



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การดัดแปลงซิลิกาด้วยของเหลวไอออนิกสำหรับการสกัดไอออนของ
โลหะหายาก
Ionic liquid-based modified silica for rare earth ion extraction

ชื่อนิสิต นายวรพจน์ ฝึกเพชร
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การดัดแปลงซิลิกาด้วยของเหลวไอออนิกสำหรับ
การสกัดไอออนของโลหะหายาก

Ionic liquid-based modified silica for rare earth ion extraction

โดย

นายวรพจน์ ฝึกเพชร

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

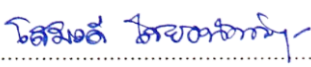
ปีการศึกษา 2560

โครงการ การดัดแปลงซิลิกาด้วยของเหลวไอออนิกสำหรับการสกัดไอออนของโลหะหายาก

โดย นายวรพจน์ ฝึกเพชร

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

 ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสภณวิทย์ ไชยอนันต์สุจริต)

 อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เพ็องสวัสดิ์)

 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนวัช อาชวาคม)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การดัดแปลงซิลิกาด้วยของเหลวไอออนิกสำหรับการสกัดไอออนของโลหะหายาก
ชื่อนิสิตในโครงการ นายวรพจน์ พักเพชร เลขประจำตัว 5733155123
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เพ็องสวัสดิ์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวดูดซับ Si-IL เพื่อใช้สกัดไอออนของธาตุโลหะหายาก โดยการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคซิลิกาด้วยของเหลวไอออนิก 1-บิวทิล-3-เมทิลอิมิดาโซเลียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต ([bmim][PF₆]) วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ Si-IL ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค ¹H-NMR และ FTIR พบว่าวิธีการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่เหมาะสมคือการต่อของเหลวไอออนิก [bmim][Cl] เข้าไปยังซิลิกา ก่อน แล้วทำการแลกเปลี่ยนคลอไรด์ไอออนให้เป็นเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต จากนั้นศึกษาการสกัดของตัวดูดซับที่ได้โดยใช้การสกัดแบบแบทช์ ตรวจวัดปริมาณไอออนของธาตุโลหะหายากด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry ผลการทดลองพบว่า Si-IL สามารถสกัดไอออนของโลหะหายาก 3 ชนิด ได้แก่ ซีเรียม แลนทานัม และนีโอโดเดียม โดยมีเปอร์เซ็นต์การสกัดสูงมากกว่า 97 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวในช่วง 27,174 – 50,907 mL/g ซึ่งเป็นค่าที่สูงมาก แสดงให้เห็นว่ามีโอกาสในการนำตัวดูดซับ Si-IL ที่เตรียมได้ไปใช้แยกไอออนแลนทาไนด์ในสารตัวอย่างจริงต่อไป

คำสำคัญ: ธาตุโลหะหายาก, ซิลิกาที่ดัดแปลง, ของเหลวไอออนิก, การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง

Project Title Ionic liquid-based modified silica for rare earth ion extraction
Student Name Worapoj Phuckpetch Student ID 5733155123
Advisor Name Assistant Professor Dr. Saowarux Fuangswasdi
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

Abstract

Silica-based adsorbent for rare earth ion extraction was developed by grafting 1-(silylpropyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([spmim][PF₆]) ionic liquid onto the surface of silica particles. Characterization of the obtained silica-ionic liquid (Si-IL) material was realized by ¹H-NMR and FT-IR. The suitable synthetic method was obtained via attachment of [spmim][Cl] ionic liquid first, followed by anion exchange from chloride to hexafluorophosphate. Liquid-solid extraction was then performed using batch extraction and the concentration of rare earth ions was determined by UV-Vis spectrophotometry. The results showed that the Si-IL adsorbent exhibited outstanding extraction performance towards Ce³⁺, La³⁺, and Nd³⁺ with %E higher than 97%. The distribution coefficients achieved in the range of 27,174 – 50,907 mL/g were impressively elevated suggesting a potential application of the developed Si-IL to extract lanthanide ions from real samples.

Keywords: rare earth elements, modified silica, ionic liquid, solid phase extraction

กิติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้ไม่สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้หากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวคิด ความรู้ วิธีการ คำปรึกษาตลอดการทำวิจัย และสละเวลาอันมีค่าแก้ไขข้อบกพร่องของเนื้อหาด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่ง ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ และขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนวัช อาชวาคม ที่ให้เกียรติเป็นคณะกรรมการสอบสุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปีการศึกษา 2560



สารบัญ

บทคัดย่อ ค	
Abstract ง	
กิตติกรรมประกาศ	ง
กิติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ ฉ	
สารบัญรูป.....	ช
สารบัญแผนภาพ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
1.3 การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (solid phase extraction; SPE)	6
1.3.1 ซิลิกา.....	6
1.3.2 การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง.....	6
1.3.3 กระบวนการดูดซับด้วยตัวดูดซับของแข็ง.....	7
1.4 วัตถุประสงค์.....	8
1.5 ขอบเขตของการวิจัย	8
บทที่ 2 การทดลอง.....	9
2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	9
2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	9
2.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	10
2.4 การเตรียมสารละลาย.....	11
2.4.1 การเตรียมสารละลาย Sodium silicate	11
2.4.2 การเตรียมสารละลาย La^{3+} เข้มข้นประมาณ 10 mM	11
2.4.3 การเตรียมสารละลาย Ce^{3+} เข้มข้นประมาณ 10 mM.....	11
2.4.4 การเตรียมสารละลาย Nd^{3+} เข้มข้นประมาณ 10 mM	11
2.5 การสังเคราะห์สาร	12
2.5.1 การสังเคราะห์เกลือโพแทสเซียมเฮกซะฟลูออโรโรฟอสเฟต KPF_6	12
2.5.2 การเตรียมของแข็งซิลิกาที่มีรูพรุน	12
2.5.3 Pre-treatment ซิลิกาที่มีรูพรุน.....	12

2.5.4	การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF ₆])	12
2.5.5	การสังเคราะห์ 1-(silylpropyl)-3-methylimidazolium chloride ([spmim][Cl]).....	13
2.5.6	การดัดแปลงพื้นผิวซิลิกาด้วย [spmim][Cl].....	13
2.5.7	การสังเคราะห์ซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 1-(silylpropyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [spmim][PF ₆]	13
2.5.8	การสังเคราะห์ซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 3-mercaptopropyl(trimethoxy)silane	14
2.5.9	การสังเคราะห์ซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย sulfonic acid.....	14
2.5.10	การเคลือบของเหลวไอออนิกบนพื้นผิวซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย Sulfonic acid.....	14
2.6	การสกัด	14
2.6.1	การศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของโลหะหายากในระบบแบบพอร์	14
2.6.2	การตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะโดยใช้เทคนิค UV-Vis spectrophotometry	15
บทที่ 3	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	16
3.1	การดัดแปลงพื้นผิวซิลิกาอสัณฐานด้วยของเหลวไอออนิก	16
3.1.1	กระบวนการดัดแปลงโดยวิธีทางเคมี (chemical immobilization technique).....	16
3.1.2	กระบวนการดัดแปลงด้วยเทคนิคทางกายภาพ (physical immobilization technique)	23
3.2	การศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะหายากด้วยระบบแบบพอร์.....	24
3.2.1	กราฟมาตรฐานของ Ce ³⁺ , Nd ³⁺ และ La ³⁺	25
3.2.2	ประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะหายากด้วย Si-IL ที่เตรียมได้.....	26
บทที่ 4	สรุปผลการทดลอง	28
4.1	สรุปผลการทดลอง.....	28
4.2	ข้อเสนอแนะ.....	28
เอกสารอ้างอิง		29
ภาคผนวก		32
ประวัติผู้วิจัย		34



สารบัญรูป

รูปที่ 1.1 ประเภทของธาตุโลหะหายากในกลุ่มแลนทาไนด์.....	1
รูปที่ 1.2 สัดส่วนการใช้ประโยชน์จากธาตุโลหะหายากในด้านต่างๆ [3].....	3
รูปที่ 1.3 กลไกการเกิด cation exchange ระหว่างไอออนโลหะและตัวดูดซับ	5
รูปที่ 1.4 แสดงขั้นตอนการดัดแปลงพื้นผิวซิลิกา SBA-15 ด้วยหมู่ฟังก์ชัน N-methylimidazolium.....	5
รูปที่ 1.5 หมู่ไฮลานอลชนิดต่างๆ	6
รูปที่ 1.6 การดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวซิลิกาด้วย silane coupling agent	6
รูปที่ 1.7 แสดงการดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวของแข็ง	7
รูปที่ 3.1 โครงสร้างโมเลกุลของตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยของเหลวไอออนิก	16
รูปที่ 3.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอน	17
รูปที่ 3.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของ SiO ₂ -CPTES	18
รูปที่ 3.4 ¹ H-NMR ของของเหลวไอออนิก [spmim][Cl] D.....	19
รูปที่ 3.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วย [spmim][PF ₆].....	21
รูปที่ 3.6 ภาพถ่ายที่กำลังขยาย 50 เท่าแสดงลักษณะทางกายภาพของซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว (A) และสารผลิตภัณฑ์ Si-IL (B).....	21
รูปที่ 3.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนผิวด้วยของเหลวไอออนิก (SiO ₂ -ionic liquid และซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว (non-modified SiO ₂).....	22
รูปที่ 3.8 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวดูดซับซิลิกาที่เคลือบพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก (SiO ₂ -sulfonic- IL) และซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว (non-functionalized SiO ₂)	24
รูปที่ 3.9 ความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของแลนทาไนด์ที่ 650 nm.....	25
รูปที่ 3.10 ประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะของตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก (SiO ₂ -IL) และซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว (non-modified silica).....	26
รูปที่ 3.11 โครงสร้างโมเลกุลของ KIT-6-1,2-PA (A), KIT-6-1,3-PA (B), และ KIT-6-1,4-PA (C).....	27
รูปที่ A-1 ตัวอย่าง IR-spectrum ของ Si-IL ที่สังเคราะห์ได้.....	33

สารบัญแผนภาพ

แผนภาพที่ 3.1	การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นวงอิมิดาโซเลียม	17
แผนภาพที่ 3.2	การสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันผ่าน [spmim][PF ₆].....	19
แผนภาพที่ 3.3	การสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันผ่าน [spmim][Cl]	22
แผนภาพที่ 3.4	การสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาที่เคลื่อนผิวด้วยของเหลวไอออนิก.....	23



สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1 ประเภทของแร่หายาก และสูตรเคมีของแร่หายากต่างๆ [3]	2
ตารางที่ 3.1 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของไอออนแลนทาไนด์ในตัวดูดซับแต่ละชนิด	27



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ธาตุโลหะหายาก (rare earth elements, REEs) [1,2] ประกอบด้วยธาตุโลหะทั้งหมด 17 ชนิด แยกเป็นธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ (lanthanide) 15 ชนิด และธาตุ scandium (Sc) และ yttrium (Y) ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงและมักพบอยู่รวมกับธาตุแลนทาไนด์อื่นๆ จึงนับรวมเป็นธาตุโลหะหายาก ธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ประกอบด้วยธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ 57 (lanthanum) ถึง 71 (lutetium) มีสมบัติทางกายภาพและขนาดของไอออนที่ใกล้เคียงกัน ส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3 แต่มีข้อยกเว้น เช่น Ce อาจมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3 หรือ 4 ในขณะที่ Eu Yb และ Sm มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2 หรือ 3

ธาตุโลหะหายากโดยเฉพาะธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์นี้แบ่งออกเป็นสองกลุ่ม ได้แก่ ธาตุโลหะหายากเบา (light rare earth elements, LREEs) และธาตุโลหะหายากหนัก (heavy rare earth elements, HREEs) ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ธาตุโลหะหายากเบามักเกิดเป็นสารประกอบฟอสเฟตและคาร์บอเนต โดยมีเลขโคออดิเนชันได้ตั้งแต่ 8 ถึง 10 ไอออนของธาตุโลหะหายากเบาที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3 มีขนาดของไอออนระหว่าง 1.18-1.07 Å ส่วนธาตุโลหะหายากหนักนั้นมักพบเป็นสารประกอบออกไซด์ โดยมีเลขโคออดิเนชันได้ตั้งแต่ 6 ถึง 8 ไอออนของธาตุโลหะหายากที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3 มีขนาดไอออนระหว่าง 1.07-0.97 Å

LREEs							HREEs							
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

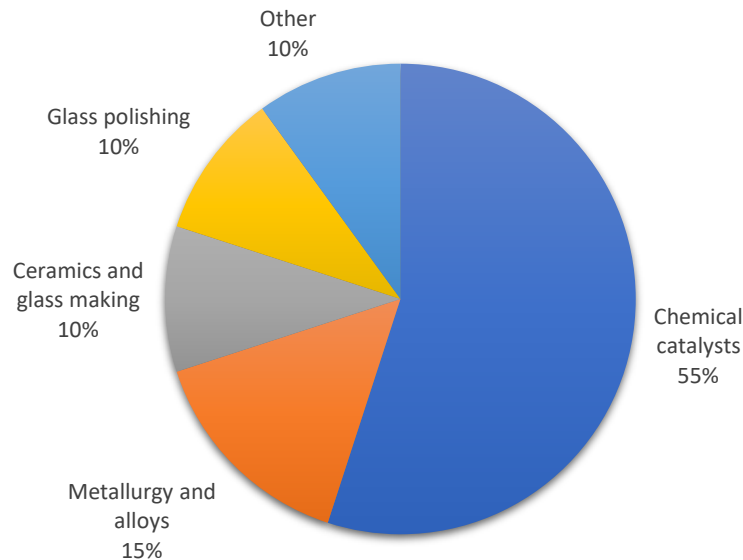
รูปที่ 1.1 ประเภทของธาตุโลหะหายากในกลุ่มแลนทาไนด์

ไอออนของธาตุโลหะหายากนั้นมีสมบัติเป็น hard (Lewis) acid จึงสามารถเกิดสารประกอบไอออนิกกับธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงๆ เช่น ออกซิเจน (O) และฟลูออรีน (F) โดยสารประกอบไอออนิกของธาตุโลหะหายากที่มีอยู่กว่า 200 ชนิด [2] ตัวอย่างแร่หายากบางชนิด และสารประกอบไอออนิกของธาตุโลหะหายากที่พบได้ในแร่ชนิดนั้นๆ แสดงดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ประเภทของแร่หายาก และสูตรเคมีของแร่หายากต่างๆ [3]

Mineral Class	Mineral sample and chemical formular
Halides	Fluocerite-(F), CeF_3
Carbonates	
With fluoride	Bastnaesite, $(Ce,La)(CO_3)F$
Without fluoride	Ancylite, $(Ce,Sr,Ca)(CO_3)(OH,H_2O)$
Borates	Braistschite, $(Ca,Na_2)_7CeB_{22}O_{43} \cdot 7H_2O$
Oxides and hydrates	
AO_2 -type	Cerianite, $(Ce^{4+}, Th^{4+})O_2$
ABO_3 -type	Perovskite group, $(Ca,Ce,Na,Sr)(Ti,Nb,Ta)O_3$
ABO_4 -type	Fergusonite–Formanite, $Y(Nb,Ta)O_4$ – $Y(Ta,Nb)O_4$
$AB_2(O,OH)_6$ -type	Euxenite group, $(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$
$A_2B_2O_6(O,OH,F)$ -type	Pyrochlore group, $(Na,RE,K,U)_2(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)$
Others	Hibonite, $(Ca,Ce)(Al,Ti,Mg)_{12}O_{19}$
Phosphates, arsenates & vanadates	Apatite, $(Ca,RE,Sr,Na,K)_3Ca_2(PO_4)_3(F,OH)$ Monazite, $(Ce,La)PO_4$ Xenotime, YPO_4
Silicates	
Isolated group	Cerite, $(Ce,La,Ca)_9(Fe^{3+},Mg)(SiO_4)_6[SiO_3(OH)](OH)_3$ Garnet, $(Ca,Fe,Mg,Mn,Y)_3(Al,Cr,Fe,Mn,Ti,V,Zr)_2(Si,Al)_3O_{12}$ Sphene, $CaTiSiO_4$
Diortho group	Allanite, $Ca(Ce,Y,Ca)Al(Al,Fe)(Fe,Al)(SiO_4)_3(OH)$
Chain group	Stillwellite, $CeBSiO_5$
Ring group	Eudialyte, $(Na,Ca,Ce)_6(Zr,Fe)_2Si_7(O,OH,Cl)_{22}$
Sheet group	Gadolinite, $(Y,Ce)_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$
Framework group	Kainosite, $Ca_2(Y,RE)_2(Si_4O_{12})CO_3 \cdot H_2O$
Others	Ilmorite, Y_2

ธาตุโลหะหายากเป็นส่วนประกอบสำคัญในเทคโนโลยีพลังงานสะอาด [4,5] เช่น การผลิตแม่เหล็กถาวรที่มีประสิทธิภาพสูง และยังใช้เป็นส่วนประกอบอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์สมัยใหม่เพิ่มมากขึ้น [6] นอกจากนี้ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เป็นส่วนประกอบในโลหะผสมและวัสดุเซรามิกส์ (รูปที่ 1.2) ด้วยการใช้ชีวิตที่มีการใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์พกพาเพิ่มมากขึ้น ความต้องการธาตุโลหะหายากในอุตสาหกรรมการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงมีแนวโน้มสูงขึ้นมากในปัจจุบัน



รูปที่ 1.2 สัดส่วนการใช้ประโยชน์จากธาตุโลหะหายากในด้านต่างๆ [3]

ปัจจุบันประเทศจีนเป็นประเทศที่ผลิตและส่งออกธาตุโลหะหายากมากกว่า 90% [6,7] แต่เนื่องจากนโยบายทางสิ่งแวดล้อม [8] และความต้องการภายในประเทศจีนที่เพิ่มสูงขึ้น [9] จึงทำให้ประเทศจีนส่งออกธาตุโลหะหายากน้อยลง มูลค่าในตลาดโลกของธาตุโลหะหายากจึงสูงตามอุปสงค์ที่เพิ่มมากขึ้น

ในประเทศไทยนั้นพบว่ายังมีแหล่งแร่ที่ประกอบด้วยธาตุโลหะหายากในปริมาณมาก [10] จึงทำให้ประเทศไทยเป็นหนึ่งในผู้ส่งออกธาตุโลหะหายากอันดับต้นๆ เช่นเดียวกัน [10,11] ดังนั้นการค้นคว้า และวิจัยเพื่อค้นหาวิธีใหม่ๆ ในการแยกเอาธาตุโลหะหายากออกมาใช้โดยคำนึงถึงความคุ้มค่าการลงทุน ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และประสิทธิภาพในการแยกจึงเป็นปัญหาที่สำคัญ เพื่อทำให้กระบวนการผลิตธาตุโลหะหายากนั้นเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพ และส่งผลดีต่อเศรษฐกิจของประเทศ

กระบวนการแยกไอออนของธาตุโลหะหายากนิยมใช้เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย (liquid-liquid extraction, LLE) [12] เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่ายในอุตสาหกรรม ตัวทำละลายที่นิยมนำมาใช้ในการแยกไอออนโลหะหายากมักเป็นสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (volatile organic compounds, VOCs) ซึ่งไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [13] และมีประสิทธิภาพในการแยกที่ไม่ดีนักเนื่องจากมีพื้นที่สัมผัสระหว่างตัวทำละลายและสารละลายโลหะน้อย จึงมีความพยายามในการแก้ไขปัญหาจากเทคนิค LLE ด้วยการนำเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งมาทดแทนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการแยก [14]

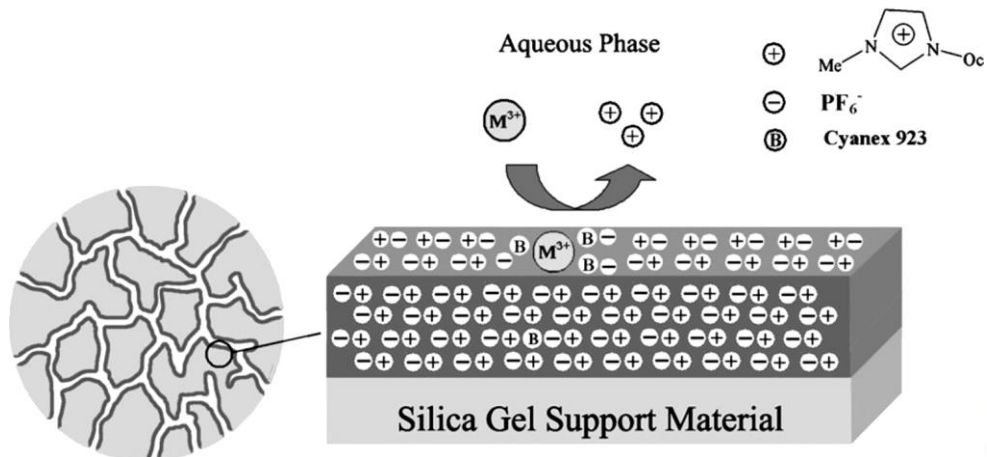
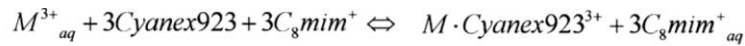
งานวิจัยจำนวนมากพบว่าของเหลวไอออนิกสามารถใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดไอออนโลหะหายากที่มีประสิทธิภาพสูง [12,14] ของเหลวไอออนิก (ionic liquid) เป็นสารที่มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง และมีส่วนประกอบเป็นไอออนของสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ของเหลวไอออนิกจัดเป็น designer solvent [15] เนื่องจากสามารถปรับเปลี่ยนชนิดแคทไอออนและแอนไอออน เพื่อให้มีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างกันไปได้ เช่น การเพิ่มหรือลดความสามารถในการละลายน้ำของของเหลวไอออนิก จึงนำมาใช้ประโยชน์ในหลายด้าน เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ในการสกัด เพื่อทดแทนตัวทำละลายอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายและเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับที่เป็นของแข็งที่เตรียมขึ้นจากซิลิกา เนื่องจากเป็นวัสดุที่เตรียมได้ง่าย มีค่าใช้จ่ายในการเตรียมน้อย และมีพื้นที่ผิวต่อมวลสูง ทำการดัดแปลงพื้นผิวของซิลิกาที่เตรียมได้นี้ด้วยของเหลวไอออนิกเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดไอออนของโลหะหายาก นำซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวนี้นี้ไปทำการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบแบทช์ (solid phase batch extraction) เนื่องจากเป็นวิธีการสกัดที่ไม่ซับซ้อน และตรวจวัดปริมาณไอออนโลหะหายากด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry ร่วมกับสารละลาย arsenazo III [16]

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2005 Kazumori Nakashima และคณะ [17] ได้ทำการทดลองสกัดไอออนโลหะหายากบางชนิดในกลุ่ม lanthanide โดยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้ octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO) เป็นลิแกนด์สำหรับจับไอออนของโลหะหายาก และใช้ของเหลวไอออนิก [bmim][PF₆] เป็นตัวทำละลาย เปรียบเทียบกับการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์คือ dodecane ในการสกัด ผลการทดลองพบว่า [bmim][PF₆] มีประสิทธิภาพการสกัดที่ดีกว่า เนื่องจากใช้ความเข้มข้นของ CMPO เพียง 5 mM ในขณะที่การใช้ dodecane ต้องใช้ความเข้มข้นของ CMPO สูงถึง 50 mM

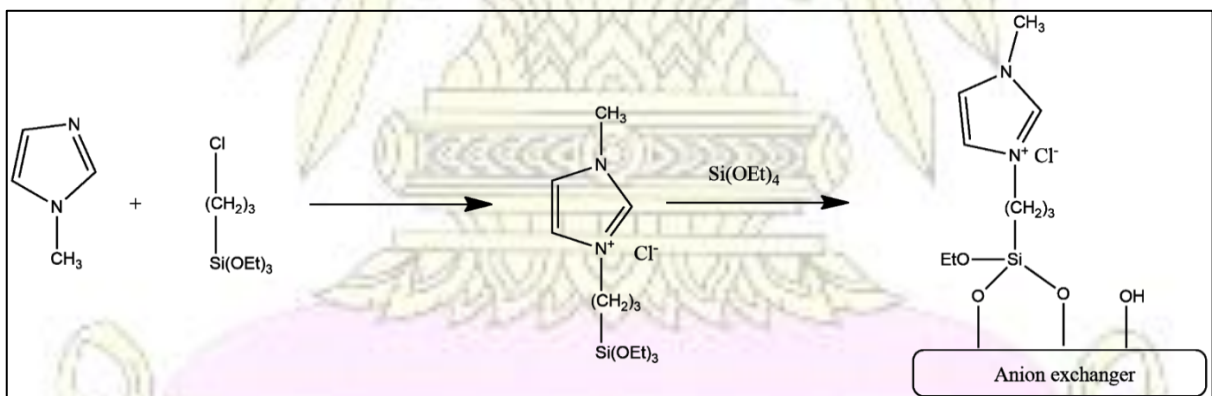
ในปี ค.ศ. 2007 Yinghui Liu และคณะ [18] ได้สังเคราะห์ตัวดูดซับสำหรับสกัดไอออนของธาตุ yttrium โดยใช้ของเหลวไอออนิก [C₈mim][PF₆] เป็นตัวกลางในการพาดตัวสกัด Cyanex 923 เข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างรูพรุนของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยวิธี sol-gel ผลการทดลองพบว่าตัวดูดซับที่มีของเหลวไอออนิกเป็นตัวกลางอยู่ร่วมกับ Cyanex 923 มีประสิทธิภาพในการสกัดสูง (% Extraction = 89.8±3.8%) เมื่อเทียบกับตัวดูดซับที่มีเฉพาะ Cyanex 923 อยู่ภายในโครงสร้างซึ่งมีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่า (% extraction = 51.0±1.3%) การศึกษากลไกการสกัดพบว่า [C₈mim][PF₆] มีบทบาทสำคัญในกลไกการดูดซับแบบ cation exchange ดังแสดงในรูปที่ 1.3 โดยไอออนของโลหะที่มีประจุบวกเข้าไปแทนที่โมเลกุลของ imidazolium cation ที่เคลือบบนผิวซิลิกาเจลในสัดส่วนเท่ากับเลขออกซิเดชันของไอออนโลหะ และตัวสกัด Cyanex 923 ที่อยู่ในชั้นของของเหลวไอออนิกที่เคลือบผิวซิลิกาเจลทำหน้าที่จับไอออนของโลหะเอาไว้



รูปที่ 1.3 กลไกการเกิด cation exchange ระหว่างไอออนโลหะและตัวดูดซับ

ในปี ค.ศ. 2009 Yinghui Liu และคณะ [19] ได้ทดลองสังเคราะห์ตัวดูดซับสำหรับสกัดไอออนของธาตุ yttrium ด้วยวิธี sol-gel โดยได้ใช้ของเหลวไอออนิก Cyphos IL-104 เป็นตัวสกัด และปรับเปลี่ยนของเหลวไอออนิกสองชนิดที่ใช้เป็นตัวกลางพา Cyphos IL-14 เข้าไปภายในโครงสร้างรูพรุนของซิลิกาได้แก่ [C₈mim][PF₆] และ [bmim][PF₆] ผลการทดลองพบว่าการใช้ [bmim][PF₆] เป็นตัวกลางในการพา Cyphos IL-14 เข้าไปในโครงสร้าง ให้ประสิทธิภาพในการสกัดที่สูงกว่าการใช้ [C₈mim][PF₆] มากกว่า 50%

ในปี ค.ศ. 2010 Zhu LiLi และคณะ [20] ได้ทำการดัดแปลงพื้นผิวซิลิกาชนิด SBA-15 ด้วย 1-methyl-3-(triethoxysilylpropyl)imidazolium chloride ดังรูปที่ 1.4 ได้ตัวดูดซับซิลิกาที่มีรูพรุนละเอียดพื้นที่ผิวสูง (>400m² g⁻¹) พบว่าหมู่ฟังก์ชัน N-methylimidazolium ที่ดัดแปลงลงบนพื้นผิวของซิลิกามีความทนต่อความร้อนมากถึง 387 °C และมีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของ Cr(VI) ที่ดี (50.8-90.5 mg g⁻¹)

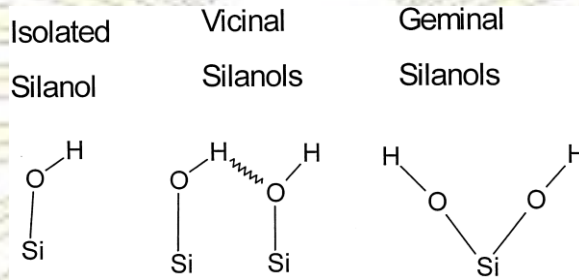


รูปที่ 1.4 แสดงขั้นตอนการดัดแปลงพื้นผิวซิลิกา SBA-15 ด้วยหมู่ฟังก์ชัน N-methylimidazolium

1.3 การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (solid phase extraction; SPE)

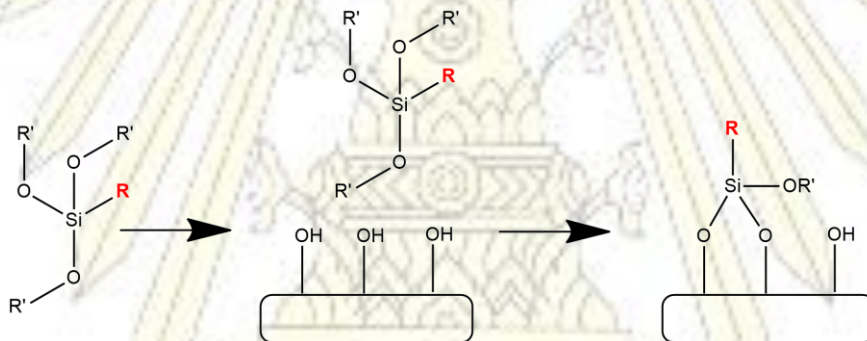
1.3.1 ซิลิกา

ซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica) เป็นซิลิกาที่พื้นผิวประกอบด้วยรูพรุนปริมาณมากจึงมีพื้นที่ผิวต่อมวลสูง โครงสร้างของซิลิกาประกอบขึ้นจากพันธะซิลอกเซน (Si-O-Si) และมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวคือหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 หมู่ไฮดรอกซิลชนิดต่างๆ

โดยหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกาสามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่กับสารประกอบไฮเลนคัปปลิงเอเจนต์ (silane coupling agent) ดังรูปที่ 1.6 ทำให้สามารถดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของซิลิกา เพื่อนำไปใช้งานได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 1.6 การดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวซิลิกาด้วย silane coupling agent

1.3.2 การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง

การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง คือเทคนิคการแยกสารที่ประกอบด้วยสองวัฏภาค ได้แก่ วัฏภาคของแข็ง (solid phase) และวัฏภาคของเหลว (liquid phase) โดยมีอันตรกิริยาระหว่างสารที่สนใจ และพื้นผิวของวัฏภาคของแข็งเป็นกลไกที่ทำให้เกิดการแยก ได้แก่ แรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้า (electrostatic force) การแลกเปลี่ยนประจุไอออน (ion-exchange) และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complexation)

การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งเป็นวิธีที่มีประโยชน์ในการเตรียมสาร เช่นการเพิ่มความเข้มข้นให้กับสารที่สนใจ และการกำจัดสารรบกวนออกจากสารละลาย โดยมีขั้นตอนในการเตรียมการสกัดดังนี้

1) activate

การปรับสภาพพื้นผิววัฏภาคของแข็ง ทำโดยผ่านสารละลายสำหรับการปรับสภาพที่เหมาะสมแก่พื้นผิว

2) removal

กำจัดสารละลายที่ใช้ปรับสภาพพื้นผิวโดยใช้สารละลายที่มีองค์ประกอบคล้ายเมทริกซ์ของตัวอย่าง

3) application of sample

การสกัดกับสารตัวอย่างเพื่อให้เกิดการดูดซับสารที่สนใจบนวัสดุของแข็ง

4) wash

การชะสารอื่นๆ ที่ไม่ต้องการและถูกดูดซับไว้บนวัสดุของแข็งด้วยรีเอเจนต์ที่ไม่สามารถชะสารที่สนใจออกมาได้

5) elution

การชะเอาสารที่สนใจออกจากตัวดูดซับด้วยรีเอเจนต์ที่เหมาะสม เพื่อนำสารที่สนใจไปวิเคราะห์หรือใช้ทำการทดลองในขั้นต่อไป

วิธีการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท

1) วิธีการสกัดแบบแบทช์ (batch extraction)

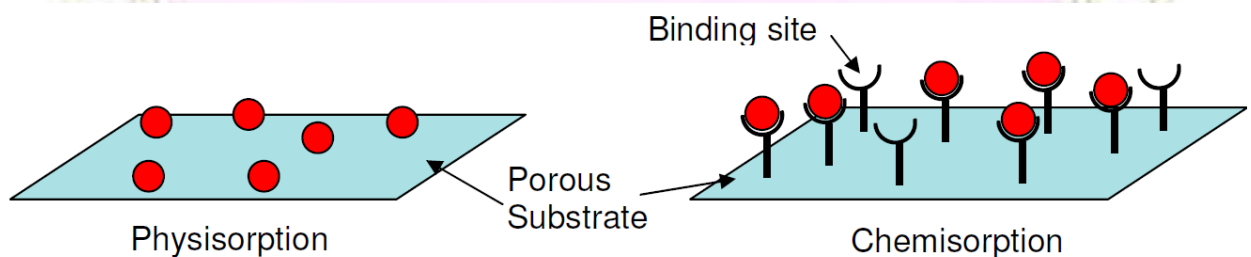
เป็นการเติมตัวดูดซับลงในสารตัวอย่างเพื่อให้เกิดการดูดซับเมื่อเวลาผ่านไป หรืออาจมีการกวนสารละลายเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสาร ช่วยเพิ่มการสัมผัสกันระหว่างสารที่สนใจและตัวดูดซับ ประสิทธิภาพในการดูดซับจะขึ้นกับระยะเวลาที่ตัวดูดซับสัมผัสกับสารละลายตัวอย่าง (contact time) ความเข้มข้นของตัวดูดซับ (adsorbent concentration) และ/หรือความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ (adsorbate concentration) และ pH

2) วิธีสกัดแบบคอลัมน์ (flow-through mode)

เป็นวิธีการสกัดโดยบรรจุตัวดูดซับภายในคอลัมน์ขนาดเล็ก และบีบสารละลายให้ไหลผ่านตัวดูดซับด้วยอัตราการคงที่ต่อเนื่อง ประสิทธิภาพในการแยกขึ้นกับระยะเวลาที่ตัวดูดซับสัมผัสกับสารละลาย ซึ่งขึ้นกับอัตราการไหลของสารละลาย (flow rate) ความเข้มข้นของตัวดูดซับ และ/หรือสารที่ถูกดูดซับ และ pH

1.3.3 กระบวนการดูดซับด้วยตัวดูดซับของแข็ง

การดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุของแข็ง เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารที่สนใจและโมเลกุลบนพื้นผิวของตัวดูดซับของแข็ง กลไกการดูดซับระหว่างโมเลกุลของสารอาจเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ดังรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 แสดงการดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวของแข็ง

1) การดูดซับทางกายภาพ (physisorption)

การดูดซับทางกายภาพ คือการดูดซับที่อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของตัวดูดซับ (adsorbent) และตัวถูกดูดซับ (adsorbate) เป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) เพียงอย่างเดียว การดูดซับทางกายภาพไม่ก่อให้เกิดความเปลี่ยนแปลงต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลของสารทั้งสอง พลังงานของอันตรกิริยาระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับมีค่าต่ำ แต่สูงกว่าพลังงานของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกัน

2) การดูดซับทางเคมี (chemisorption)

การดูดซับทางเคมี คือการดูดซับที่อันตรกิริยาระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับ เป็นแรงที่เกิดจากการสร้างพันธะระหว่างโมเลกุลเช่นเดียวกับแรงภายในโมเลกุลที่พบในสารประกอบต่างๆ การดูดซับทางเคมีก่อให้เกิดความเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นอิเล็กตรอนภายในโมเลกุล จึงสามารถตรวจวัดอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นได้ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี เช่น UV-Vis spectrophotometry และ Infrared spectroscopy พลังงานของอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นมีค่าสูง และต้องการพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ในปรากฏการณ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวดูดซับ

1.4 วัตถุประสงค์

เตรียมตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก โดยวิธีการดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวด้วย imidazolium hexafluorophosphate เพื่อใช้สกัดไอออนธาตุโลหะหายาก

1.5 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายในการเตรียมตัวดูดซับซิลิกา เพื่อนำไปใช้ในการสกัดไอออนธาตุโลหะหายาก ได้แก่ La^{3+} , Ce^{3+} , และ Nd^{3+} โดยทำการตรวจวัดปริมาณไอออนธาตุโลหะหายากด้วยวิธี UV-vis spectroscopy

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 1) Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, variant 400 MHz
- 2) UV-vis spectrophotometer, Varian CARY 50 probe
- 3) Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), NICOLET 6700, THERMO SCIENTIFIC
- 4) เครื่องชั่งทศนิยม 3 ตำแหน่ง OHAUS PIONEER
- 5) เครื่องชั่งทศนิยม 5 ตำแหน่ง METTLER TOLEDO AT201
- 6) ตู้อบ
- 7) เครื่องกวนแม่เหล็ก
- 8) บั้มกรองสูญญากาศ
- 9) เครื่องเขย่าสาร, ROTAX 68, VELP SCIENTIFICA

2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 1) ขวดกั่นกลม (ขนาด 50, 100 mL)
- 2) บีกเกอร์ (ขนาด 10, 50, 150, 500 mL)
- 3) เข็มฉีดยา (ขนาด 1, 5 mL)
- 4) ขวดกำหนดปริมาตร (ขนาด 5, 25, 50 mL)
- 5) กระบอกตวง (ขนาด 10 mL)
- 6) ไมโครปิเปตต์ (ขนาด 2-20 μL , 20-200 μL , 200-1000 μL , 500-5000 μL)
- 7) หลอดทดลองพลาสติกมีฝาปิด (ขนาด 12 mL)
- 8) ขวดรูปชมพู่ 50, 125 mL
- 9) เทอร์โมมิเตอร์ ขนาด -10 ถึง 360°C
- 10) ตัวกรองขนาด 0.45 ไมครอน
- 11) โกร่งบดสาร
- 12) แท่งแก้วคน
- 13) ขวดพลาสติก
- 14) แท่งแม่เหล็กกวนสาร

- 15) ถุงชิปลี่อค
- 16) กระดาษกรอง
- 17) กรวยกรองสาร
- 18) ขวดใส่น้ำกลั่น
- 19) ขวดกรองสาร
- 20) ซ้อนตักสาร
- 21) หลอดหยดสาร
- 22) กรวยแยกสาร

2.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 1) lanthanum(III) nitrate hexahydrate ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), puriss, Fluka
- 2) cerium(III) nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99.5% , Acros Organics
- 3) neodymium(III) nitrate hexahydrate ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), GR for analysis, SIGMA-ALDRICH
- 4) silicon dioxide (SiO_2), SIGMA-ALDRICH
- 5) sodium hydroxide (NaOH), Emsure®, MERCK
- 6) potassium hydroxide (KOH), RPE, CARLO ERBA
- 7) hexafluorophosphoric acid solution 55% (HPF_6), 55% solution, SIGMA-ALDRICH
- 8) sulfuric acid 97% (H_2SO_4), Emsure®, MERCK
- 9) nitric acid 65% (HNO_3), Emsure®, MERCK
- 10) hydrogen peroxide 30% (H_2O_2), MERCK
- 11) sodium sulfate anhydrous (Na_2SO_3), MERCK
- 12) dichloromethane, RPE, CARLO ERBA
- 13) toluene, RPE, CARLO ERBA
- 14) diethyl ether, Emsure®, MERCK
- 15) triethylamine, purum, Fluka
- 16) 3-chloropropyltriethoxysilane, 95%, SIGMA-ALDRICH
- 17) 1-methylimidazole, 99% ReagentPlus, SIGMA-ALDRICH
- 18) 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 95% , SIGMA-ALDRICH
- 19) 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, $\geq 98\%$, SIGMA-ALDRICH

- 20) chloroform-D; CDCl_3 , 99.8%, Cambridge Isotope Laboratory
- 21) dimethylsulfoxide- D_6 , DMSO-D_6 , 99.9%, Cambridge Isotope Laboratory
- 22) deionized water
- 23) ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)
- 24) xylene orange
- 25) arsenazo III, Fluka
- 26) acetone, commercial grade, RCI Labscan
- 27) methanol, commercial grade, RCI Labscan

2.4 การเตรียมสารละลาย

2.4.1 การเตรียมสารละลาย Sodium silicate

ซึ่งซิลิกอนไดออกไซด์หนัก 20 g ใส่ในปิกเกอร์ขนาด 100 mL เติมน้ำ DI จนท่วมซิลิกาเจล คนสารผสม ต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก จากนั้นค่อยๆ เติม NaOH รอจน NaOH ละลายหมด สังเกตการละลายของ ซิลิกอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเติม NaOH ลงไปมากขึ้น หยุดเติม NaOH เมื่อซิลิกอนไดออกไซด์ละลายจนหมด จากนั้นให้นำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศเพื่อแยกอนุภาคที่ไม่ละลายออกจากสารละลาย เก็บสารละลายที่ได้จากการกรองในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด

2.4.2 การเตรียมสารละลาย La^{3+} เข้มข้นประมาณ 10 mM

ซึ่งน้ำหนัก $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ประมาณ 0.216 g ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 50 mL ทำละลายและ ปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI ปีเปตต์สารละลาย 10mL ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 50 mL ปรับ pH สารละลายด้วยการ เติม 0.1 mM HNO_3 1-2 หยด เติมอินดิเคเตอร์ xylene orange 2-3 หยด ไทเทรตสารละลายด้วย 0.01 M EDTA จนสารเริ่มเปลี่ยนจากสีแดง เป็นสีเหลืองถาวร จึงยุติการไทเทรตบันทึกปริมาตรที่ใช้ และนำไปคำนวณ ความเข้มข้นสารละลาย La^{3+} โดยใช้ค่าเฉลี่ยจากการทำซ้ำ 2 ครั้ง

2.4.3 การเตรียมสารละลาย Ce^{3+} เข้มข้นประมาณ 10 mM

ซึ่งน้ำหนัก $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ประมาณ 0.217 g ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 50 mL ทำละลายและ ปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI ปีเปตต์สารละลาย 10mL ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 50mL ปรับ pH สารละลายด้วยการ เติม 0.1 mM HNO_3 1-2 หยด เติมอินดิเคเตอร์ xylene orange 2-3 หยด ไทเทรตสารละลายด้วย 0.01 M EDTA จนสารเริ่มเปลี่ยนจากสีแดง เป็นสีเหลืองถาวร จึงยุติการไทเทรตบันทึกปริมาตรที่ใช้ และนำไปคำนวณ ความเข้มข้นสารละลาย Ce^{3+} โดยใช้ค่าเฉลี่ยจากการทำซ้ำ 2 ครั้ง

2.4.4 การเตรียมสารละลาย Nd^{3+} เข้มข้นประมาณ 10 mM

ซึ่งน้ำหนัก $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ประมาณ 0.219 g ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 50 mL ทำละลายและ ปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI ปีเปตต์สารละลาย 10mL ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 50mL ปรับ pH สารละลายด้วยการ เติม 0.1 mM HNO_3 1-2 หยด เติมอินดิเคเตอร์ xylene orange 2-3 หยด ไทเทรตสารละลายด้วย 0.01 M

EDTA จนสารเริ่มเปลี่ยนจากสีแดง เป็นสีเหลืองถาวร จึงยุติการไทเทรตบันทึกปริมาตรที่ใช้ และนำไปคำนวณความเข้มข้นสารละลาย Nd^{3+} โดยใช้ค่าเฉลี่ยจากการทำซ้ำ 2 ครั้ง

2.5 การสังเคราะห์สาร

2.5.1 การสังเคราะห์เกลือโพแทสเซียมเฮกซะฟลูออโรฟอสฟอริก KPF_6

เตรียมสารละลาย potassium hydroxide ในบีกเกอร์ โดยละลาย KOH หนักประมาณ 12.35 g ในน้ำปราศจากไอออนจนได้สารละลายปริมาตร 30 mL นำสารละลายที่ได้แช่ในอ่างน้ำแข็งเพื่อลดความร้อนที่เกิดขึ้นหลังการผสมสาร จากนั้นค่อยๆ เติมสารละลายกรด HPF_6 ปริมาตร 10.6 mL ลงในสารละลาย KOH โดยระวังไม่ให้สารร้อนจนเดือด คนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กโดยคุมให้สารละลายเย็นจัดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นกรองเก็บของแข็งด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างด้วยน้ำ DI เย็นจัด จากนั้นทิ้งไว้ให้แห้งอบสารที่เก็บได้ที่อุณหภูมิ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เก็บสารที่ได้ในขวดมีฝาปิด

2.5.2 การเตรียมของแข็งซิลิกาที่มีรูพรุน

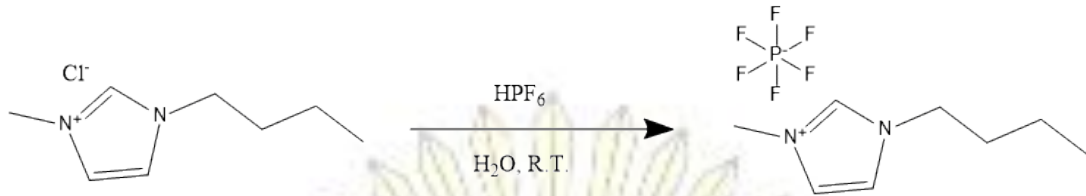
ตวงสารละลาย Sodium silicate 20 mL ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 mL คนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก ค่อยๆ เติมสารละลายกรด 3 M HNO_3 จนสารละลายมี pH ประมาณ 7 หรือจนกระทั่งซิลิกาตกตะกอนจนหมด คนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กต่อเนื่องไปอีก 30 นาที จึงกรองสารละลายด้วยวิธีกรองสุญญากาศ ล้างของแข็งด้วยน้ำ DI ปริมาณมาก ตามด้วย Acetone ทิ้งไว้จนสารแห้ง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บสารที่ได้ในถุงซิปล็อค หรือขวดที่มีฝาปิด

2.5.3 Pre-treatment ซิลิกาที่มีรูพรุน

ชั่งน้ำหนักซิลิกาที่มีรูพรุน 5 g ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 50 mL เติมสารละลายกรด HCl 50%_{w/w} ปริมาตร 20 mL คนสารด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นกรองสารเพื่อเก็บของแข็ง ล้างด้วยน้ำ DI ปริมาณมาก อบสารที่เก็บได้ที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ชั่วโมง เก็บสารที่ได้ในขวดที่มีฝาปิด

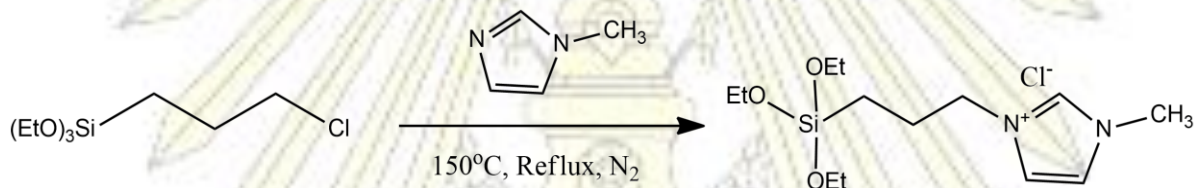
2.5.4 การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆])

ชั่งน้ำหนัก [bmim][Cl] หนัก 10 g ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 mL เติมน้ำ DI ปริมาตร 40 mL คนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กจนสารทั้งหมดละลายเป็นเนื้อเดียว ค่อยๆ หยดสารละลาย HPF_6 4.4 mL ลงในสารละลายช้าๆ จนหมด เติมน้ำ DI ลงไปอีก 40 mL พร้อมคนสารละลายอย่างแรง นำสารผสมที่แยกชั้นไปแยกเอาชั้นน้ำทั้งด้วยกรวยแยก ล้างของเหลวไอออนิกที่สังเคราะห์ได้ด้วยน้ำปริมาณมากหลายๆ รอบจนชั้นน้ำมี pH เป็นกลาง แยกเอาชั้นของเหลวไอออนิกใส่ขวดรูปชมพู่ ทำละลายด้วย dichloromethane 20 mL จากนั้นเติม Na_2SO_4 เพื่อคูดน้ำออกจากของเหลวไอออนิก เจือจางด้วย dichloromethane 20 mL นำสารละลายไปกรองเพื่อแยกของแข็งออกจากสารละลาย นำสารละลายทั้งหมดไประเหยเอา dichloromethane ออกจนหมด เก็บสารละลายในขวดที่มีฝาปิดพร้อมพันพาราฟิล์มให้แน่นหนา พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) โดยใช้ CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย



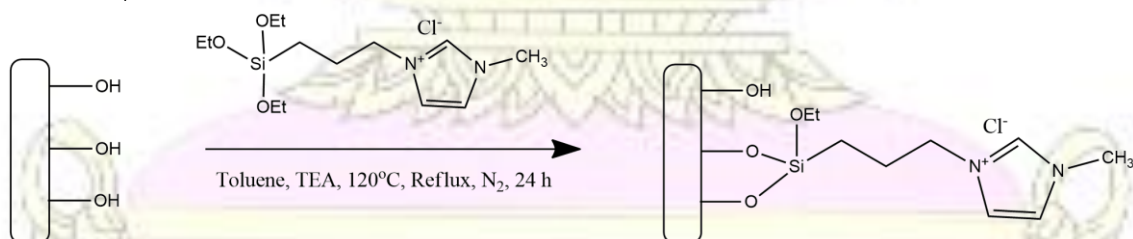
2.5.5 การสังเคราะห์ 1-(silylpropyl)-3-methylimidazolium chloride ([spmim][Cl⁻])

ดวงสารละลาย 1-methylimidazole 2 mL และสารละลาย 3-chloropropyltriethoxy silane 7.2 mL ลงในขวดก้นกลมสองคอที่ปลายข้างหนึ่งปิดด้วยจุกยาง นำไปต่อกับคอนเดนเซอร์ที่ปิดปลายข้างหนึ่งด้วยจุกยางอย่างรวดเร็ว ใส่อากาศออกจากระบบด้วยการเติมแก๊สไนโตรเจน คนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก และให้ความร้อนแก่สารละลายที่ 150 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนได้สารละลายสีเหลืองเข้ม ทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง คนสารต่อไปอีกเป็นเวลา 30 นาที ล้างสารละลายที่ได้ด้วย diethylether 20 mL จำนวน 4 รอบ เก็บสารละลายสีเหลืองเข้มไประเหยเอาตัวทำละลายออก และเก็บสารละลายที่เหลือลงในขวดเก็บสารที่มีฝาปิดสนิทและพันพาราฟิล์มเพื่อกันอากาศเข้า พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิค ¹H-NMR โดยใช้ CDCl₃ เป็นตัวทำละลาย



2.5.6 การดัดแปลงพื้นผิวซิลิกาด้วย [spmim][Cl⁻]

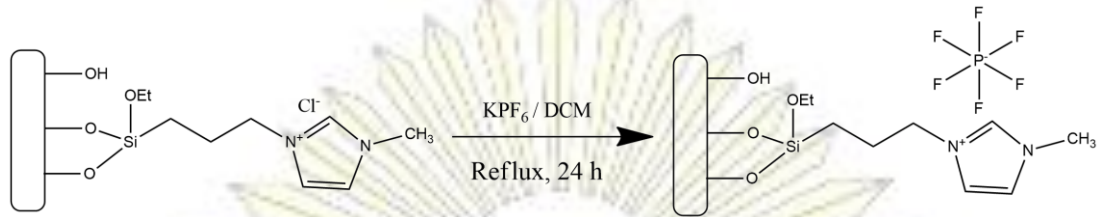
ชั่งน้ำหนัก [spmim][Cl] 0.3 g ใส่ลงในขวดก้นกลม ทำละลายด้วย dry toluene ปริมาตร 30 mL เติม triethylamine 2 mL ชั่งน้ำหนักซิลิกาที่มีรูพรุน 0.5 g ใส่ลงในขวดก้นกลมใบเดียวกัน รีฟลักซ์สารละลายที่ 120 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองสารละลาย ล้างของแข็งด้วย dichloromethane ทิ้งไว้จนตัวทำละลายระเหยไปจนหมด แล้วอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บของแข็งใส่ในถุงซิปล็อค



2.5.7 การสังเคราะห์ซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 1-(silylpropyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [spmim][PF₆]

ชั่งน้ำหนักซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย [spmim][Cl] 0.5 g และ KPF₆ 0.25 g ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 50 mL เติม dichloromethane 30 mL รีฟลักซ์สารผสม พร้อมคนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็น

เวลา 24 ชั่วโมง กรองเก็บของแข็ง ล้างด้วย dichloromethane และ น้ำ DI ทั้งสารไว้นั้นแห้ง นำสารไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาให้เก็บของแข็งใส่ในถุงซิปล็อค



2.5.8 การสังเคราะห์ซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 3-mercaptopropyl(trimethoxy)silane

ชั่งน้ำหนักซิลิกา 2 g ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 50 mL เติม toluene 20 mL ลงในขวดก้นกลมที่มีซิลิกา จากนั้นเติม 3-mercaptopropyl(trimethoxy)silane ปริมาตร 0.4 mL ด้วยเข็มฉีดยา รีฟลักซ์ของผสมภายใต้บรรยากาศ N₂ ที่ 120 °C พร้อมคนสารละลายตลอดเวลา 24 ชั่วโมง ลอดอุณหภูมิสารจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองของแข็งด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างสารด้วย toluene ขณะร้อน อบของแข็งให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

2.5.9 การสังเคราะห์ซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย sulfonic acid

ชั่งน้ำหนักซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 3-mercaptopropyl(trimethoxy)silane 2 g ใส่ในขวดก้นกลม เติมสารละลาย 30% H₂O₂ 50 mL และ 0.18 M H₂SO₄ 4 mL ลงในขวดก้นกลมใบเดิมตามลำดับ ปิดจุก คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 ชั่วโมง กรองและล้างของแข็งด้วยน้ำ DI จนหมดความเป็นกรด นำของแข็งที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.5.10 การเคลือบของเหลวไอออนิกบนพื้นผิวซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย Sulfonic acid

ชั่งน้ำหนักซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย sulfonic acid 2 g ใส่ลงในขวดก้นกลม เติม [bmim][PF₆] 1.1 g เติม dichloromethane 10 mL รีฟลักซ์สารละลายภายใต้บรรยากาศ N₂ ที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง กรองเก็บของแข็งล้างด้วย dichloromethane และอบของแข็งที่เก็บได้ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.6 การสกัด

2.6.1 การศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของโลหะหายากในระบบแบทช์

ชั่งน้ำหนักตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก น้ำหนักแน่นอนใกล้เคียง 10 mg และ 30 mg ใส่ในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิดอย่างละ 9 หลอด และชั่งน้ำหนักซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว น้ำหนักแน่นอนใกล้เคียง 30 mg ใส่ในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิดจำนวน 9 หลอด ปิเปตต์สารละลายไอออนโลหะหายากได้แก่ La³⁺ Nd³⁺ และ Ce³⁺ ความเข้มข้น 20 ppm ที่ pH 5 ปริมาตร 10.00 mL ใส่ในหลอดทดลอง ไอออนละ 3 หลอด ปิดฝา เขย่าสารละลายด้วยเครื่องเขย่าสารที่ความถี่ 200 ครั้งต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นปั่นเหวี่ยงสารละลายด้วยเครื่องเซนทริฟิวจ์เป็นเวลา 1 นาที กรองสารละลายด้วยตัวกรองขนาด 0.45 ไมครอน เก็บสารละลายที่กรองได้เพื่อทำการตรวจวัดปริมาณไอออน

2.6.2 การตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะโดยใช้เทคนิค UV-Vis spectrophotometry

เตรียมสารละลายมาตรฐานของธาตุ La^{3+} Nd^{3+} และ Ce^{3+} ที่ความเข้มข้น 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, และ 5 ppm ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 5 mL เติมสารละลาย 10 mM arsenazo III ปริมาตร 15 μL ลงในแต่ละขวดก่อนทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI วัดการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่าง arsenazo III ที่ความยาวคลื่น 650 nm เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของไอออนโลหะ

เตรียมสารตัวอย่างสำหรับการตรวจหาปริมาณไอออน โดยปิเปตสารละลายที่กรองได้หลังการสกัด 1 mL ใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 5 mL เติมสารละลาย 10 mM arsenazo III ปริมาตร 15 μL ปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI วัดการดูดกลืนแสงที่ 650 nm นำค่าที่ได้เทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อคำนวณหาความเข้มข้นไอออนโลหะในสารละลาย



บทที่ 3

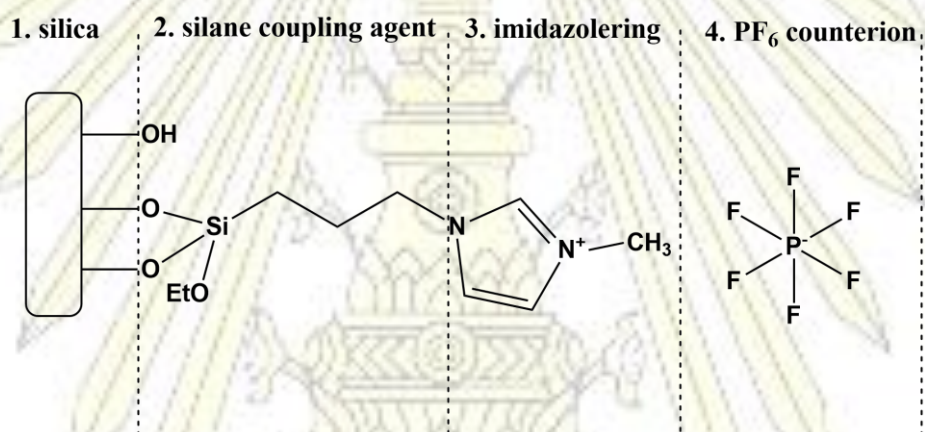
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การตัดแปลงพื้นผิวซิลิกาอสังฐานด้วยของเหลวไอออนิก

กระบวนการทดลองตัดแปลงพื้นผิวซิลิกาอสังฐานที่ผู้ทำการทดลองสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการตกตะกอนโซเดียมซิลิเกต (precipitation method) ประกอบด้วยกระบวนการตัดแปลงพื้นผิว 2 วิธี ได้แก่

3.1.1 กระบวนการตัดแปลงโดยวิธีทางเคมี (chemical immobilization technique)

การตัดแปลงพื้นผิวซิลิกาอสังฐานด้วยของเหลวไอออนิกโดยวิธีทางเคมี ($\text{SiO}_2\text{-IL}$) ทำโดยการสังเคราะห์ของเหลวไอออนิกที่มีต่อกับไซเลนคัปปลิงเอเจนต์ (silane coupling agent) ที่ปลายข้างหนึ่ง เพื่อนำไปสร้างพันธะโควาเลนต์กับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวซิลิกา โดยวางแผนการสังเคราะห์ตัวดูดซับโดยการแบ่งโครงสร้างของตัวดูดซับออกเป็น 4 ส่วน ดังรูปที่ 3.1

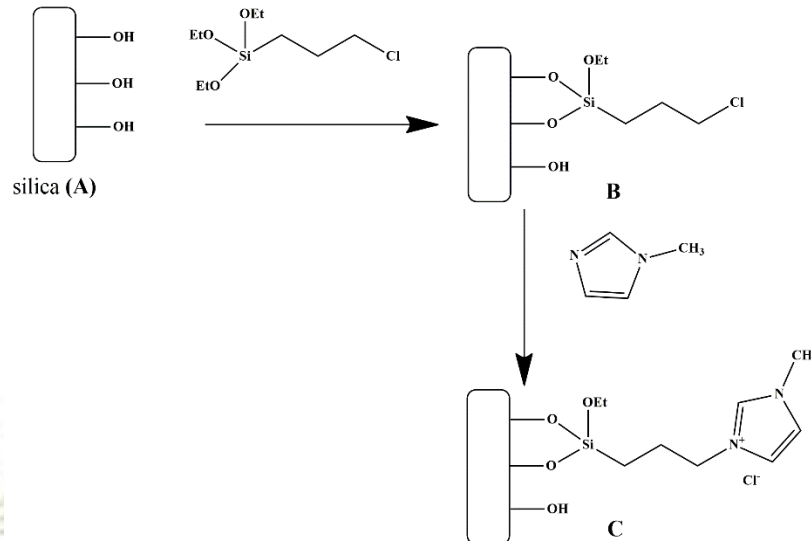


รูปที่ 3.1 โครงสร้างโมเลกุลของตัวดูดซับซิลิกาตัดแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยของเหลวไอออนิก

ในการทดลองได้ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่ละส่วน และนำส่วนข้างเคียงมาทำปฏิกิริยาต่อเพิ่ม โดยได้ทำการปรับสารที่ใช้ในการเริ่มสังเคราะห์ ชนิดของตัวทำละลาย ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา รวมถึงสภาพแวดล้อมในการทำปฏิกิริยาจนสังเคราะห์ตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นของเหลวไอออนิกสำเร็จ ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR และ ¹H-NMR ทั้งนี้ ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาที่ตัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิกผู้วิจัยสามารถแบ่งออกได้เป็น

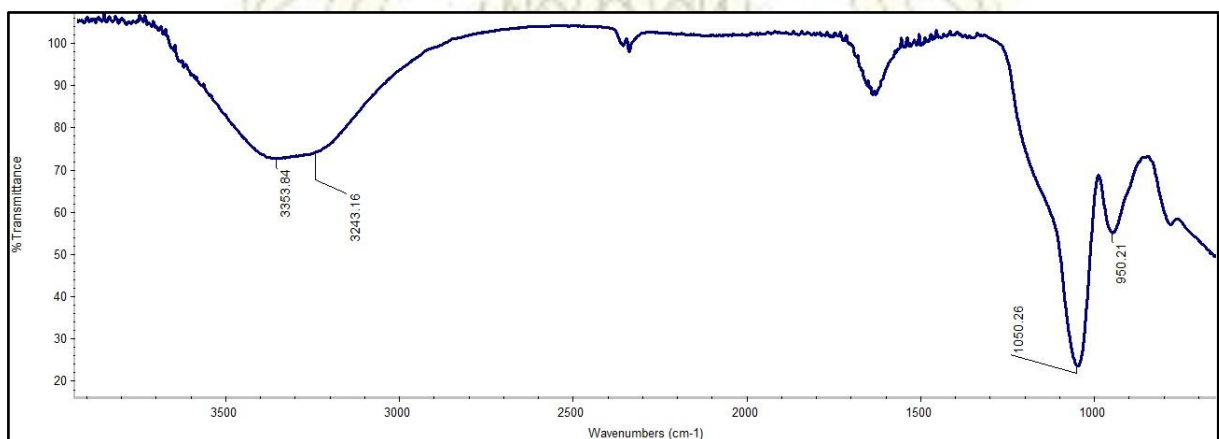
3.1.1.1 การตัดแปลงพื้นผิวซิลิกาด้วยการเติมวงอิมิดาโซลกับ $\text{SiO}_2\text{-CPTES}$

การตัดแปลงพื้นผิวซิลิกาด้วยวิธีนี้ เป็นการตัดแปลงพื้นผิวของซิลิกาตามแผนภาพที่ 3.1



แผนภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นวงอิมิดาโซเลียม

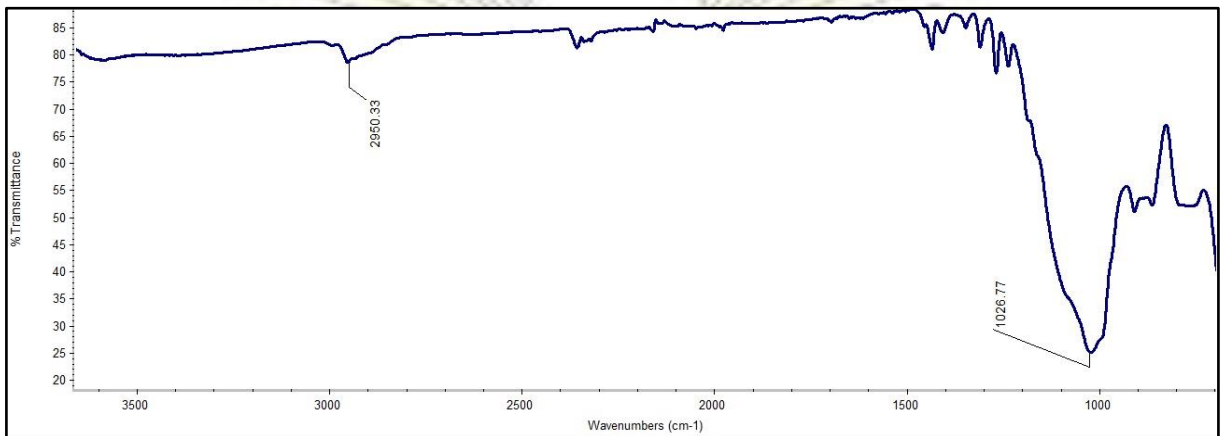
ทำปฏิกิริยาโดยเริ่มจากการสังเคราะห์ซิลิกา A โดยใช้ปฏิกิริยาการตกตะกอนสารละลายโซเดียมซิลิเกตในสารละลายกรดไนตริกเจือจาง ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน นำซิลิกาที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับสารละลายปรีนยา (peroxymonosulfuric acid) เพื่อเพิ่มจำนวนหมู่ไฮดรอกซิล และย่อยสลายโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่อยู่บนผิวซิลิกาทั้งหมด ซิลิกาที่ได้มีลักษณะเป็นสีขาวบริสุทธิ์ เนื้อละเอียดและเบา ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR-spectroscopy ดังรูปที่ 3.2 แสดงให้เห็นการสั่นของพันธะไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 1050.26 cm^{-1} หมู่ไฮดรอกซิลอิสระปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง 3243.16 cm^{-1} และ 950.21 cm^{-1} โดยพีกตำแหน่งที่ 3353.84 cm^{-1} และ 1631.69 cm^{-1} เป็นพีกการสั่นของโมเลกุลน้ำ และไม่ปรากฏพีกสัญญาณรบกวนจากสารอินทรีย์ แสดงถึงความบริสุทธิ์ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 3.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอน

ขั้นตอนต่อมาเป็นการต่อหมู่ฟังก์ชันคลอโรโพรพิลที่อยู่ถัดมาจากซิลิกา โดยนำซิลิกา A ที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยากับ 3-chloropropyltriethoxysilane (CPTES) ได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งสีขาว และมีเนื้อสัมผัสที่

ละเอียดมากขึ้น ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค IR-spectroscopy ดังรูปที่ 3.3 พบว่าพื้นที่พิกที่ตำแหน่ง 3240.56 cm^{-1} และ 950.21 cm^{-1} น้อยลง แสดงให้เห็นว่าหมู่ไฮดรอกซิลอิสระมีจำนวนลดลง เนื่องจากเกิดพันธะไฮดรอกเซนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับซิลิกอนอีกตัว นอกจากนี้ ยังปรากฏพิก C-H stretching ของคลอโรโพรพิลที่บริเวณ 2956.12 cm^{-1} แสดงว่าสารไฮโดรเจนคัปปลิงเอเจนต์ 3-chloropropyltriethoxysilane สร้างพันธะโควาเลนต์กับพื้นผิวของซิลิกาเกิดเป็น $\text{SiO}_2\text{-CPTES (B)}$ ได้

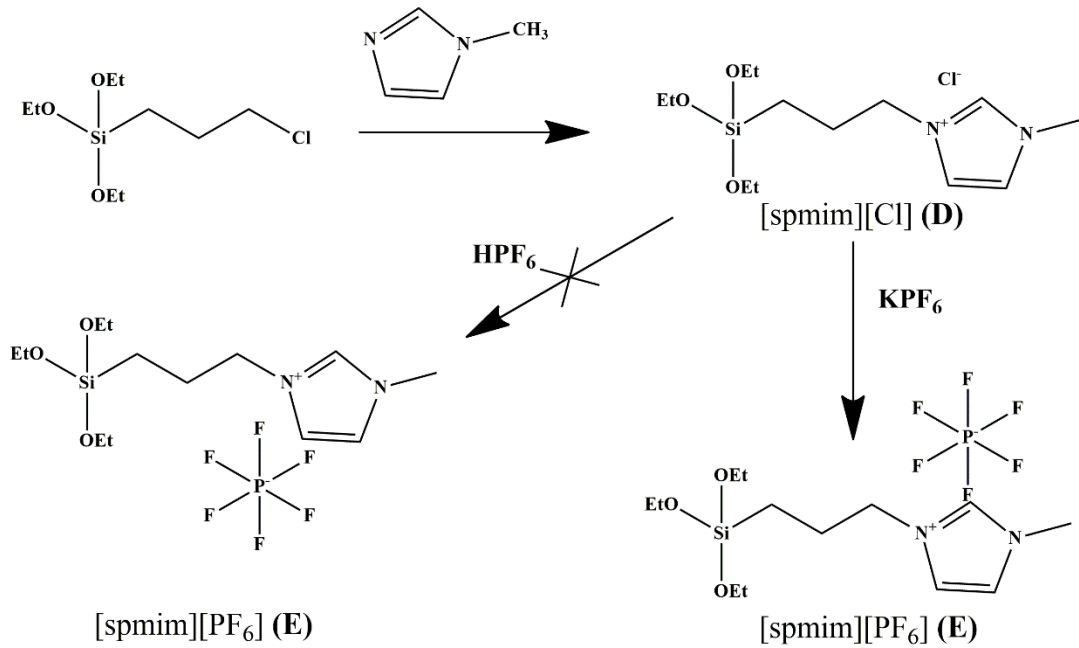


รูปที่ 3.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $\text{SiO}_2\text{-CPTES}$

หลังจากนั้น ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีวงอิมิดาโซเลียม (C) โดยนำ $\text{SiO}_2\text{-CPTES (B)}$ ที่สังเคราะห์ได้ รีฟลักซ์กับ 1-methylimidazole โดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายภายใต้แก๊สไนโตรเจน ผลพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ มีลักษณะเป็นก้อนเหนียวคล้ายยางไม้เกาะติดผิวของภาชนะ มีสีเหลืองจนถึงดำ จึงไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์เป็นตัวดูดซับได้

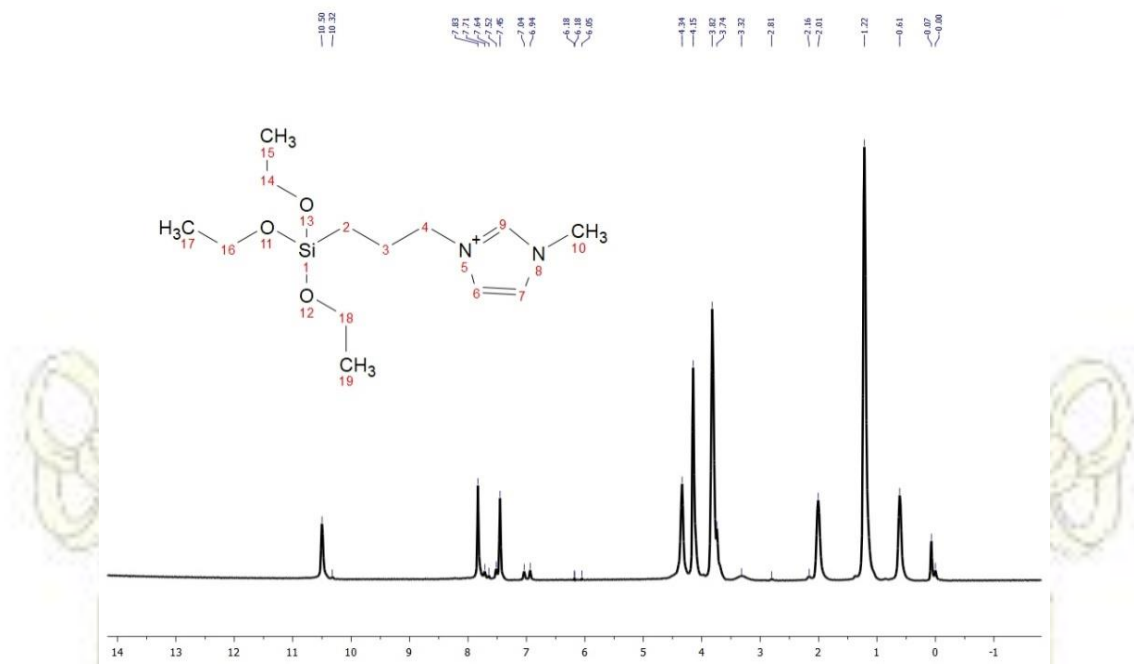
3.1.1.2 การดัดแปลงพื้นผิวซิลิกาผ่าน [spmim][PF₆]

เนื่องจากไม่สามารถต่อวงอิมิดาโซเลียมเข้ากับซิลิกาได้ จึงปรับการสังเคราะห์โดยต่อไฮโดรเจนคัปปลิงเข้ากับของเหลวไอออนิกก่อนตามแผนภาพที่ 3.2



แผนภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันผ่าน [spmim][PF₆]

ทำปฏิกิริยาโดยแทนที่คลอไรด์ของ 3-chloropropyltriethoxysilane ด้วย 1-methylimidazole ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1-(3-triethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium chloride ([spmim][Cl]) D ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีเหลืองอำพัน พิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค ¹H-NMR ดังรูปที่ 3.4 ซึ่งแสดงสัญญาณที่ตำแหน่งต่างๆ ดังนี้: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.61 (s, 2H), 1.22 (s, 9H), 2.01 (d, 2H), 3.82 (d, 6H), 4.34 (s, 2H), 7.45 (m, 1H), 7.83 (m, 1H) 10.50 (d, 1H)



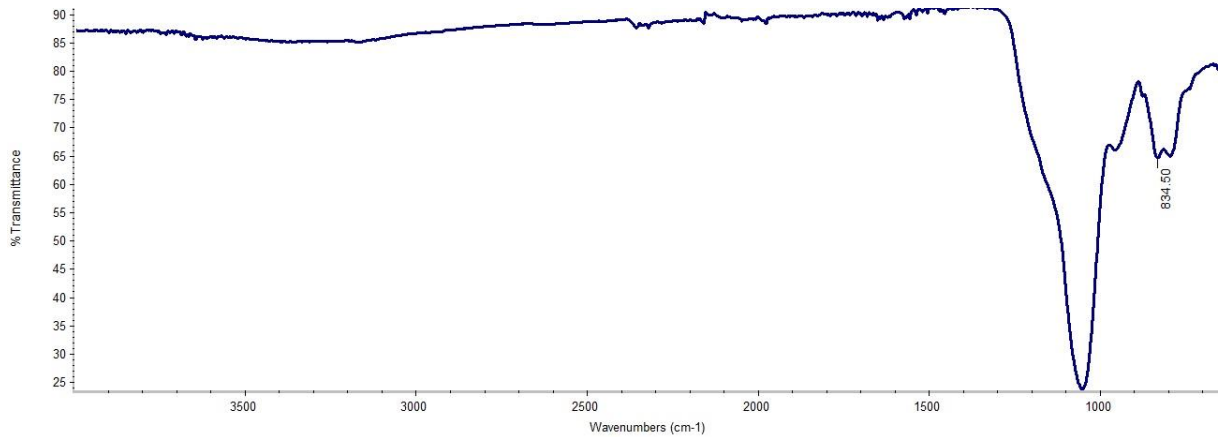
รูปที่ 3.4 ¹H-NMR ของของเหลวไอออนิก [spmim][Cl] D

หลังจากนั้น ทำการแลกเปลี่ยนแอนไอออนของของเหลวไอออนิกจากคลอไรด์ไอออนเป็นเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต โดยนำ [spmim][Cl] ที่ได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดเฮกซะฟลูออโรฟอสฟอริกเจือจาง ผลการทดลองพบว่าการเติมกรด HPF_6 เจือจางลงใน [spmim][Cl] ทำให้เกิดปฏิกิริยารุนแรง และได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารละลายเนื้อเดียวที่มีความเป็นกรดสูงและเข้ากับน้ำได้ดี แตกต่างจากของเหลวไอออนิกที่มีแอนไอออนเป็นเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตที่ละลายในน้ำได้ไม่ดี แสดงว่าการแลกเปลี่ยนแอนไอออนจากคลอไรด์เป็นเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ คาดว่าเป็นเพราะกรด HPF_6 ที่ใช้สลายตัวและกลายเป็นกรดไฮโดรฟลูออริกทำลายโครงสร้างของของเหลวไอออนิกที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบได้ [21]

เนื่องจากไม่สามารถแลกเปลี่ยนแอนไอออนของของเหลวไอออนิกด้วยกรด HPF_6 ได้ จึงเปลี่ยนมาใช้เกลือโพแทสเซียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตแทนในการทำปฏิกิริยา ผลพบว่า 1-(3-triethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([spmim][PF₆]) ที่ได้เป็นของเหลวหนืดสีเหลืองอ่อน ซึ่งเปลี่ยนเป็นของแข็งสีขาวขุ่นคล้ายเกลือ KPF_6 เมื่อระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เมื่อทดสอบความสามารถในการละลายน้ำของของแข็งสีขาวนี้ พบว่าละลายน้ำได้ แสดงว่าของแข็งสีขาวที่ได้ไม่ใช่ [spmim][PF₆] ที่เกิดการแลกเปลี่ยนแอนไอออนอย่างสมบูรณ์ แต่คาดว่ายังมี KPF_6 ที่ตกตะกอนกลับมาปนอยู่ด้วย เนื่องจากของเหลวไอออนิกที่มีแอนไอออนเป็น PF_6^- มีความสามารถในการละลายในน้ำต่ำ [22]

จากนั้น นำของแข็งสีขาวที่ได้มารีฟลักซ์กับซิลิกาโดยมีอะซิโตนไตรัลเป็นตัวทำละลายนาน 48 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาได้ของแข็งสีขาวเกาะกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ กรองและล้างด้วยน้ำ เพื่อกำจัดเกลือเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต ตามด้วยอะซิโตนไตรัล เพื่อกำจัด [spmim][Cl] พบว่าการล้างด้วยอะซิโตนไตรัลทำให้เกิดการแตกตัวของของแข็งออกเป็นผงละเอียด อบของแข็งที่ได้จนแห้งและตรวจสอบด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบว่าพิกสัญญาณที่ได้ตรงกับสัญญาณของซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว แสดงว่าของเหลวไอออนิกไม่ทำปฏิกิริยาสร้างพันธะกับพื้นผิว หรืออาจถูกชะออกจากผิวของซิลิกาโดยอะซิโตนไตรัลที่ใช้ในการล้างสาร เช่นเดียวกับที่พบในงานวิจัยของ Gouzhen Fang [23]

ในการสังเคราะห์ครั้งต่อมาจึงทำการเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการล้างเป็นน้ำตามด้วยตัวทำละลายผสมไดคลอโรมีเทนและเมทานอล อัตราส่วน 9:1 พบว่าผลิตภัณฑ์สีขาวที่ได้หลังการล้างยังคงเป็นก้อนขนาดใหญ่ หลังจากอบของแข็งที่ได้ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง แล้งบดด้วยโกร่งบดยา พบว่าได้ผงละเอียดสีเหลืองอ่อน ทำการล้างผงที่ได้ด้วยตัวทำละลายผสมไดคลอโรมีเทนและเมทานอลซ้ำอีกครั้ง อบจนแห้ง แล้วทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ได้ผลดังรูปที่ 3.5 ซึ่งแสดงให้เห็นพิกสัญญาณที่ตำแหน่ง 834.5 cm^{-1} ซึ่งเป็นพิกสัญญาณ P-F stretching ของเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตแอนไอออน แสดงให้เห็นว่ามีการเกาะติดของของเหลวไอออนิกบนพื้นผิวของซิลิกาได้

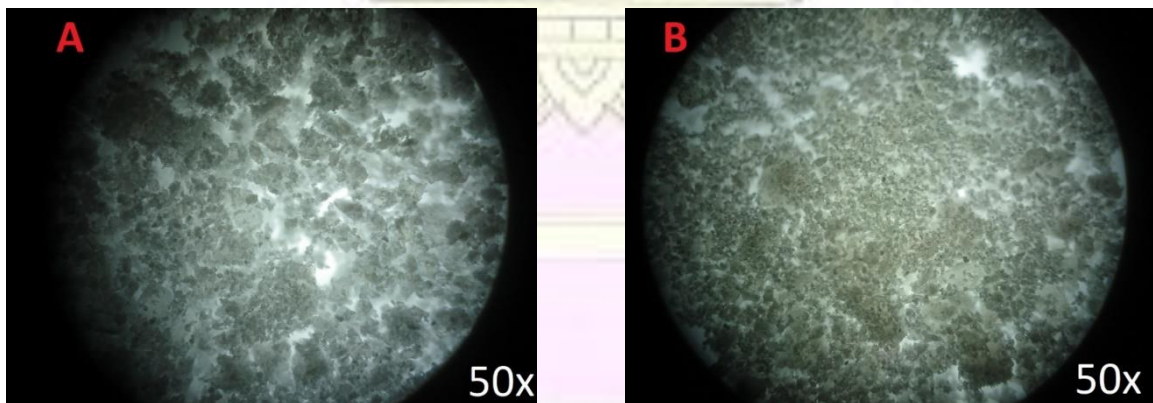


รูปที่ 3.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วย [spmim][PF₆]

อย่างไรก็ตาม จากรูปที่ 3.5 สังเกตได้ว่าพีกสัญญาณ P-F stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 834 cm⁻¹ มีความสูงไม่มากแสดงว่าการเกาะติดบนพื้นผิวยังเกิดได้ไม่ดี เนื่องจากโมเลกุลของ [spmim][PF₆] เป็นสารที่มีขั้วต่ำ การเข้าทำปฏิกิริยากับพื้นผิวซิลิกาที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลที่มีขั้วสูงจึงทำได้ไม่ดี ผู้วิจัยจึงปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์ในการทดลองต่อไป

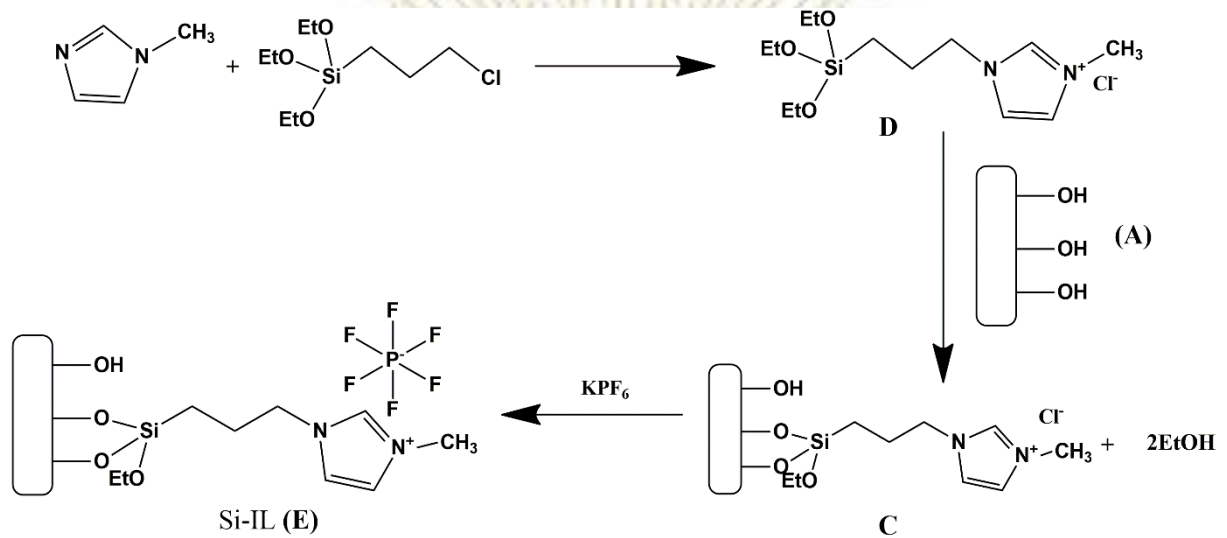
3.1.1.3 การดัดแปลงพื้นผิวซิลิกาผ่าน [spmim][Cl]

เนื่องจากการใส่ของเหลวไอออนิก [spmim][PF₆] ไปยังพื้นผิวของซิลิกานั้นทำได้ยากเพราะโมเลกุลของสารมีขั้วต่ำ จึงแทนที่พื้นผิวซิลิกาโดยทำปฏิกิริยาแทนที่ด้วยของเหลวไอออนิก [spmim][Cl] แทน เนื่องจากเป็นของเหลวไอออนิกที่มีโมเลกุลมีขั้วสูงกว่า ควรทำปฏิกิริยากับซิลิกาที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากได้ดี โดยทำปฏิกิริยาตามทีแสดงในแผนภาพที่ 3.3 เริ่มจากการสังเคราะห์ [spmim][Cl] D ด้วยวิธีเดียวกับที่อธิบายก่อนหน้านี้ในหน้า 19 จากนั้นนำไปรีฟลักซ์กับซิลิกาในโทลูอินนาน 24 ชั่วโมง กรองผลิตภัณฑ์ที่ได้ แล้วนำไปรีฟลักซ์กับเกลือโพแทสเซียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตนาน 24 ชั่วโมง เพื่อแลกเปลี่ยนแอนไอออนของของเหลวไอออนิกบนซิลิกาให้เป็นเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต ได้ซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก Si-IL (E) ในรูปที่ 3.6 (B) ซึ่งแสดงให้เห็นลักษณะของ Si-IL เป็นของแข็งผงละเอียดมีสีเหลืองอ่อน



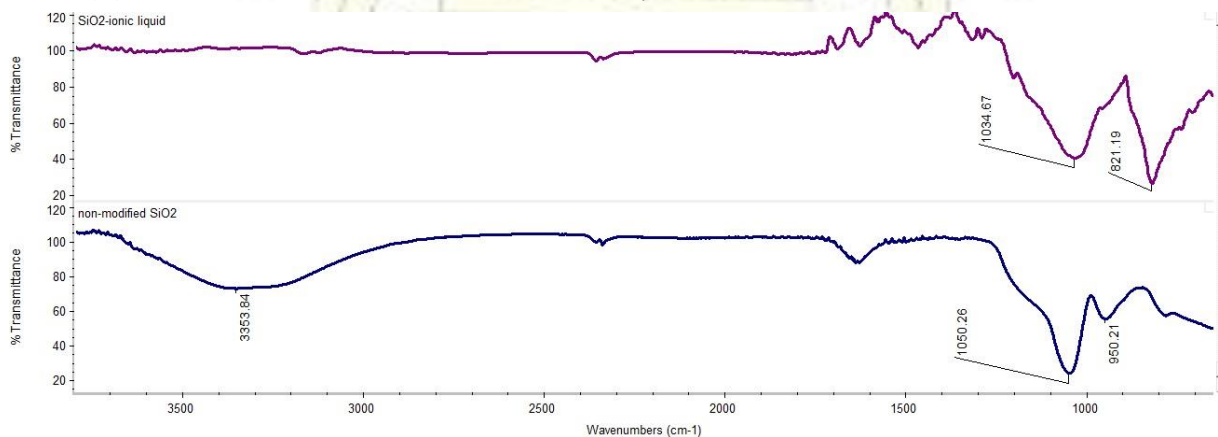
รูปที่ 3.6 ภาพถ่ายที่กำลังขยาย 50 เท่าแสดงลักษณะทางกายภาพของซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว (A) และสารผลิตภัณฑ์ Si-IL (B)

ซึ่งผลการทดลองอาจให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีสีเหลืองจนถึงสีขาวแตกต่างกันไปในแต่ละครั้งที่ทำการทดลองซ้ำ คาดว่าความเข้มของสีที่ไม่เท่ากันนี้เกิดจากปริมาณของหมู่แทนที่บนพื้นผิวที่แตกต่างกัน อาจมีสาเหตุจากการเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ หรือหมู่แทนที่บนพื้นผิวหลุดออกกระหว่างทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนแอนไอออน



แผนภาพที่ 3.3 การสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันผ่าน [spmim][Cl]

ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Si-IL เทียบกับซิลิกาที่ไม่มีการดัดแปลงพื้นผิวโดยใช้เทคนิค IR-spectroscopy ได้ผลสเปกตรัมดังรูปที่ 3.7 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวมีจำนวนลดลง เนื่องจากสัญญาณ -OH stretching ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ 3353.84 cm⁻¹ และ 950.21 cm⁻¹ ลดลง ซิลิกาทั้งที่ไม่ผ่านและผ่านการดัดแปลงพื้นผิวมีสัญญาณของซิลอกเซน (Si-O-Si) ซึ่งเป็นโครงสร้างภายในของซิลิกาที่ราว 1050-1057 cm⁻¹ ทั้งคู่ และซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวแล้ว แสดงสัญญาณที่ 820 cm⁻¹ ซึ่งเป็นสัญญาณของ P-F stretching แสดงว่าสามารถต่อ [spmim][PF₆] เข้าไปยังซิลิกาได้

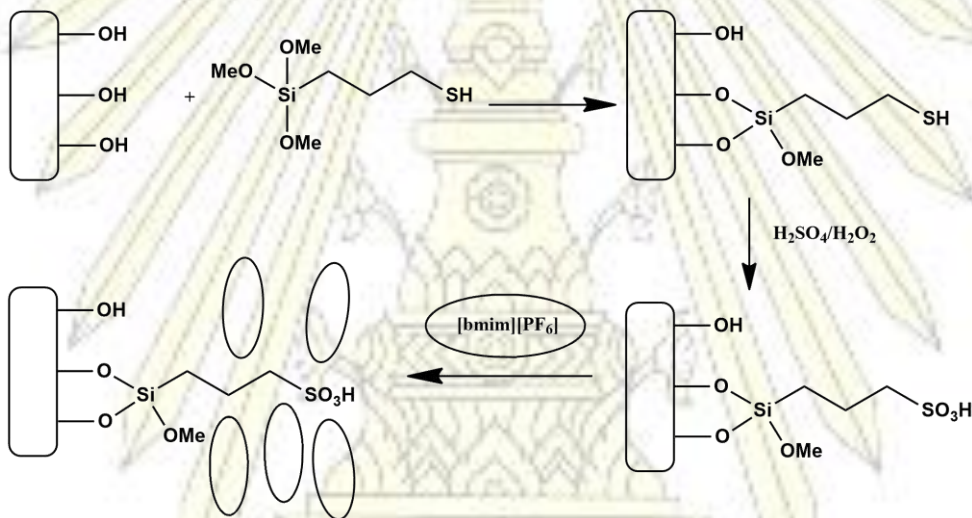


รูปที่ 3.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนผิวด้วยของเหลวไอออนิก (SiO₂-ionic liquid และซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว (non-modified SiO₂))

ในการสังเคราะห์ Si-IL จาก [spmim][Cl] ซ้ำหลายครั้ง (ผลแสดงในภาคผนวก) พบว่าปริมาณเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตไม่สม่ำเสมอ จึงได้เลือกสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในวันที่ 17 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2561 และ วันที่ 5 มีนาคม พ.ศ. 2561 ซึ่งแสดงสัญญาณของเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตอย่างชัดเจนไปใช้เป็นตัวดูดซับในการสกัดต่อไป โดยเรียกซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวนี้ว่า Si-IL batch 1 และ batch 2 ตามลำดับ

3.1.2 กระบวนการดัดแปลงด้วยเทคนิคทางกายภาพ (physical immobilization technique)

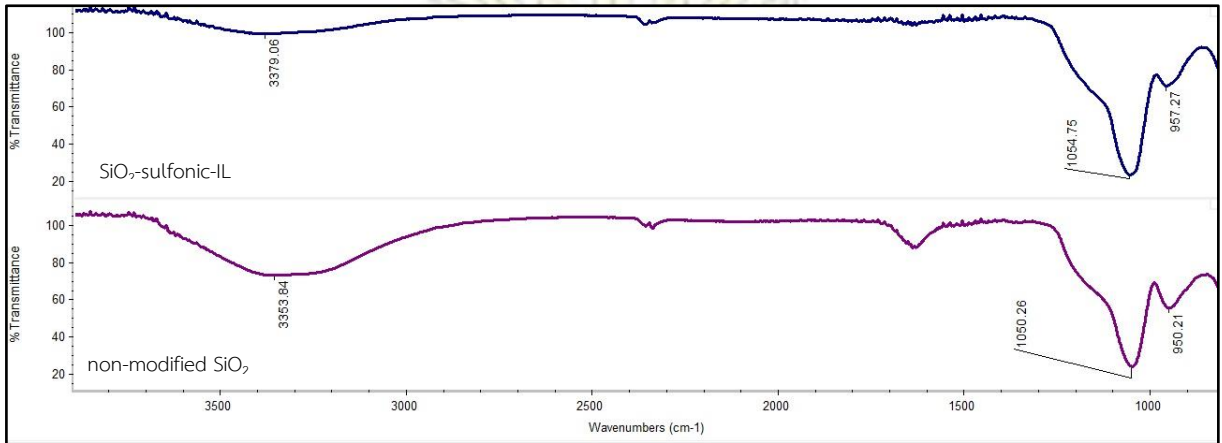
การดัดแปลงพื้นผิวซิลิกาอสัณฐาน ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H-IL}$) ด้วยเทคนิคทางกายภาพ มีรายละเอียดตามแผนภาพที่ 3.4 โดยดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันซิลานอลด้วย 3-mercaptopropyltrimethoxysilane จากนั้นออกซิไดซ์หมู่ไทโอดด้วยสารละลายปรีนยาเจือจาง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นซิลิกาอสัณฐานที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดซัลโฟนิก (sulfonic acid functionalized silica) จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปผสมกับสารละลายของเหลวไอออนิก [bmim][PF₆] ในไดคลอโรมีเทน เพื่อไม่ให้ของผสมเหนียวเกินไปและผสมเข้ากันได้อย่างทั่วถึง ผลควรได้ผลิตภัณฑ์เป็นซิลิกาอสัณฐานที่เคลือบพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก [24] โดยมีแรงกระทำระหว่างไอคาร์บอนของของเหลวไอออนิกกับหมู่แทนที่ซัลโฟนิกบนพื้นผิวซิลิกาเป็นแรงลอนดอนซึ่งเป็นแรงกระทำอย่างอ่อน



แผนภาพที่ 3.4 การสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาที่เคลือบผิวด้วยของเหลวไอออนิก

เมื่อนำสารที่ได้จากการสังเคราะห์ตัวดูดซับซัลโฟนิกซิลิกาที่เคลือบผิวด้วยของเหลวไอออนิกมาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีได้ผลดังรูปที่ 3.8 พบว่าสเปกตรัมของสารที่ได้ให้สัญญาณเหมือนกับซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวในหลายๆ ตำแหน่ง ยกเว้นที่บริเวณตำแหน่ง 3300 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณ -OH stretching ของหมู่ซิลานอลอิสระที่มีความเข้มลดลง รวมถึงไม่พบสัญญาณของเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตในของเหลวไอออนิก แสดงว่ามีการแทนที่หมู่ซิลานอลอิสระด้วยสารประกอบไฮเลนคัปปลิงเอเจนต์ได้สำเร็จ แต่หมู่ฟังก์ชันซึ่งเป็นสารอินทรีย์นี้อาจถูกออกซิไดซ์ด้วยสารละลายปรีนยาเจือจาง หรือการเคลือบพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิกยังไม่มีประสิทธิภาพดีพอจึงไม่พบสัญญาณของ P-F stretching ทั้งนี้ อาจแก้ไขโดยปรับใช้รีเอเจนต์ที่ไม่ทำลายโครงสร้างของสารอินทรีย์ระหว่างการออกซิไดซ์หมู่ไทโอด รวมถึง

เปลี่ยนตัวทำละลายที่ใช้ในขั้นตอนเคลือบของเหลวไอออนิกบนพื้นผิว และในขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ เพื่อลดการสูญเสียของเหลวไอออนิกที่เคลือบบนพื้นผิว



รูปที่ 3.8 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวดูดซับซิลิกาที่เคลือบพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก (SiO_2 -sulfonic-IL) และซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว (non-functionalized SiO_2)

เนื่องด้วยข้อจำกัดเกี่ยวกับระยะเวลาในการทำวิจัย ผู้วิจัยจึงไม่สามารถปรับปรุงการทดลองเพื่อสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลโฟนิคซิลิกาที่เคลือบพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิกได้ทันเวลา ในการทดลองเพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการสกัดของตัวดูดซับจึงมีผลเฉพาะตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก (SiO_2 -IL)

3.2 การศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะหายากด้วยระบบแบบพาส

การศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดสามารถคำนวณได้จากเปอร์เซ็นต์การสกัด (%Extraction, %E) โดยมีสมการที่ใช้ในการคำนวณดังนี้

$$\% \text{ Extraction} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\%$$

เมื่อ C_i คือ ความเข้มข้นของไอออนโลหะก่อนการสกัด
 C_f คือ ความเข้มข้นของไอออนโลหะหลังการสกัด

%E เป็นค่าที่สามารถบอกประสิทธิภาพของระบบการสกัดหนึ่งๆ หากจากความเข้มข้นที่หายไปของสารที่สนใจ นิยมใช้ในการสกัดที่เกี่ยวข้องกับวัฏภาคของเหลว

นอกจากนี้ ในการสกัดที่มีวัฏภาคของแข็ง ยังอาจเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการสกัดโดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution coefficient, K_d) ซึ่งมีสมการที่ใช้ในการคำนวณดังนี้

$$K_d = \frac{V}{m} \left(\frac{C_i - C_f}{C_f} \right)$$

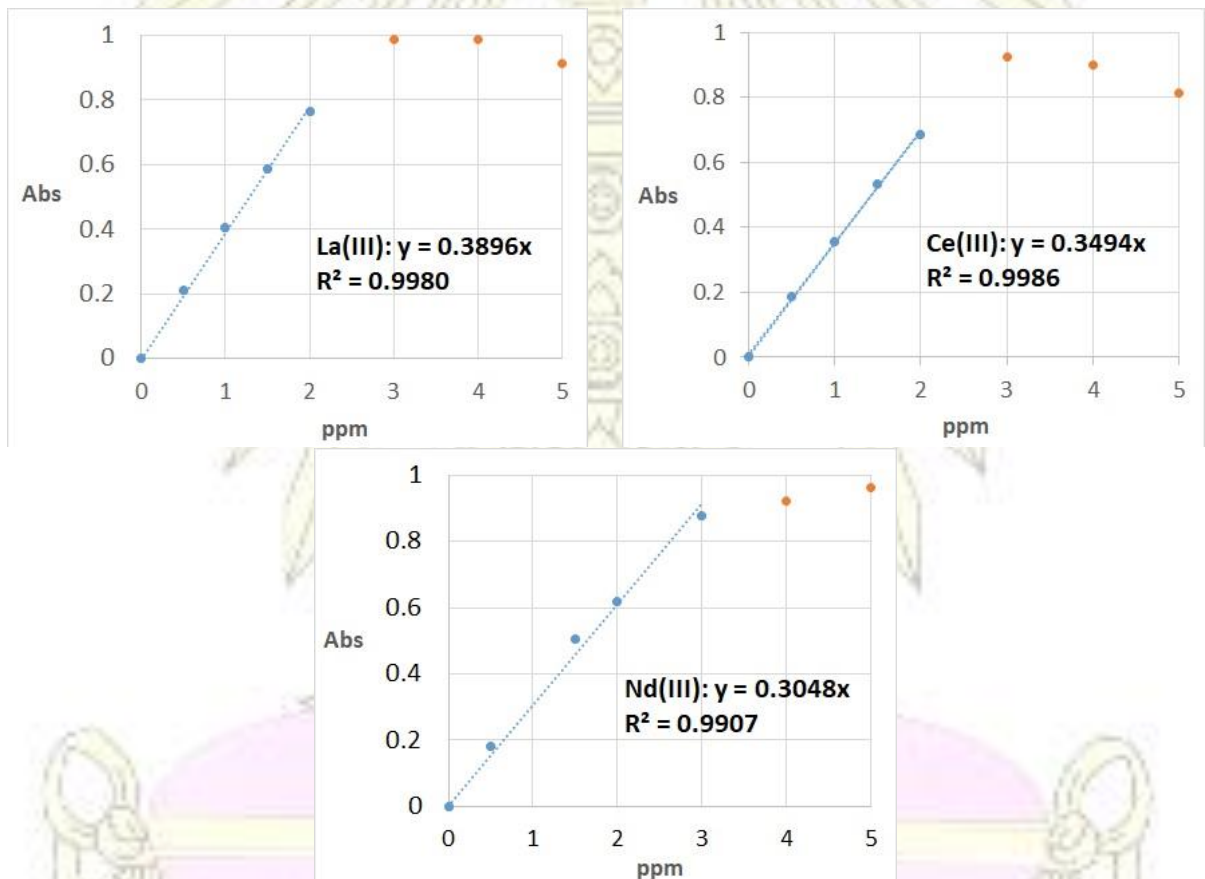
เมื่อ C_i คือ ความเข้มข้นของไอออนโลหะก่อนการสกัด (ppm)

- c_f คือ ความเข้มข้นของไอออนโลหะหลังการสกัด (ppm)
 v คือ ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการสกัด (mL)
 m คือ มวลของตัวดูดซับที่ใช้ในการสกัด (g)

3.2.1 กราฟมาตรฐานของ Ce^{3+} , Nd^{3+} และ La^{3+}

ในส่วนการศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะหายากด้วยตัวดูดซับที่เตรียมได้ ได้ทำการทดสอบกับไอออนเพียงบางชนิด คือ Ce^{3+} , Nd^{3+} และ La^{3+} ซึ่งเป็นไอออนที่พบได้มากในแร่โมนาไซต์ ซึ่งเป็นแหล่งสำคัญของแลนทาไนด์

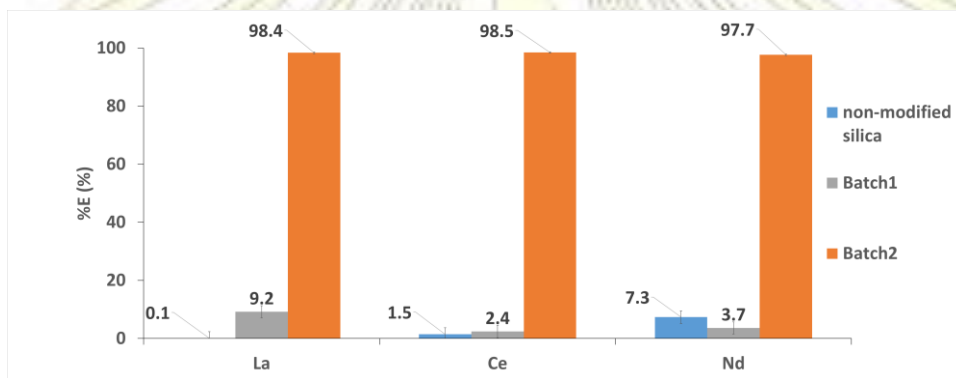
การหาความเข้มข้นของไอออนแลนทาไนด์ในสารละลายทำได้โดยใช้การเกิดสารเชิงซ้อนกับ arsenazo III ซึ่งให้การดูดกลืนแสงที่ 650 nm ในช่วงความเข้มข้น 0.5 ppm – 5 ppm พบช่วงที่ค่าการดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงกับความเข้มข้นของไอออนแลนทาไนด์ที่แตกต่างกัน คือ ช่วง 0 – 2 ppm สำหรับ La^{3+} และ Ce^{3+} และ 0 – 3 ppm สำหรับ Nd^{3+} โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9907 – 0.9986 ดังแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 ความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของแลนทาไนด์ที่ 650 nm

3.2.2 ประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะหายากด้วย Si-IL ที่เตรียมได้

ในส่วนการศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะหายากด้วยตัวดูดซับ Si-IL ที่เตรียมได้นี้ ได้ทำการทดสอบกับไอออนเพียงบางชนิด คือ Ce^{3+} , Nd^{3+} และ La^{3+} ซึ่งเป็นไอออนที่พบได้มากในแร่โมนาไซต์ ซึ่งเป็นแหล่งสำคัญของแลนทาไนด์โดยทำการทดลองสกัดสารละลายไอออนแต่ละชนิดที่ความเข้มข้น 20 ppm ด้วยระบบแบบซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้ปริมาณตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนผิวด้วยของเหลวไอออนิก batch 1 จำนวน 10 mg และ batch 2 จำนวน 30 mg วิเคราะห์หาปริมาณไอออนที่มีอยู่ในสารละลายก่อนและหลังการสกัด โดยใช้วัดการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนของไอออนแลนทาไนด์กับ arsenazo III ที่ 650 nm ด้วยเทคนิค UV-vis spectrophotometry นำผลการวิเคราะห์มาคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนโลหะหายากในสารละลาย เพื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การสกัด (%E) โดยแสดงค่าเฉลี่ยจากการทดลอง 3 ครั้งได้ผลดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะของตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก (SiO₂-IL) และซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว (non-modified silica)

รูปที่ 3.10 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะหายากของ Si-IL batch 1 ยังมีค่าที่ไม่แตกต่างจาก non-modified silica มากนัก แต่ Si-IL batch 2 มีประสิทธิภาพในการสกัดที่สูงมาก (%E > 97%) โดยสามารถสกัด Ce^{3+} ในสารละลายได้สูงสุดถึง 98.5% ทั้งนี้ สังเกตว่าผลการสกัดของ Si-IL batch 2 ปริมาณ 30 mg มีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้ Si-IL batch 1 ปริมาณ 10 mg หลายเท่า คือ 10.7 เท่าสำหรับ La^{3+} จนถึง 41.0 เท่าสำหรับ Ce^{3+}

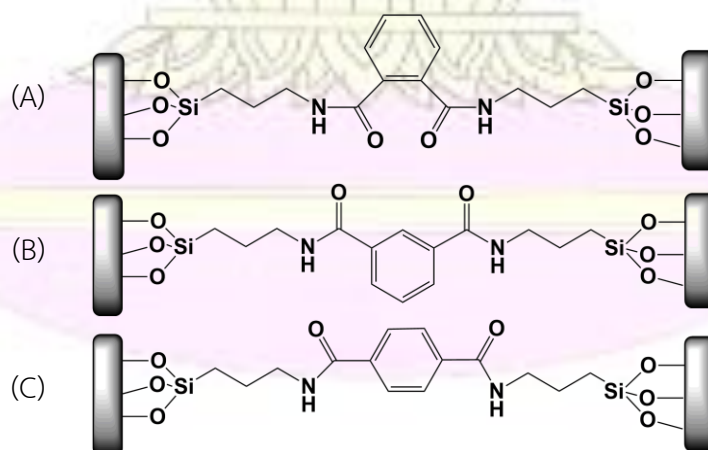
เนื่องจากในการทดลองใช้ปริมาณตัวดูดซับไม่มากนัก และไม่สามารถควบคุมน้ำหนักของตัวดูดซับที่ซิงมาในแต่ละหลอดให้มีค่าเท่ากันได้ทั้งหมด ความแตกต่างของน้ำหนักที่ซิงเพียงเล็กน้อยสามารถทำให้ผลการทดลองแตกต่างกันได้ จึงควรใช้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (K_d) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการสกัดด้วยวิถุภาคของแข็ง ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของไอออนแลนทาไนด์ในตัวดูดซับแต่ละชนิด

	distribution coefficient (K _d) (mL/g)		
	La	Ce	Nd
non-modified silica	0	29	57
Si-IL batch1	77	189	48
Si-IL batch2	33448	50907	27174
KIT-6-1,2-PA [25]	814	1575	2084
KIT-6-1,3-PA [25]	6561	18045	22756
KIT-6-1,4-PA [25]	7870	8059	8501

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (K_d) ซึ่งคำนวณเทียบกับน้ำหนักของตัวดูดซับที่ใช้ที่แสดงในตารางที่ 3.1 แสดงให้เห็นชัดว่าประสิทธิภาพในการสกัดของ Si-IL batch 1 และ batch 2 มีค่าแตกต่างกันมาก แสดงว่ามีความไม่สม่ำเสมอในการเปลี่ยนแอนไอออนของของเหลวไอออนิกจากคลอไรด์เป็นเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (เนื่องจากใช้ [spmim][Cl] ชุดเดียวกันในการเตรียม Si-IL)

แม้ประสิทธิภาพในการดูดซับของ Si-IL batch 1 จะไม่สูงนัก แต่สามารถดูดซับ Ce^{3+} ได้ดีกว่า non-modified silica ถึง 6.5 เท่า ในขณะที่ Si-IL batch 2 แสดงประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีมาก โดยเมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Fontaine และคณะซึ่งใช้ mesoporous silica ที่ต่อกับ phthaloyl diamide เป็นลิแกนด์ โดยเปลี่ยนตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชัน diamide เพื่อปรับขนาดของลิแกนด์ให้แตกต่างกันดังรูปที่ 3.11 [25] พบว่า KIT-6-1,3-PA ซึ่งเกิดจากการใช้ 1,3-phthaloyl diamide เป็นลิแกนด์มีค่า K_d ของการสกัดไอออน Ce^{3+} และ Nd^{3+} สูงสุด (มากกว่าการใช้ 1,2- และ 1,4-phthaloyl diamide) และ KIT-6-1,4-PA ที่ได้จากการใช้ 1,4-phthaloyl diamido เป็นลิแกนด์มีค่า K_d ของการสกัดไอออน La^{3+} สูงที่สุดในงานวิจัยของ Fontaine ดังแสดงค่าในตารางที่ 3.1 เห็นได้ชัดว่า Si-IL batch 2 ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพการดูดซับที่ดีมาก โดยดูดซับ La^{3+} ได้ดีกว่า KIT-6-1,2-PA ถึง 4.25 เท่า



รูปที่ 3.11 โครงสร้างโมเลกุลของ KIT-6-1,2-PA (A), KIT-6-1,3-PA (B), และ KIT-6-1,4-PA (C)

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก โดยการดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวซิลิกาด้วยหมู่ฟังก์ชันอิมิดาโซเลียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (Si-IL) และการเคลือบของเหลวไอออนิกบนพื้นผิวซิลิกา (SiO₂-sulfonic-IL) ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค ¹H-NMR และ FT-IR พบว่าวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันอิมิดาโซเลียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตได้สำเร็จคือการทำผ่าน [spmim][Cl] จากนั้นทำการแลกเปลี่ยนแอนไอออนให้เป็นเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต

การศึกษาประสิทธิภาพการสกัดของตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก (Si-IL) โดยวิธีการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งในระบบแบบทซ์ เปรียบเทียบกับการสกัดด้วยซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิว ผลการทดลองสกัดไอออนของธาตุโลหะหายากสามชนิดได้แก่ La³⁺, Nd³⁺ และ Ce³⁺ ที่ความเข้มข้น 20 ppm พบว่าตัวดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถสกัดไอออนของธาตุโลหะหายากได้มากกว่า 97% ในขณะที่ซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิวสามารถสกัดสูงสุดเพียง 7.3% เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการแยกไอออนออกจากสารละลายของตัวดูดซับได้โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (K_d) พบว่าตัวดูดซับที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิกมีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวมากกว่า 27,000 mL g⁻¹ และให้ค่าสูงสุด 50,907 mL g⁻¹ เมื่อนำไปสกัด La³⁺ เทียบกับตัวดูดซับซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปลงพื้นผิวซึ่งให้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวต่ำกว่า 100 mL g⁻¹ แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิกที่สังเคราะห์ขึ้นมีประสิทธิภาพในการสกัดไอออนของธาตุโลหะหายากที่สูงมาก และมีศักยภาพในการนำไปใช้สกัดไอออนแลนทาไนด์ในตัวอย่างจริง

4.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาเรื่องต่อไปนี้เพิ่มเติม

- 1) ศึกษาค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการสกัดด้วยตัวดูดซับซิลิกาที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยของเหลวไอออนิก (SiO₂-IL)
- 2) ศึกษาประสิทธิภาพของการชะไอออนโลหะหายากที่ถูกดูดซับไว้บนตัวดูดซับ
- 3) วิเคราะห์หาปริมาณของเหลวไอออนิกที่ดัดแปลงให้อยู่บนพื้นผิวตัวดูดซับซิลิกา
- 4) ศึกษาความสามารถในการใช้ตัวดูดซับของแข็งซ้ำ

เอกสารอ้างอิง

1. Van Gosen, B.S.; Verplanck, P.L.; Long, K.R.; Gambogi, Joseph; and Seal, R.R., II. The rare-earth elements—Vital to modern technologies and lifestyles: U.S. *Geological Survey Fact Sheet* **2014**, 2014–3078.
2. Voncken, J.H.L. The Rare Earth Elements an Introduction. **2006**, 41-125
3. Kanazawa Y., Kamitani M. Rare earth minerals and resources in the world. *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408, 1339-1343.
4. Sprecher, B.; Xiao, Y.; Walton, A.; Speight, J.; Harris, R.; Kleijn, R.; Visser, G.; Kramer, G. J. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 3951– 3958.
5. Arshi, P. S.; Vahidi, E.; Zhao, F. Behind the Scenes of Clean Energy: The Environmental Footprint of Rare Earth Products. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6, 3311– 3320.
6. K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T. van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert. Recycling of rare earths: a critical review. *J Clean Prod*, 2013, 51, 1-22.
7. Michael Martina, B. B. (2011, January 7). China to control rare earth extraction, pollution. Retrieved from reuters: <https://www.reuters.com/article/us-china-rareearths-idUSTRE7060S620110107?feedName=environmentNews&feedType=RSS>
8. King, H. M. (n.d.). *REE - Rare Earth Elements and their Uses*. Retrieved from geology.com: <https://geology.com/articles/rare-earth-elements/>
9. Massari, S.; Ruberti, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy.*, **2013**, 38, 36-43.
10. Charusiri, P.; Sutthirat, C.; Daorerk, V. Introduction to Rare – Earth Metal Resources in Thailand. Earthquake and Tectonic Geology Research Unit (EATGRU), Department of Geology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.
11. Kay, A. (2018, April 3). *Rare Earths Production: 8 Top Countries*. Retrieved from Investing News Network: <https://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/rare-earth-investing/rare-earth-producing-countries/>
12. Hidayah, N. N.; Abidin, S. Z. Hidayah, N. N.; Abidin, S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Miner. Eng.* **2018**, 121, 146-157.

13. Vahidi, E.; Zhao, F. Environmental life cycle assessment on the separation of rare earth oxides through solvent extraction. *J. Environ. Manage.* **2017**, *203*, 255– 263.
14. Hidayah, N. N.; Abidin, S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review. *Miner. Eng.* **2017**, *112*, 103– 113.
15. Plechkova NV, Seddon KR (2007) Ionic liquids: “designer” solvents for green chemistry. In: Tundo P, Perosa A, Zecchini F (eds) John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
16. Savvin, S. B. Analytical Use of Arsenazo III Determination of Thorium, Zirconium, Uranium and Rare Earth Elements. *Talanta*, **1961**, *8*, 673-685.
17. Nakashima,k.; Kubota, F.; Maruyama, T.; Goto, M. Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, *44*, 4368-4372.
18. Liu, Y.; Sun, X.; Luo, F.; Chen, J. The preparation of sol-gel materials doped with ionic liquids and trialkyl phosphine oxides for Yttrium(III) uptake. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, *604*, 107-113.
19. Liu, Y. H.; Zhu, L. L.; Sun, X. Q.; Chen, J.; Luo, F. Silica materials doped with bifunctional ionic liquid extractant for yttrium extraction *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 7308– 7313.
20. Zhu, L.; Zhang, C.; Liu, Y.; Wang, D.; Chen, J. Direct synthesis of ordered N-methylimidazolium functionalized mesoporous silica as highly efficient anion exchanger of Cr(VI). *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 1553-1559.
21. Swatloski, R. P.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Green Chem.*, **2003**, *5*, 361-363.
22. Yee, P.; Shah, J. K.; Maginn, E. J. State of Hydrophobic and Hydrophilic Ionic Liquids in Aqueous Solutions: Are the Ions Fully Dissociated? *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 12556-12566.
23. Fang, G.; J. Chen, Wang, J.; He, J.; Wang, S. N-Methylimidazolium ionic liquid-functionalized silica as a sorbent for selective solid-phase extraction of 12 sulfonylurea herbicides in environmental water and soil samples. *J. Chromatogr. A*, **2010**, *1217*, 1567-1574.

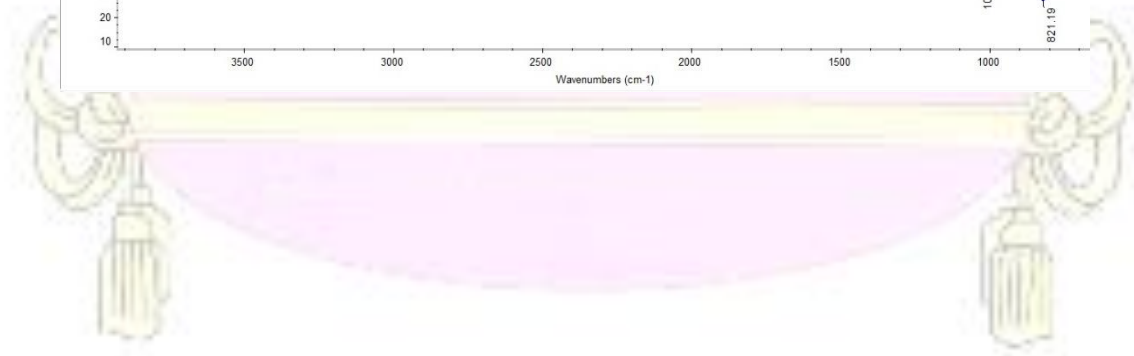
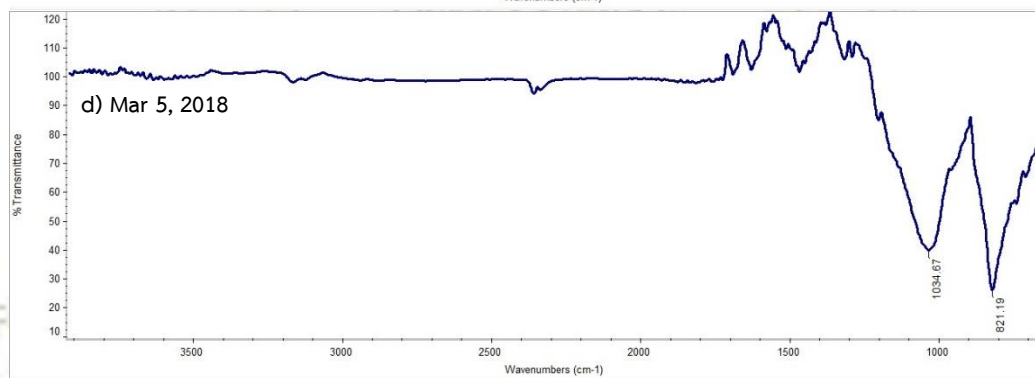
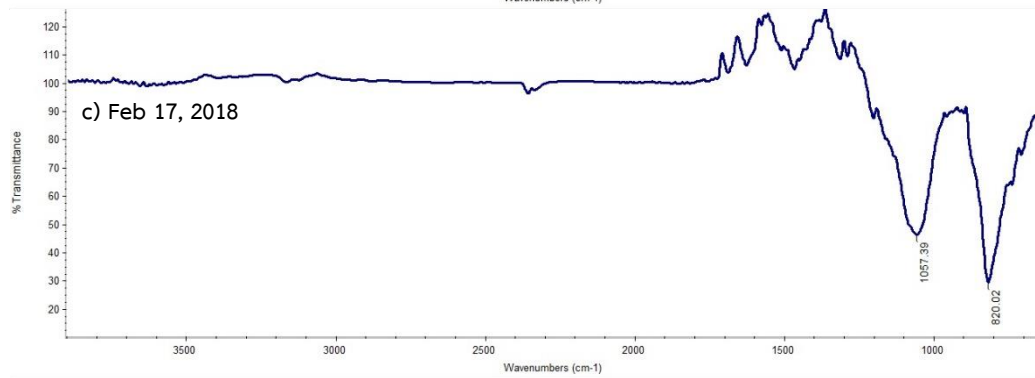
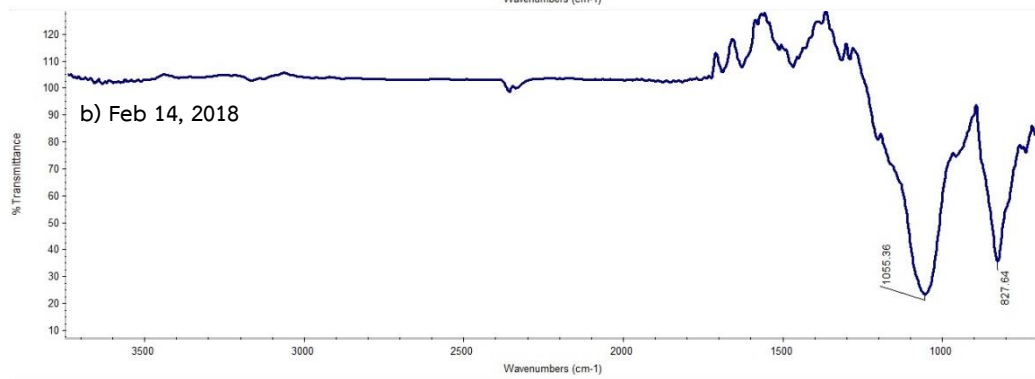
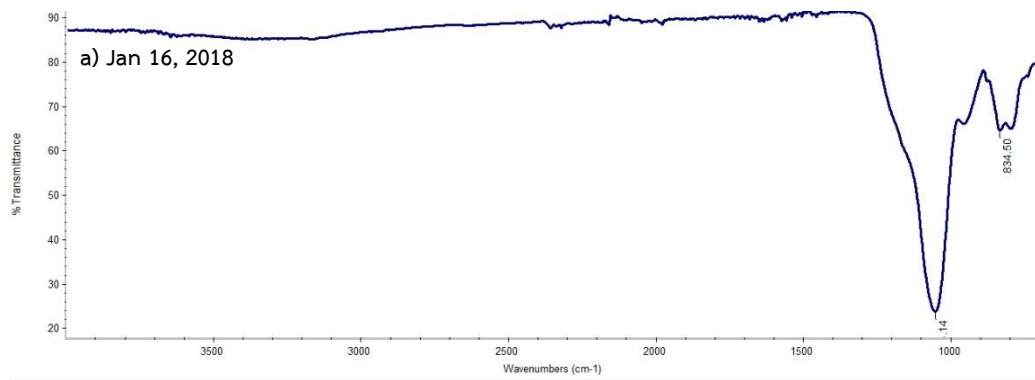
24. Sharmaa, P.; Gupta, M. Silica functionalized sulphonic acid coated with ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of 1,4-dihydropyridines under solvent-free conditions. *Green Chem.*, **2015**,17, 1100-1106.
25. Hu, Y.; Drouin, E.; Lariviere, D.; Kleitz, F.; Fontaine, F. G. Highly efficient and selective recovery of rare warth elements using mesoporous silica functionalized by preorganized chelating ligands. *Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 38584-38593.





ภาคผนวก

รูปที่ A-1 ตัวอย่าง IR-spectrum ของ Si-IL ที่สังเคราะห์ได้



ประวัติผู้วิจัย

นายวรพจน์ พักเพ็ชร เกิดเมื่อวันที่ 30 เดือนตุลาคม พ.ศ. 2537 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสตรีศรีวิทยาคุณ จังหวัดชลบุรี เมื่อปีการศึกษา 2555 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 100/257 ตำบลพลูตาหลวง อำเภอสัตหีบจังหวัดชลบุรี รหัสไปรษณีย์ 20180 อีเมล woraearth3010@gmail.com

