลนทาไนด์ La³⁺ Ce³⁺ และ Nd³⁺ ควรจะทำให้ไอออนที่ไม่ต้องการถูกรั้งไว้ในชั้นน้ำ และสกัด Nd³⁺ เข้าไปในชั้นไอออนิกลิควิดได้

เอกสารอ้างอิง

1. Zhang, J.; Bryan, S. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. *Springer International Publishing Switzerland, Vol. 1*, p 1-15.
2. วงศ์นาวา, ส. ธาตุกลุ่มเอฟ แลนทาไนด์. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์: ปทุมวัน, **2012**; Vol. 1.
3. ผู้จัดการออนไลน์ ธาตุหายากไม่ใช่เพราะมีน้อย. <https://mgronline.com/science/detail/9620000049385> (accessed 20/04/2020).
4. เคลือบทอง, ก. การจัดทำและกำหนดมาตรฐานคุณสมบัติและการใช้ประโยชน์ทรัพยากรแร่โลหะหนักและโลหะหายากของประเทศไทย. สำนักทรัพยากรแร่ กรมทรัพยากรธรณี: **2010**; Vol. 1, p 13-24.
5. Lwin, T. S.; Kay T. L. Study on Extraction of Ceric Oxide from Monazite Concentrate International. *Journal of Materials and Metallurgical Engineering* **2008**, 2, 1-3.
6. Smith, P. M. High-Purity Rare Earth Oxides Produced via Precipitation Stripping. *Metallurgical and Materials Transactions B* **2007**, 38 (5), 763-768.
7. Campbell, D. O.; Buxton, S. R. J. I.; Design, E. C. P. Development, Rapid ion exchange separations. Chromatographic lanthanide separations using a high-pressure ion exchange method. *Industrial & Engineering Chemistry* **1970**, 9 (1), 89-94.
8. Welton, T. J. C. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews* **1999**, 99 (8), 2071-2084.
9. Dong, Y.; Sun, X.; Wang, Y.; Chai, Y. J. H. The development of an extraction strategy based on EHEHP-type functional ionic liquid for heavy rare earth element separation. *Hydrometallurg* **2015**, 157, 256-260.
10. Onghena, B.; Jacobs, J.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. J. D. T. Homogeneous liquid-liquid extraction of neodymium (III) by choline hexafluoroacetylacetonate in the ionic liquid choline bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *The Royal Society of Chemistry* **2014**, 43 (30), 11566-11578.
11. Sun, X.; Wu, D.; Chen, J.; Li, D. J. J. o. C. T.; Biotechnology: International Research in Process, E.; Technology, C. Separation of scandium (III) from lanthanides (III) with room temperature ionic liquid based extraction containing Cyanex 925. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2007**, 82 (3), 267-272.

12. Sun, X.; Ji, Y.; Guo, L.; Chen, J.; Li, D. J. S.; technology, p., A novel ammonium ionic liquid based extraction strategy for separating scandium from yttrium and lanthanides. *Separation and Purification Technology* **2011**, 81 (1), 25-30.
13. Rout, A.; Binnemans, K. J. D. t. Influence of the ionic liquid cation on the solvent extraction of trivalent rare-earth ions by mixtures of Cyanex 923 and ionic liquids. *Dalton Transactions* **2015**, 44 (3), 1379-1387.
14. Nakashima, K.; Kubota, F.; Maruyama, T.; Goto, M. J. A. S. Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction. *Analytical Sciences* **2003**, 19 (8), 1097-1098.
15. Ratti, R. J. Ionic liquids: synthesis and applications in catalysis. *Advances in chemistry* **2014**, 2014.
16. Umetani, S.; Freiser, H. J. I. C. Mixed-ligand chelate extraction of lanthanides with 1-phenyl-3-methyl-4-(trifluoroacetyl)-5-pyrazolone and some phosphine oxide compounds. *Inorganic Chemistry* **1987**, 26 (19), 3179-3181.
17. Gergoric, M.; Ekberg, C.; Steenari, B.-M.; Retegan, T. J. Separation of heavy rare-earth elements from light rare-earth elements via solvent extraction from a neodymium magnet leachate and the effects of diluents. *Journal of Sustainable Metallurgy* **2017**, 3 (3), 601-610.
18. Demin, S.; Zhilov, V.; Tsivadze, A. Y.; Yakshin, V.; Vilkova, O. J. Extraction of rare-earth elements by crown ethers from acid solutions into 1, 1, 7-trihydrododecafluoroheptanol. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 54 (3), 385-388.
19. Tang, J.; Wai, C. J. Solvent extraction of lanthanides with a crown ether carboxylic acid. *Analytical Chemistry* **1986**, 58 (14), 3233-3235.
20. Zamani, A. A.; Yaftian, M. R. J. Solvent extraction of thorium, lanthanum and europium ions by bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid using 2-nitrobenzo-18-crown-6 as ion size selective masking agent. *Separation and Purification Technology* **2004**, 40 (2), 115-121.
21. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. Fundamentals of analytical chemistry. Nelson Education: **2013**.
22. Marcus, Y. J. S. E.; Exchange, I., Diluent effects in solvent extraction **1989**, 7 (4), 425-432.
23. Houck, M. M.; Siegel, J. A. Separation Methods. In Fundamentals of Forensic Science, **2015**, pp 121-126.

24. Zuo, Y.; Liu, Y.; Chen, J.; Li, D. Q. The separation of cerium (IV) from nitric acid solutions containing thorium (IV) and lanthanides (III) using pure [C8mim] PF₆ as extracting phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47 (7), 2349-2355.
25. Zhou, H.; Wang, Y.; Guo, X.; Dong, Y.; Su, X.; Sun, X. J. The recovery of rare earth by a novel extraction and precipitation strategy using functional ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, 254, 414-420.
26. Wang, Z.; Ding, S.; Hu, X.; Li, S.; Su, D.; Zhang, L.; Liu, Y.; Jin, Y. J. S. Selective extraction of americium (III) over europium (III) ions in nitric acid solution by NTAamide (C8) using a novel water-soluble bisdiglycolamide as a masking agent. *Separation and Purification Technology* **2017**, 181, 148-158.
27. 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb6203652.htm (accessed 10/04/2020).
28. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A.; de Souza, R. F. Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids: 1H-Imidazolium, 1-butyl-3-methyl-, chloride (1-); 1H-Imidazolium, 1-butyl-3-methyl-, tetrafluoroborate (1-); 1H-Imidazolium, 1-butyl-3-methyl-, hexafluorophosphate (1-). *Organic Syntheses Database Online* **2003**, 79, p. 236-p. 236.
29. Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid [https://www.chemicalbook.com/ProductList_En.aspx?kwd=Di-\(2-ethylhexyl\)%20phosphoric%20acid%20](https://www.chemicalbook.com/ProductList_En.aspx?kwd=Di-(2-ethylhexyl)%20phosphoric%20acid%20) (accessed 10/02/2020).
30. 12-crown-4. https://www.chemicalbook.com/ProductList_En.aspx?kwd=12-crown-4%20 (accessed 10/02/2020).
31. 15-crown-5. https://www.chemicalbook.com/ProductList_En.aspx?kwd=15-crown-5 (accessed 10/02/2020).
32. 18-crown-6. https://www.chemicalbook.com/ProductList_En.aspx?kwd=18-crown-6 (accessed 10/02/2020).
33. Du, X. G.; Du, J. P.; Zhang, J.; Guo, X. M.; Lu, W. W.; Yang, Z. Y. In Synthesis of Ionic Liquids [Bmim]BF₄ and [Bmim]PF₆ under Microwave Irradiation by One-pot. *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publ: **2012**; pp 84-87.
34. Bennet, V.; Ezekiel, D. D. Effect of 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [BMIm][PF₆] on N,N-dimethylformamide: Conductivity Measurement at T (293.15 -333.15) K. *Research Journal of Pure Science and Technology* **2019**, 2, 1-12.

35. Dharaskar, S. A.; Varma, M. N.; Shende, D. Z.; Yoo, C. K.; Wasewar, K. L. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel. *The Scientific World Journal* **2013**, 2013.
36. Carda-Broch, S.; Berthod, A.; Armstrong, D. J. Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, 375 (2), 191-199.
37. Swatloski, R. P.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Green Chemistry* **2003**, 5 (4), 361-363.
38. Cha, S.; Ao, M.; Sung, W.; Moon, B.; Ahlström, B.; Johansson, P.; Ouchi, Y.; Kim, D. J. Structures of ionic liquid-water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16 (20), 9591-9601.
39. Wang, J.; Liu, Y.; Li, W.; Gao, G. J. Prediction of ¹H NMR chemical shifts for ionic liquids: strategy and application of a relative reference standard. *RSC Advances* **2018**, 8 (50), 28604-28612.
40. Ryan, R. Organic synthesis in ionic liquids. Dublin City University, **2003**.
41. สุขเปี้ย, อ. การสกัดแลนทาไนด์จากแร่. *โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์* **2014**, 1-39.
42. Moeller, T., The Chemistry of the Lanthanides: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry. Elsevier: **2013**; Vol. 26.
43. Neodymium oxide price worldwide from 2009 to 2025. <https://www.statista.com/statistics/450152/global-reo-neodymium-oxide-price-forecast/> (accessed 20/04/2020).
44. Turanov, A.; Karandashev, V.; Baulin, V. J. Extraction of rare earth elements with phosphoryl-containing lariat crown ether in the presence of ionic liquids. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 57 (2), 292-296.
45. Nash, K. L. The chemistry of TALSPEAK: a review of the science. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2015**, 33 (1), 1-55.
46. Braun T. Extraction Chromatography. American Elsevier Publishing Company. *Journal of Chromatography library* **1975**, 1, 277-229.

47. Pierce, T.; Hobbs, R. J. The Separation of the Rare Earths by Parttition Chromatography with Reverse Phase. PART I. Behaviour of Column Material. *Journal of Chromatography* **1963**, *12*.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ก-1 ความเข้มข้นที่แน่นอนของ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ และ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ จากการไทเทรตด้วย EDTA

lanthanide sol ⁿ	ปริมาตรของสารละลาย EDTA ที่ใช้ (mL)					ความเข้มข้นที่แน่นอน (M)
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	เฉลี่ย	
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	1.060	1.042	1.328	1.040	1.041	0.01110
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1.120	1.202	1.306	1.100	1.110	0.01001
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1.002	1.022	1.270	1.000	1.001	0.01041

ตาราง ก-2 ประสิทธิภาพในการสกัด (percentage extraction, %E) เปรียบเทียบผลของชนิดมาส์กิงเอเจนต์ที่ใช้ในการสกัดของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ในไดคลอโรมีเทน ใช้ภาวะการทดลองดังนี้
 $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 2 \text{ mM}$, $[\text{DEHPA}] = 20 \text{ mM}$, $[\text{crown ether}] = 20 \text{ mM}$ contact time = 32 mins
 aqueous/organic ratio = 1:1 pH = 3

lanthanide sol ⁿ + crown ether	%E				SD _{%E}
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
Nd^{3+} without crown	7	9	9	9	1
Nd^{3+} + 12-crown-4	5.6	6.7	6.2	6.2	0.5
Nd^{3+} + 15-crown-5	9.9	10.8	10.7	10.5	0.4
Nd^{3+} + 18-crown-6	10.4	10.3	9.6	10.1	0.4

ตาราง ก-3 ประสิทธิภาพในการสกัด percentage extraction, %E ในการสกัดของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ใน $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้ $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 2 \text{ mM}$, $[\text{crown ether}] = 20 \text{ mM}$ contact time = 32 mins aqueous/organic ratio = 5:1 pH = 3 – 5

pH	lanthanide sol ⁿ + crown ether	%E				SD _{%E}
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
3	Nd^{3+} without crown	2	0	0	1	1
	Nd^{3+} + 12-crown-4	2	0	0	1	1
	Nd^{3+} + 15-crown-5	0	0	0	0	0
	Nd^{3+} + 18-crown-6	0	0	0	0	0
4	Nd^{3+} without crown	0	0	2	1	1
	Nd^{3+} + 12-crown-4	0	0	2	1	1
	Nd^{3+} + 15-crown-5	0	0	0	0	0
	Nd^{3+} + 18-crown-6	9	2	2	4	4
5	Nd^{3+} without crown	0	0	4	2	2
	Nd^{3+} + 12-crown-4	2.17	2.17	2.17	2.17	0.02
	Nd^{3+} + 15-crown-5	2.17	2.17	2.17	2.17	0.02
	Nd^{3+} + 18-crown-6	0	0	0	0	0

ตาราง ก-4 ประสิทธิภาพในการสกัด (percentage extraction, %E) เปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ใน $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้ $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 1 \text{ mM}$ $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 0.1 \text{ mM}$ contact time = 32 mins aqueous/organic ratio = 5:1 pH = 5

lanthanide sol ⁿ	ความเข้มข้น (mM)	%E				SD _{%E}
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
Nd^{3+} without crown	1	4.16	3.54	3.47	3.72	0.38
	0.1	24	11	9	14	8

ตาราง ก-5 ประสิทธิภาพในการสกัด (percentage extraction, %E) ในการสกัดของสารละลายมาตรฐาน $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ใน $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ใช้ภาวะการทดลองดังนี้ $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{DEHPA}] = 1 \text{ mM}$, contact time = 32 mins, aqueous/organic ratio = 5:1, pH = 5

lanthanide sol ⁿ	ความเข้มข้น (mM)	%E				SD _{%E}
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	
Nd^{3+} without crown	0.1	100.0	99.5	100.0	3.72	0.5

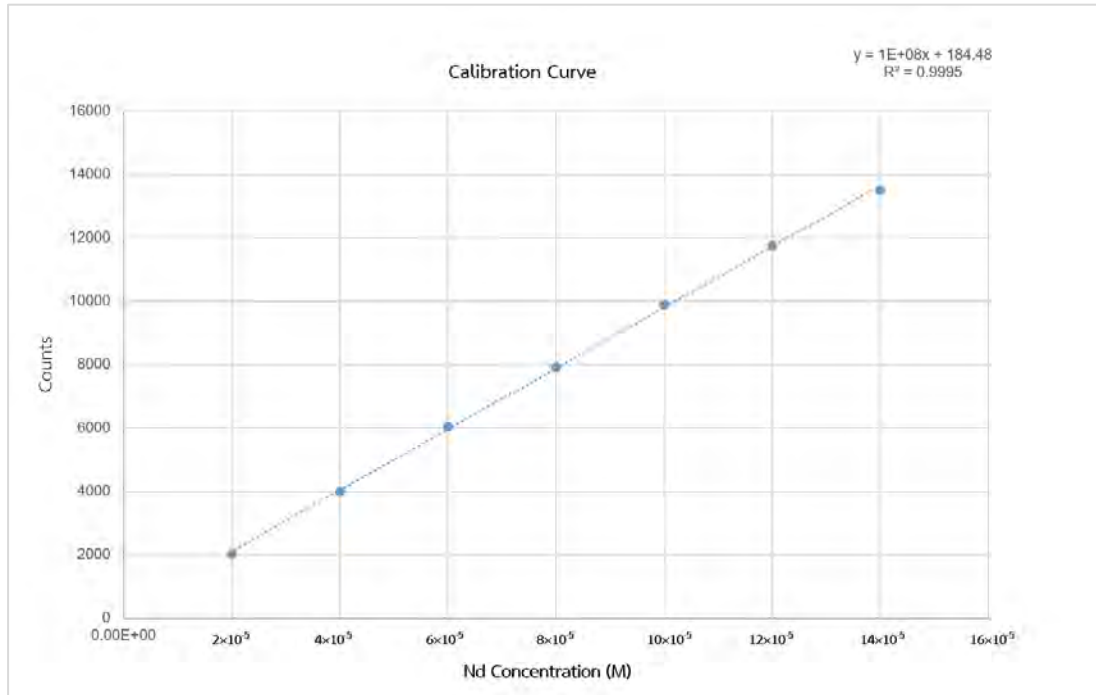
ตาราง ก-6 ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ต้องเติมในขวดพลาสติกให้มีปริมาตรสุดท้าย 10 mL สำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES ในช่วงความเข้มข้น $2 \times 10^{-5} - 14 \times 10^{-5} \text{ M}$

ความเข้มข้น (M)	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (μL)	DI water (mL)
2×10^{-5}	20.00	9.980
4×10^{-5}	40.00	9.960
6×10^{-5}	60.00	9.940
8×10^{-5}	80.00	9.920
10×10^{-5}	100.0	9.900
12×10^{-5}	120.0	9.880
14×10^{-5}	140.0	9.860

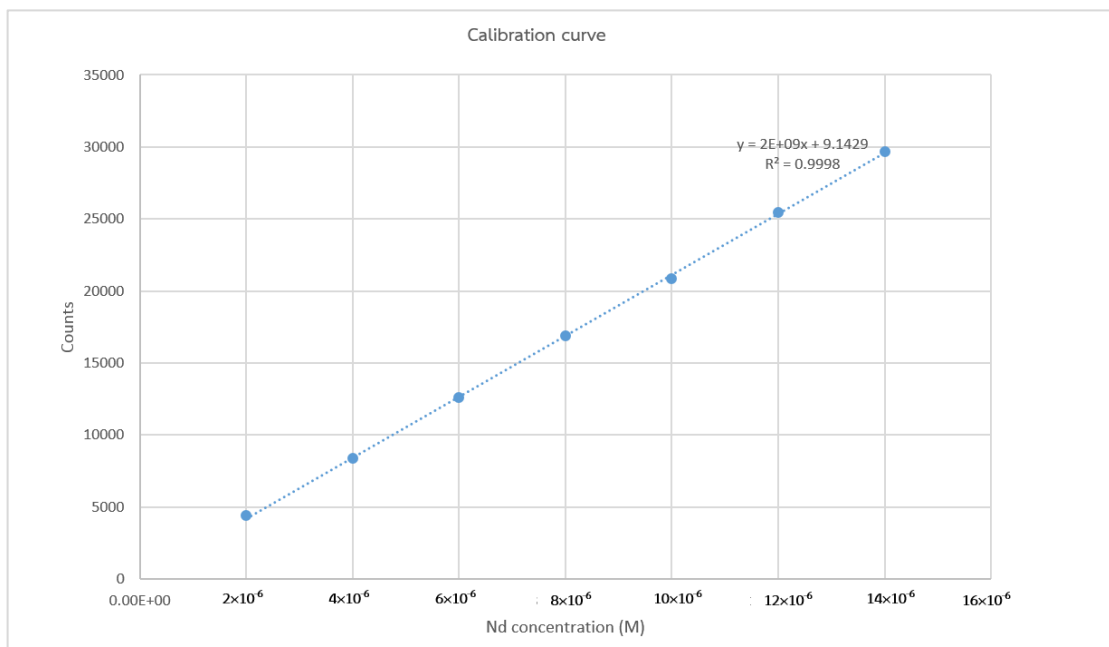
ตาราง ก-7 ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ต้องเติมในขวดพลาสติกให้มีปริมาตรสุดท้าย 10 mL สำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES ในช่วงความเข้มข้น $2 \times 10^{-6} - 14 \times 10^{-6} \text{ M}$

ความเข้มข้น (M)	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (μL)	DI water (mL)
2×10^{-6}	2.00	9.990
4×10^{-6}	4.00	9.990
6×10^{-6}	6.00	9.990
8×10^{-6}	8.00	9.990
10×10^{-6}	10.00	9.990
12×10^{-6}	12.00	9.990
14×10^{-6}	14.00	9.990

รูปที่ ก-1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณ (counts) กับความเข้มข้นของโลหะไอออน (2×10^{-5} – 14×10^{-5} M) ของสารละลาย $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES



รูปที่ ก-2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณ (counts) กับความเข้มข้นของโลหะไอออน (2×10^{-6} – 14×10^{-6} M) ของสารละลาย $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES



ภาคผนวก ข
การคำนวณเชิงสถิติ

การคำนวณหาค่าเฉลี่ย \bar{X}

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

เมื่อ X_i = ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง
 n = จำนวนข้อมูลการทดลอง
 \bar{X} = ค่าเฉลี่ย

การคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

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

เมื่อ X_i = ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง
 n = จำนวนข้อมูลการทดลอง
 \bar{X} = ค่าเฉลี่ย

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวสิริรวิณท์ วุฑฒินันท์ เกิดเมื่อวันที่ 30 สิงหาคม พ.ศ. 2540 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จ การศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนก วิทย-คณิต จากโรงเรียนนวมินทราชินูทิศ สตรี วิทยา 2 จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาตรี หลักสูตร วิทยาศาสตร์ บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559

ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี 46/78 หมู่บ้านเคซีการ์เด็นโฮม ซอยนิมิตใหม่ 40 ถนนนิมิตใหม่ แขวงสามวาตะวันออก เขตคลองสามวา จังหวัดกรุงเทพมหานคร 10510