

ผลของคุณภูมิของสารละลายและชนิดของสารออกซิไดซ์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของซีเรียม



นางสาวเพ็ญโฉม พจนธำรี

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี


คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0425-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF SOLUTION TEMPERATURE AND TYPES OF OXIDIZING AGENTS
ON THE CHANGE IN OXIDATION STATE OF CERIUM



MISS PENCHOM PHOTJANATAREE

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-03-0425-7

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ผลของอุณหภูมิของสารละลายและชนิดของสารออกซิไดซ์ที่มีต่อการ
เปลี่ยนแปลงออกซิเดชันของซีเรียม
โดย นางสาวเพ็ญโฉม พจนธารี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ ดร.สิรินาฏ เลาหะโรจนพันธ์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิจิตรา จงวิศาล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(อาจารย์ ดร.สิรินาฏ เลาหะโรจนพันธ์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สีรุ้ง ปรีชานนท์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.วรัญญา เต็มไพสิฐพงษ์)

บทคัดย่อวิทยานิพนธ์

เพ็ญโฉม พจนานารี : ผลของอุณหภูมิของสารละลายและชนิดของสารออกซิไดซ์ที่มีต่อ
การเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของซีเรียม. (EFFECTS OF SOLUTION TEMPERATURE
AND TYPES OF OXIDIZING AGENTS ON THE CHANGE IN OXIDATION STATE
OF CERIUM) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช, อ.ที่ปรึกษาร่วม : อ.ดร.สิรินาฏ
เลาหะโรจนพันธ์, 66 หน้า. ISBN 974-03-0425-7

ในการเพิ่มเลขออกซิเดชันของซีเรียมจากประจุ +3 เป็น +4 จากการศึกษาพบว่า
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีเรียม เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ต่างทับทิม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
และออกซิเจน เป็นสารออกซิไดซ์ มีแนวโน้มที่จะถูกควบคุมโดยภาวะสมดุลเคมี ยกเว้นกรณี
ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ได้ที่ 70 องศาเซลเซียส เมื่อเรียงลำดับ
ความเร็วในการออกซิไดซ์จากมากไปน้อยเมื่ออุณหภูมิคงที่ ได้แก่ ต่างทับทิม ออกซิเจน
แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขที่ใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์
สามารถนำมาใช้ให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา...วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2544..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4171469621 : MAJOR Chemical Engineering

KEY WORD: OXIDATION / TETRAVALENT / OXIDIZING AGENT / CERIUM / RARE EARTHS

PENCHOM PHOTJANATAREE : EFFECTS OF SOLUTION TEMPERATURE AND TYPES OF OXIDIZING AGENTS ON THE CHANGE IN OXIDATION STATE OF CERIUM.

THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR, DEACHA CHATSIRIWECH, Ph.D.,

THESIS COADVISOR: SIRINART LAOHAROJANAPHAND, Ph.D., 66 pp. ISBN 974-03-0425-7

The oxidations of trivalent cerium to tetravalent one with KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 and O_2 tended to be limited by chemical equilibrium. The sequence of the oxidation rates were KMnO_4 , O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and H_2O_2 . Except, the oxidations could be completed of temperature of 70°C . Under the circumstances, air could be used to complete the oxidation as well.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical Engineering.....Student's.....

Field of study.....Chemical Engineering.....Advisor's.....

Academic year2001.....Co-advisor's.....

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญภาพ.....	ญ

บทที่

1. บทนำ.....	1
1.1 ที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	5
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	5
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	5
2. หลักการพื้นฐาน.....	6
2.1 ธาตุหายาก	6
2.2 ซีเรียม	7
2.2.1 แหล่งที่พบ.....	8
2.2.2 การเตรียม.....	10
2.2.3 การแยกซีเรียมโดยอาศัยพื้นฐานของการเปลี่ยนเลขออกซิเดชัน.....	10
2.2.4 สมบัติทางกายภาพ.....	11
2.2.5 สมบัติทางเคมี.....	12
2.2.6 การใช้ประโยชน์.....	13
2.3 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา	14
2.4 ผลของอุณหภูมิต่อสภาวะสมดุลของระบบ.....	14
2.5 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน.....	15

3. อุปกรณ์และขั้นตอนการทดลอง.....	16
3.1 การทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและชนิดของสารออกซิไดซ์ที่มีต่อ.....	16
การเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของซีเรียม	
3.2 การวิเคราะห์เพื่อวัดความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียในเตรทและซีเรียม.....	20
4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล.....	26
4.1 เมื่อสารออกซิไดซ์เป็นสารละลาย	26
4.2 เมื่อสารออกซิไดซ์เป็นแก๊ส	29
5. สรุปและข้อเสนอแนะ.....	32
5.1 สรุป.....	32
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	33
รายการอ้างอิง.....	34
ภาคผนวก	
ก. ตารางผลการทดลองเมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวออกซิไดซ์.....	36
ข. ตารางผลการทดลองเมื่อใช้ด่างทับทิมเป็นตัวออกซิไดซ์.....	41
ค. ตารางผลการทดลองเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์.....	46
ง. ตารางผลการทดลองเมื่อใช้ออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์.....	51
จ. ตารางผลการทดลองเมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์ที่อัตราการไหลต่างกัน.....	54
ฉ. ตารางผลการทดลองเมื่อใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิต่างกัน.....	56
ช. ข้อมูลการทดลอง.....	59
ซ. ข้อมูลศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก.....	62
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	66

ตารางที่	หน้า
1.1 ค่าร้อยละการสกัดและค่าร้อยละการแยกซีเรียมกลับ.....	3
2.1 องค์ประกอบของแร่แรเชิร์ทของประเทศไทย.....	7
2.2 การกระจายของอิเล็กตรอนในชั้นออบิตอล f ของอิออนที่มีต่อค่าออกซิเดชันต่างๆ.....	8
2.3 ปริมาณกลุ่มแลนทาไนด์และธาตุสามัญบางธาตุในเปลือกโลก.....	9
2.4 สมบัติทางกายภาพของซีเรียม.....	11
3.1 ค่าความต่างศักย์ของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์ต่างๆ.....	25
4.1 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีเรียม.....	28
4.2 ความร้อนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา.....	29
ก.1 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต เป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส.....	36
ก.2 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต เป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 48 องศาเซลเซียส.....	37
ก.3 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต เป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส.....	38
ก.4 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต เป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 63 องศาเซลเซียส.....	39
ก.5 การทดลองหา สัดส่วนของ Ce^{4+} / Ce^{3+} เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต เป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส.....	40
ข.1 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส.....	41
ข.2 การทดลองหา สัดส่วนของ Ce^{4+} / Ce^{3+} เมื่อใช้ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 48 องศาเซลเซียส.....	42
ข.3 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส.....	43
ข.4 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 63 องศาเซลเซียส.....	44
ข.5 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส.....	45

สารบัญตาราง (ต่อ)

ญ

ตารางที่	หน้า
ค.1 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส.....	46
ค.2 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 48 องศาเซลเซียส.....	47
ค.3 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส.....	48
ค.4 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 63 องศาเซลเซียส.....	49
ค.5 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส.....	50
ง.1 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิห้อง.....	51
ง.2 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส.....	52
จ.1 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที.....	53
จ.2 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อัตราการไหล 250 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที.....	54
ฉ.1 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส.....	55
ฉ.2 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส.....	56
ฉ.3 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส.....	57
ช.1 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน.....	59
ช.2 ค่าเอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน.....	60

ภาพประกอบ	หน้า
รูปที่ 1.1	กระบวนการแปรสภาพแรมโมนาไซต์.....4
รูปที่ 3.1	ตะกอนแร่อิทธิพลผสมในรูปของไฮดรอกไซด์.....17
รูปที่ 3.2	สารละลายแร่อิทธิพลในเตรท.....17
รูปที่ 3.3	ชุดอุปกรณ์สำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีเรียม.....21
รูปที่ 3.4	วิธีการเติมแก๊สและการทำให้เป็นฟอง.....21
รูปที่ 3.5	เครื่อง Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP 22
รูปที่ 3.6	สีของสารละลายก่อนการไตเตรท.....24
รูปที่ 3.7	สีของสารละลายเมื่อถึงจุดยุติ.....24
รูปที่ 4.1 ก.	ค่า $(Ce^{4+}-Ce^{4+,o})/Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิเมื่อใช้ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารออกซิไดซ์.....27
รูปที่ 4.1 ข.	ค่า $(Ce^{4+}-Ce^{4+,o})/Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิเมื่อใช้ ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์.....27
รูปที่ 4.1 ค.	ค่า $(Ce^{4+}-Ce^{4+,o})/Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิเมื่อใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์.....27
รูปที่ 4.2	เปรียบเทียบค่า $(Ce^{4+}-Ce^{4+,o})/Ce^{3+,o}$ กับชนิดของสารออกซิไดซ์ ที่ 70 องศาเซลเซียส.....29
รูปที่ 4.3 ก.	ค่า $(Ce^{4+}-Ce^{4+,o})/Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลาที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อนาที ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อใช้ออกซิเจนเป็นสารออกซิไดซ์.....30
รูปที่ 4.3 ข.	ค่า $(Ce^{4+}-Ce^{4+,o})/Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลาที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อนาที ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์.....30
รูปที่ 4.4	ผลเปรียบเทียบค่า $(Ce^{4+}-Ce^{4+,o})/Ce^{3+,o}$ กับเวลา เมื่อใช้ออกซิเจนและ อากาศ เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิต่างๆ.....30
รูปที่ 4.5	ค่า $(Ce^{4+}-Ce^{4+,o})/Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลา เทียบกับเวลา เมื่อใช้ออกซิเจน เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ณ อัตราการไหลต่างกัน.....31

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาของงานวิจัย

กลุ่มธาตุหายาก⁽¹⁾ (Rare Earths) หมายถึง ธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ (Lanthanide Series) จำนวน 15 ธาตุซึ่งมีหมายเลขอะตอมตั้งแต่ 57 (Lanthanum; La) จนถึง 71 (Lutetium; Lu) รวมทั้ง สแกนเดียม (Scandium; Sc) และ อิตเทรียม (Yttrium; Y) ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับธาตุอื่นๆ ในอนุกรม ธาตุหายากแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มคือ

1. ธาตุหายากกลุ่มเบา (Light Rare Earths) หรือกลุ่มของซีเรียม ที่มีหมายเลขอะตอมตั้งแต่ 57 – 63
2. ธาตุหายากกลุ่มหนัก (Heavy rare earths) หรือกลุ่มของอิตเทรียมซึ่งประกอบด้วยธาตุหายากที่เหลือรวมถึงสแกนเดียมและอิตเทรียมด้วย

ซีเรียม⁽²⁾ (Cerium; Ce) เป็นธาตุหายากกลุ่มเบา มีหมายเลขอะตอมเท่ากับ 58 ในประเทศไทยแหล่งที่พบซีเรียมได้จากแร่โมนาไซต์ (Monazite) และแร่ซีโนไทม์ (Xenotime) ซึ่งเป็นหางแร่จากการทำเหมืองแร่ดีบุกในจังหวัดทางภาคใต้ โดยที่องค์ประกอบของแร่โมนาไซต์ส่วนใหญ่เป็นธาตุหายากกลุ่มเบา (หมายเลขอะตอม 57-63) และจะพบปริมาณของซีเรียมเกือบครึ่งหนึ่งของธาตุหายากทั้งหมด ส่วนแร่ซีโนไทม์มีองค์ประกอบหลักเป็นธาตุหายากกลุ่มหนัก (หมายเลขอะตอม 64-71) ซึ่งมีซีเรียมและธาตุหายากกลุ่มเบาลดลงหลังจากแร่โมนาไซต์ได้ผ่านกรรมวิธีแปรสภาพจนได้ธาตุหายากซึ่งพร้อมจะถูกลัก การสกัดแยกธาตุแต่ละชนิดออกมาให้มีความบริสุทธิ์นั้น จำเป็นต้องสกัดแยกซีเรียมซึ่งมีปริมาณอยู่มากที่สุดออกมาก่อนนอกจากนี้ยังช่วยลดการกัดกร่อนของเครื่องสกัด

ซีเรียมสามารถนำมาใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเลนส์แว่นตา จอโทรทัศน์ และ จอคอมพิวเตอร์ นอกจากนี้ยังมีการใช้ซีเรียมเป็นองค์ประกอบหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์แอมโมเนีย และยังสามารถใช้ซีเรียมเป็นสารเติมเพื่อลดการสะดุดของเครื่องยนต์ (Anti-knock agent) เป็นต้น⁽³⁾

เนื่องจากธาตุหายากในกลุ่มเดียวกันซึ่งมักอยู่รวมกันในธรรมชาติมีโครงสร้างและคุณสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกันมาก ทำให้ยากต่อการแยกซีเรียมออกจากธาตุหายากอื่นๆ ในกลุ่ม วิธีการที่ใช้ในระยะแรกได้แก่ การตกตะกอนตามลำดับส่วน (Fractional Precipitation) และการตกผลึกตามลำดับส่วน (Fractional Crystallization) และจำเป็นต้องใช้ขั้นตอนการตกตะกอน

และการตกผลึกหลายขั้นตอนเพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์ของซีเรียมสูง ต่อมาพบว่าธาตุหายากที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 บางธาตุจะมีเลขออกซิเดชันเป็น +2 ได้เมื่อถูกรีดิวซ์ เช่น Sm^{2+} , Eu^{2+} และ Yb^{2+} หรือมีเลขออกซิเดชันเป็น +4 ได้เมื่อถูกออกซิไดซ์ เช่น Ce^{4+} , Pr^{4+} และ Tb^{4+} ดังนั้นการออกซิเดชันซีเรียมให้มีเลขออกซิเดชันเป็น +4 จะทำให้ซีเรียมมีคุณสมบัติแตกต่างธาตุหายากตัวอื่น และการแยกซีเรียมออกจากธาตุหายากจะทำได้ง่ายขึ้นโดยวิธีการต่างๆ เช่น การตกตะกอนในรูปเกลือซีริก (Basic Ceric Salts)^{(4),(5)} การตกผลึกของแอมโมเนียมเฮกซะไนเตรทซีเรท $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ^{(6),(7),(8)} การสกัดสารละลายซีริกไนเตรท $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_4)$ ด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributylphosphate; TBP)^{(9),(10),(11)} การสกัดสารละลายซีริกไนเตรท $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_4)$ ด้วยอีเทอร์ (Ether)⁽¹²⁾ และการสกัดสารละลายซีริกซัลเฟต $(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_4)$ ด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributylphosphate; TBP)⁽¹³⁾ เป็นต้น

การที่จะแยกซีเรียมออกมาจากกลุ่มธาตุหายากนั้น จะต้องผ่านกระบวนการแปรสภาพแรมโมนาไซด์ก่อน เพื่อแยกเอาสารกัมมันตภาพรังสีซึ่งได้แก่ ทอเรียม (Thorium; Th) และ ยูเรเนียม (Uranium; U) เป็นต้นออกมาก่อน ซึ่งกระบวนการแปรสภาพแรมโมนาไซด์ของศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายากแสดงในรูปที่ 1.1⁽²⁾ วิธีการที่ใช้ในการแยกซีเรียมออกจากกลุ่มธาตุหายากของศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายากนั้น จะใช้วิธีการสกัดแยกด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributylphosphate; TBP) จากข้อมูลของศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก⁽¹⁴⁾ พบว่าเมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributylphosphate; TBP) เป็นตัวสกัดจะสามารถสกัดแยกซีเรียมออกจากธาตุหายากและสามารถแยกซีเรียมออกมาได้ 65.64 เปอร์เซ็นต์ และสามารถสกัดแยกธาตุหายากตัวอื่นและแยกออกมาได้เท่ากับ 37.63 เปอร์เซ็นต์ โดยที่ในสารละลายที่ทำการป้อนจะมีซีเรียมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 และ +4 ดังนั้นเมื่อเทียบปริมาณของ Ce^{4+} ที่มีอยู่เริ่มต้นต่อปริมาณซีเรียมทั้งหมดซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 55 ถึง 65 เปอร์เซ็นต์ จึงสามารถสรุปได้ว่าไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributylphosphate; TBP) สามารถสกัดซีเรียมที่มีเลขออกซิเดชัน เป็น +4 ได้ดี เนื่องจากมีคุณสมบัติ แตกต่างจากกลุ่มธาตุหายากอื่น ๆ ซึ่งมีเลขออกซิเดชันเป็น +3 และ Ce^{4+} ที่อยู่ในชั้นของ ไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributylphosphate; TBP) นั้น เกิดจากการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน ในระหว่างขั้นตอนการ แปรสภาพแรมโมนาไซด์

จากข้อมูลเกี่ยวกับการสกัดแยก Ce^{4+} ออกจากธาตุหายาก⁽¹⁵⁾ ได้มีการศึกษาการสกัดแยกซีเรียมได้โดยใช้ตัวสกัดชนิดต่างๆ ได้แก่ อีเทอร์ (Ether) แอลกอฮอล์ (Alcohol) คีโตน (Ketone) เวอร์ซาทริก แอซิก (Versatic acid) และไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributylphosphate; TBP) เป็นต้น พบว่าเมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributylphosphate; TBP) เป็นตัวสกัดจะให้ข้อได้เปรียบเมื่อทดลองในระดับใหญ่ (Large-Scale Operation) และจากงานวิจัยที่ผ่านมา⁽¹⁴⁾

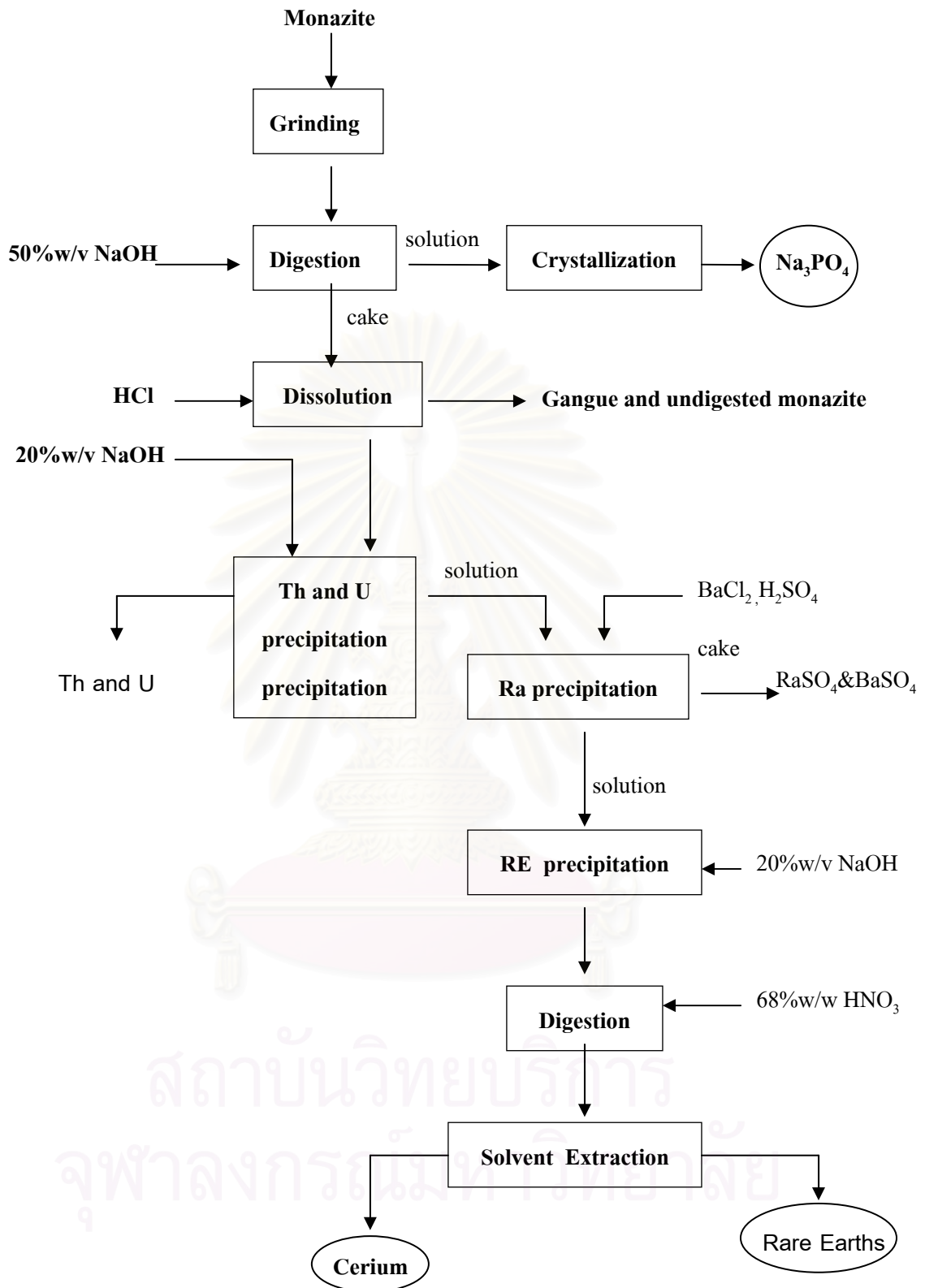
ได้มีการทดลองสกัดแยกซีเรียม โดยใช้ตัวสกัด 2 ชนิด ได้แก่ เวอร์ซาตริก แอซิก (Versatic acid) และไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributylphosphate;TBP) ผลการวิจัยพบว่าตัวสกัดที่ให้ประสิทธิภาพในการสกัดแยก Ce^{4+} ได้ผลดีที่สุดคือ (Tributylphosphate; TBP) ค่าร้อยละการสกัดและค่าร้อยละการแยกซีเรียมกลับแสดงดังตารางที่ 1.1⁽¹⁴⁾ ดังนั้นการทำให้ซีเรียมมีเลขออกซิเดชันเป็น +4 ให้มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ จะช่วยให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการแยกซีเรียมออกจากธาตุหายากตัวอื่น ๆ ได้สูงขึ้น

ตารางที่ 1.1 แสดงแสดงค่าร้อยละการสกัดและค่าร้อยละการแยกซีเรียมกลับ⁽¹⁴⁾

ตัวสกัด	ค่าร้อยละการสกัด	ค่าร้อยละการแยกซีเรียมกลับ
เวอร์ซาตริก แอซิก	19.49	17.73
ไตรบิวทิลฟอสเฟต	73.78	65.64

งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อการเพิ่มค่าออกซิเดชันของซีเรียม เพื่อพัฒนาระบบการสกัดแยกซีเรียมออกจากธาตุหายากในโรงงานแปรรูปแร่โมนาไซต์ให้มีประสิทธิภาพสูงยิ่งขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.1 กระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ของศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก⁽²⁾

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลายและชนิดของสารออกซิไดซ์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของซีเรียม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของซีเรียม ได้แก่

1. อุณหภูมิในช่วง 30 องศาเซลเซียส ถึง 70 องศาเซลเซียส
2. สารออกซิไดซ์ เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ด่างทับทิม (KMnO_4) ออกซิเจน (O_2) และอากาศ

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาทฤษฎีและเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของซีเรียม โดยการใช้สารออกซิไดซ์ และอุณหภูมิของสารละลาย
2. เตรียมการทดลองและดำเนินการทดลอง
3. รวบรวมผลการทดลองเพื่อศึกษาผลของการเติมสารออกซิไดซ์และอุณหภูมิของสารละลายที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของซีเรียม
4. วิเคราะห์ผลการทดลอง
5. สรุปผลการทดลองพร้อมทั้งพัฒนาผลการทดลองที่ได้เพื่อไปประยุกต์ใช้งานจริงในอนาคต

บทที่ 2 หลักการพื้นฐาน

2.1 ธาตุหายาก (Rare Earths)⁽¹⁾

ธาตุหายากเป็นกลุ่มธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ (Lanthanide series) ที่มีหมายเลขอะตอม 57-71 ได้แก่ แลนทานัม (Lanthanum;La) ซีเรียม (Cerium;Ce) พร้าซีโอดีเมียม (Praseodymium;Pr) นีโอดีเมียม (Neodymium;Nd) โพรมิเทียม (Promethium;Pr) ซาแมเรียม (Samarium;Sm) ยูโรเปียม (Europium;Eu) แกโดลิเนียม (Gadolinium;Gd) เทอร์เบียม (Terbium;Tb) ดิสโพรเซียม (Dysprosium;Dy) โฮล์เมียม (Holmium;Ho) เออร์เบียม (Erbium;Er) ทูเลียม (Thulium;Tm) อิทเทอร์เบียม (Ytterbium;Yb) และลูทีเซียม (Lutetium;Lu) โดยทั่วไปแบ่งธาตุหายากออกเป็น 2 กลุ่มย่อยคือ ธาตุหายากกลุ่มเบาหรือกลุ่มซีเรียมมีหมายเลขอะตอม 57-63 รวมทอเรียม (Thorium; Th) หมายเลขอะตอม 90 ด้วย และธาตุหายากกลุ่มหนักหรือกลุ่มอิตเทรียม มีหมายเลขอะตอม 64-71 รวมอิตเทรียม (Yttrium;Y) และสแกนเดียม (Scandium;Sc) หมายเลขอะตอม 39 และ 21 ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับธาตุหายากจึงถูกนับรวมไว้ในกลุ่มธาตุหายากด้วย

แหล่งของธาตุหายากที่สำคัญของโลกมี 3 ชนิด คือ แร่บัตเนสไซต์ (Bastnesite) แร่โมนาไซต์ (Monazite) และ แร่ซีโนไทม์ (Xenotime)⁽¹⁶⁾ สำหรับประเทศไทยพบกลุ่มธาตุหายากในแร่โมนาไซต์และแร่ซีโนไทม์ซึ่งเป็นหางแร่จากการทำเหมืองดีบุกในจังหวัดทางภาคใต้ โดยองค์ประกอบแร่โมนาไซต์ส่วนใหญ่เป็นธาตุหายากกลุ่มเบาและอยู่ในรูปของสารประกอบฟอสเฟต ส่วนแร่ซีโนไทม์มีธาตุหายากอยู่ในรูปสารประกอบฟอสเฟตเช่นเดียวกับแร่โมนาไซต์ แต่จะมีธาตุหายากกลุ่มหนักเป็นองค์ประกอบส่วนหลัก องค์ประกอบของแร่หายากต่าง ๆ ที่มีอยู่ในแร่โมนาไซต์และแร่ซีโนไทม์ของประเทศไทยแสดงในตารางที่ 2.1⁽¹⁶⁾ นอกจากกลุ่มธาตุหายากแล้วยังมีธาตุทอเรียมและยูเรเนียมเป็นองค์ประกอบย่อยอยู่ในแร่โมนาไซต์ด้วย แร่โมนาไซต์ได้นำมาแปรสภาพเพื่อให้ได้ธาตุหายากแต่ละชนิดที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งธาตุเหล่านี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมายด้านในทางอุตสาหกรรมต่าง ๆ และมีแนวโน้มความต้องการใช้เพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะด้านการพัฒนาเทคโนโลยี เช่น ผลิตแม่เหล็กกำลังสูง สารเร่งปฏิกิริยาในการกลั่นสารกึ่งตัวนำ เป็นต้น⁽¹⁷⁾

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของธาตุหายากในแร่โมนาไซต์และซีโนไทม์ของประเทศไทย⁽¹⁶⁾

ธาตุหายาก	แร่โมนาไซต์ (%)	แร่ซีโนไทม์ (%)
ThO ₂	4.5-10.6	0.47
UO ₂	0.24-0.79	0.31
Y ₂ O ₃	-	37.82
La ₂ O ₃	7-15	0.20
CeO ₂	19-23	0.96
Nd ₂ O ₃	6-11	0.43
Pr ₆ O ₁₁	1.6-3.4	-
Sm ₂ O ₃	0.7-1.6	0.46
Eu ₂ O ₃	-	0.01
Gd ₂ O ₃	1.0-1.4	6.54
Tb ₄ O ₇	n.d.	0.45
Dy ₂ O ₃	0.4-1.9	3.63
Er ₂ O ₃	-	2.93
Yb ₂ O ₃	-	3.02

กลุ่มธาตุหายากมีสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกันมาก เนื่องจากการจัดเรียงของอิเล็กตรอนในอะตอม (Electronic Structure) คล้ายคลึงกัน คือ อิเล็กตรอนวงนอกสุดของอะตอมมีการจัดรูปแบบ 5d¹ 6s² (ยกเว้น อิตเทรียม เป็น 4d¹ 5s²) จึงเรียกธาตุในกลุ่มนี้อีกชื่อหนึ่งว่า ธาตุทรานซิชันชั้นใน (Inner Transition Element) โดยปกติแล้วธาตุหายากจะมีเลขออกซิเดชันหรือ เลขเวเลนซ์ (Valence Number) เท่ากับ +3 (Ln³⁺) แต่บางธาตุมีแนวโน้มที่จะจัดรูปเลขออกซิเดชันเป็น +2 เช่น Sm²⁺, Eu²⁺ และ Yb²⁺ หรือมีเลขออกซิเดชันเป็น +4 เช่น Ce⁴⁺, Pr⁴⁺ และ Tb⁴⁺ โดยที่ Pr⁴⁺ และ Tb⁴⁺ จะไม่เสถียรเมื่ออยู่ในรูปสารละลาย ดังนั้นจึงมีเฉพาะซีเรียมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +4 ในสารละลาย จึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันในการแยกธาตุเหล่านี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งซีเรียมและยูโรเปียมออกจากธาตุหายากผสมตัวอื่นได้ การจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัล f ของไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่าง ๆ ของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์แสดงในตาราง ที่ 2.2⁽¹⁾

2.2 ซีเรียม⁽³⁾

ซีเรียมเป็น 1 ใน 15 ของธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์หรือกลุ่มธาตุหายาก ซีเรียมเป็นธาตุที่มีปริมาณมากที่สุดและมีมากเป็นอันดับที่ 28 ของบรรดาธาตุทั้งหมดที่พบในธรรมชาติ

ตารางที่ 2.2 การกระจายของอิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัล f ของไอออนที่มีค่าออกซิเดชันต่าง ๆ⁽¹⁾

Element	Oxidation State		
	+2	+3	+4
La		$4f^0$	
Ce		$4f^1$	$4f^0$
Pr		$4f^2$	$4f^1$
Nd		$4f^3$	
Pm		$4f^4$	
Sm	$4f^6$	$4f^5$	
Eu	$4f^7$	$4f^6$	
Gd		$4f^7$	
Tb		$4f^8$	$4f^7$
Dy		$4f^9$	
Ho		$4f^{10}$	
Er		$4f^{11}$	
Tm		$4f^{12}$	
Yb	$4f^{14}$	$4f^{13}$	
Lu		$4f^{14}$	

มีเลขอะตอม 58 มีการจัดอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2$ และโดยที่ระดับพลังงาน 4f ใกล้เคียงกับ 6s และ 5d ที่เริ่มจึงมีเลขออกซิเดชันได้ 2 ค่า คือ +4 จากการใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้ง 4 ($6s^2 4f^1 5d^1$) หรือไม่มีอิเล็กตรอนเหลือในออร์บิทัล 4f และมีเลขออกซิเดชัน+3 จากการใช้เพียง 3 เวเลนซ์อิเล็กตรอน ($6s^2 5d^1$) ประมาณการว่า ในเปลือกโลกจะประกอบด้วยธาตุซีเรียม 46.1 กรัม/ตัน ดังปริมาณกลุ่มธาตุหายากและธาตุ สัมบูรณ์บางธาตุที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.3⁽¹⁾

2.2.1 แหล่งที่พบ⁽³⁾

แร่ที่มีซีเรียมเป็นองค์ประกอบที่สำคัญได้แก่ แร่อัลลาไนต์ (Allanite) แร่บัสเนสไตต์ (Bastnasite) แร่ซีไรต์ (Cerite) และ แร่โมนาไซต์ (Monazite) แร่อัลลาไนต์

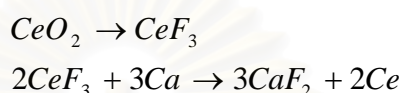
ตารางที่ 2.3 ปริมาณกลุ่มธาตุหายากและธาตุสามัญบางธาตุในเปลือกโลก⁽¹⁾

กลุ่มธาตุหายาก	เลขอะตอม	กรัม/ตัน ของหิน	ธาตุอื่น ๆ	เลขอะตอม	กรัม/ตัน ของหิน
Sc	21	5	Be	4	6
Y	39	28.1	B	5	<3
La	57	18.3	N	7	46.3
Ce	58	46.1	Co	27	23
Pr	59	5.53	Cu	29	70
Nd	60	23.9	Ga	31	15
Pm	61	7.01	Ge	32	7
Sm	62	6.47	As	33	5
Eu	63	1.06	Br	35	1.62
Gd	64	6.36	Mo	42	2.5-15
Tb	65	0.91	Ag	47	0.1
Dy	66	4.47	Cd	48	0.15
Ho	67	1.15	Sn	50	40
Er	68	2.47	Sb	51	1
Tm	69	0.2	I	53	0.1
Yb	70	2.66	Pb	82	16
Lu	71	0.75	Bi	83	0.2

(Allanite) เป็นแร่ที่มีธาตุหายากอยู่ในรูปของสารประกอบซิลิเกต (Silicate) อะลูมิเนียม (Al) แคลเซียม (Ca) และเหล็ก (Fe) มีมากในภาคตะวันตกของประเทศสหรัฐอเมริกา ประเทศเยอรมัน ประเทศกรีนแลนด์ ประเทศรัสเซีย และกลุ่มประเทศสแกนดิเนเวีย แร่บัสเนสไซด์ (Bastnazite) เป็นแร่ที่มีธาตุหายากปนอยู่ในรูปสารประกอบฟลูออโรคาร์บอเนต (fluorocarbonate) และเป็นแหล่งซีเรียมและธาตุหายากที่มีความสำคัญเป็นอันดับสองมีมากในภาคใต้ของรัฐแคลิฟอร์เนีย ประเทศสหรัฐอเมริกา ส่วนแร่โมนาไซต์จะมีธาตุหายากอยู่ในรูปสารประกอบฟอสเฟต(Phosphate) โดยมีซีเรียมเป็นองค์ประกอบหลักและเป็นแหล่งของซีเรียมที่สำคัญที่สุดมักพบกระจายทั่วไป เช่น ในรัฐไอดาโฮ รัฐฟลอริดา และรัฐมอนทานา ในประเทศสหรัฐอเมริกา ประเทศอินเดีย ประเทศบราซิล ประเทศแอฟริกาใต้ และประเทศไทย

2.2.2 การเตรียมโลหะซีเรียม⁽³⁾

ซีเรียมเตรียมได้จากแร่อัลลาไนต์ แร่บัสเนไซต์ แร่ซีไรต์ และ แร่โมนาไซต์ โดยนำแร่เหล่านี้ไปแยกซีเรียม (โดยกระบวนการทางกายภาพและทางเคมีหลายขั้น) ออกจากธาตุแลนทาไนด์อื่น ๆ จนได้โลหะซีเรียมในรูปออกไซด์ (CeO_2) นำซีเรียมไดออกไซด์ไปเปลี่ยนเป็นสารประกอบเฮไลด์ (Halide) แล้วนำไปรีดิวซ์ด้วยแคลเซียม (Ca) ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนจนได้โลหะซีเรียมดังนี้



2.2.3 การแยกซีเรียมโดยการเปลี่ยนเลขออกซิเดชัน⁽¹⁾

ในการแยกธาตุหายากต่าง ๆ ออกจากกันจะต้องแยกซีเรียมซึ่งมีสัดส่วนมากที่สุด ออกมาก่อน เพื่อลดการก่อกวนต่อเครื่องสกัด⁽²⁾ ซึ่งในทางปฏิบัติทุกวิธีสำหรับการแยกซีเรียม ออกจากธาตุหายากจะอยู่บนพื้นฐานของการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของซีเรียมให้เป็น +4 เนื่องจากซีเรียมมีคุณสมบัติเป็นสารออกซิไดซ์ได้ด้วยเมื่ออยู่ในบรรยากาศของออกซิเจน ซึ่งซีเรียมสามารถเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก Ce^{+3} เป็น Ce^{+4} ที่เสถียรได้เมื่อถูกเร่งด้วยสภาพความเป็นกรด-ด่างของตัวกลาง หรือเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ

วิธีการเพิ่มเลขเลขออกซิเดชันของซีเรียมสามารถทำได้หลายแบบเช่น

ก. การทำซีเรียมในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ ได้แก่ การปล่อยทิ้งไว้ในบรรยากาศการเติมคลอรีนหรือเปอร์ออกไซด์ลงไป หรือการอบแห้งภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน (O_2 oxidation)

ข. การเปลี่ยนซีเรียมในตัวกลางที่เป็นกรด ได้แก่ การเติมสารเคมี (Chemical oxidation) เช่นเปอร์ซัลเฟต ไฮโปโซน หรือการออกซิเดชันด้วยไฟฟ้า (Electrolytic oxidation)

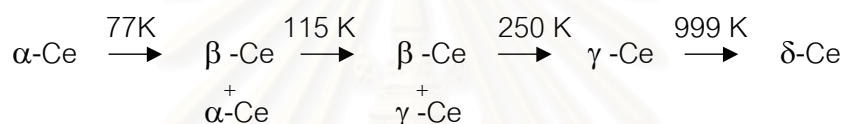
ซีเรียมสามารถถูกแยกออกจากธาตุหายากอื่นๆ ได้หลายวิธี ได้แก่ การตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) การตกผลึก (Crystallization) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction)

2.2.4 สมบัติทางกายภาพ⁽³⁾

ซีเรียมมีโครงสร้างผลึก (allotropic form) 4 แบบ คือ

1. γ -Ce เป็นผลึกแบบ face-centered cubic (fcc) ลูกบาศก์มีความยาวด้านเท่ากับ 5.16 อังสตรอม (\AA)
2. β -Ce เป็นผลึกแบบ hexagonal closest-packed structure (hcp)
3. α -Ce เป็นผลึกแบบ face-centered cubic (fcc) แต่ขนาดของลูกบาศก์จะเล็กลงคือ มีความยาวด้านเพียง ~ 4.85 อังสตรอม (\AA)
4. δ -Ce นี้เป็นผลึกแบบ body-centered cubic (bcc)

โครงสร้างผลึกของซีเรียมสามารถเปลี่ยนตามอุณหภูมิได้ดังนี้



สมบัติทางกายภาพของซีเรียมในรูป γ -Ce แสดงได้ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของซีเรียม (รูป γ)⁽³⁾

ปริมาตรของอะตอม	20.69	ลบ.ซม.ต่อโมล
จุดหลอมเหลว	798	องศาเซลเซียส
จุดเดือด	3257	องศาเซลเซียส
ความหนาแน่น	6.773	กรัมต่อลบ.ซม.
โครงสร้างผลึก	face-centered cubic	
ความร้อนของการหลอมเหลว	1.238	กิโลแคลอรีต่อโมล
ความร้อนของการระเหิดที่ 25 องศาเซลเซียส	111.6	กิโลแคลอรีต่อโมล
ความจุความร้อน, Cp	6.44	แคลอรีต่อโมลต่อองศาเซลเซียส
ค่าสัมประสิทธิ์การนำความร้อน, k	0.026	แคลอรีต่อวินาทีต่อตร.ซม.ต่อองศาเซลเซียส
ความต้านทานไฟฟ้า	75.3	เมกกะโอห์มต่อซม.
Magnetic susceptibility	2430 x 10 ⁻⁶	emu/mol
ความแข็ง, Vickers	24	ก.ก.ต่อตร.มม
พลังงานไอออนไนเซชัน	ลำดับ	อิเล็กตรอนโวลต์/อะตอม
	1	5.65
	2	10.85
	3	19.5
	4	36.7

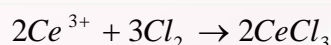
2.2.5 สมบัติทางเคมี⁽³⁾

ซีเรียมเป็นแลนทาไนด์ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยารองจากยูเรเนียม สมบัติทางเคมีที่สำคัญพอสรุปได้ดังนี้

1. โลหะซีเรียมรวมกับออกซิเจนได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอากาศที่ชื้น ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาเกิดในอัตราที่ควบคุมได้ ได้ไดซีเรียมไตรออกไซด์ (Ce_2O_3) ก่อน ซึ่งจะรวมตัวกับน้ำเกิดซีเรียมไตรไฮดรอกไซด์ ($Ce(OH)_3$) หรือ ไดซีเรียมไตรออกไซด์ไตรไฮเดรต ($Ce_2O_3 \cdot 3H_2O$) ทำให้ความสามารถ ในการป้องกันโลหะซีเรียมที่อยู่ด้านในของไดซีเรียมไตรออกไซด์ (Ce_2O_3) หมดสภาพไป ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็วมากจนบางครั้งอาจติดไฟได้ ไดซีเรียมไตรออกไซด์ (Ce_2O_3) ที่เคลือบที่ ผิวจะออกซีไดซ์ต่อไปเป็นซีเรียมเตตระออกไซด์ (CeO_2) ทำให้ไดซีเรียมไตรออกไซด์ (Ce_2O_3) ที่เคลือบที่ผิวลอกออกเช่นกัน

2. ซีเรียมละลายได้ดีในกรดอนินทรีย์ทั่วไปทั้งที่เข้มข้นและเจือจาง และละลายในสารละลายเบสทั่วไป แต่กรดผสมของกรดไนตริกเข้มข้นและกรดไฮโดรฟลูออริก 48 เปอร์เซ็นต์ ในอัตราส่วน 1 : 1 ไม่ทำปฏิกิริยาหรือไม่กัดกร่อนซีเรียม สารละลายโซเดียมไนไตรต์ ($NaNO_2$) สามารถลดการผุกร่อนของซีเรียมได้ที่อุณหภูมิห้อง

3. ที่อุณหภูมิห้องซีเรียมทำปฏิกิริยาอย่างช้า ๆ กับแก๊สเฮโลเจน (Halogen gas) เกิดไตรเฮไลด์ เช่น



การเกิดปฏิกิริยากับเฮโลเจนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส

4. จากตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของ Ce (รูป γ)⁽³⁾ ที่อุณหภูมิสูงซีเรียมทำปฏิกิริยากับกำมะถัน (S) คาร์บอน (C) ไนโตรเจน (N_2) โบรอน (B) และไฮโดรเจน (H_2) เกิดสารประกอบกึ่งโลหะ (metalloid) ซึ่งปริมาณมวลสารสัมพันธ์ของสารประกอบ ที่ได้ขึ้นกับอุณหภูมิและปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้

2.2.6 การใช้ประโยชน์⁽³⁾

ซีเรียมสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายอุตสาหกรรมเช่น

1. อุตสาหกรรมเคมี-ตัวเร่งปฏิกิริยา

- ใช้ซีเรียมเป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการสังเคราะห์แอมโมเนีย เพื่อลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาจาก 450 ถึง 550 องศาเซลเซียส เป็น 400 ถึง 470 องศาเซลเซียส

- ใช้ซีเรียมเป็นส่วนผสมของตัวเร่งปฏิกิริยากำจัดของเสียจากการเผาไหม้ของน้ำมันเครื่องยนต์ (Catalytic converter) ซึ่งตามปกติจะต้องใช้สารถึง 3 ชนิดคือ แพลททินัม (Pt) โรเดียม (Rh) และแพลเลเดียม (Pd) ผสมกันและมีราคาแพง โดยเฉพาะอย่างยิ่งแพลททินัม ซึ่งการใช้ซีเรียมมาผสมจะช่วยให้ใช้แพลททินัมเพียงธาตุเดียวได้ ซึ่งมีราคาถูกกว่าเป็นผลให้ค่าใช้จ่ายลดลงร้อยละ 30 ถึง 50

- ใช้ซีเรียมเป็นสารเติมเพื่อลดการสะดุดของเครื่องยนต์ (Anti-knock agent) แทนตะกั่วได้ดี และช่วยลดมลพิษ

2. อุตสาหกรรมแก้วและเซรามิก

- ใช้ซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ผสมในเลนส์ให้มีสีเข้มเมื่อถูกแสงแดดและใสเมื่ออยู่ในร่ม (Phototropic lens)

- ใช้ซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) และไดนีโอเดียมไตรออกไซด์ (Nd_2O_3) ผสมในแก้วที่ดูดแสงในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเลต เพื่อทำภาชนะบรรจุเบียร์ อาหาร และยาที่ไวต่อแสงในช่วงคลื่นนี้

- ใช้ซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ผสมในแก้วสำหรับผลิตจอโทรทัศน์สี เพื่อป้องกันมิให้จอภาพเปลี่ยนสี

- ใช้ผงซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ในการขัดเลนส์โดยไม่ทำให้เกิดรอยขีดข่วน

3. อุตสาหกรรมสี

ผลิตภัณฑ์เซรามิก สีทาอาคาร และสีเคลือบ ที่มีสีแดงที่ผลิตจากซีเรียม (Cerium Sulfide, Ce_2S_3) สามารถทดแทนแม่สีสีแดงที่ใช้ในปัจจุบันซึ่งผลิตจากโลหะหนัก 2 ชนิดคือ แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) ได้มากกว่าปีละ 2 พันตัน

2.3 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา⁽¹⁷⁾

จากทฤษฎีการชน (Collision theory) และทฤษฎีจลน์ของแก๊ส (Gas kinetic) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเคมีเพิ่มสูงขึ้น แต่กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ดังนั้นค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ตามสมการความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.3-1)$$

- เมื่อ k คือค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (specific rate constant)
 A คือค่าคงที่ของการรวมตัว
 E_a คือพลังงานกระตุ้น (Arrhenius activation energy)
 R คือค่าคงที่ของแก๊ส (molar gas constant)
 T คืออุณหภูมิสมบูรณ์

2.4 ผลของอุณหภูมิต่อสมดุลเคมีของระบบ⁽¹⁷⁾

เมื่อระบบเข้าสู่ภาวะสมดุลเคมีนั้น ตามหลักของ เลอ ชาเตอริเยร์ (Le Chatelier 's principle) สำหรับปฏิกิริยาดูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิของระบบ ที่อยู่ในภาวะสมดุลเคมีเพิ่มขึ้น ระบบจะปรับตัวเพื่อลดอุณหภูมิโดยใช้ความร้อนไปเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพิ่มขึ้น ค่าคงที่สมดุลเคมีจะเพิ่มขึ้นซึ่งจะให้ผลในทางกลับกันสำหรับปฏิกิริยาคายความร้อน โดยค่าคงที่สมดุลเคมีจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และจากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่สมดุลเคมีระบบจะปรับตัวเข้าสู่ภาวะสมดุลเคมีใหม่เมื่ออุณหภูมิของระบบที่เปลี่ยนไป ผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่สมดุลเคมี คือ จากสมการของแวนท์ ฮอฟ (Van' t Hoff equation)⁽¹⁸⁾

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (2.4-1)$$

ถ้า ΔH_r เป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปในช่วงแคบๆ จัดสมการ (2.4-1) ได้ใหม่เป็น

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.4-2)$$

เมื่อ K_1 = ค่าคงที่ของอัตราการศึกษาไปข้างหน้า

K_2 = ค่าคงที่ของอัตราการศึกษาย้อนกลับ

2.5 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน⁽¹⁷⁾

จากความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (Gibbs free energy) และค่าคงที่สมดุลแสดงได้ดังนี้

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (2.5-1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT^\circ \ln K^\circ \quad (2.5-2)$$

เมื่อ ΔG เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระใดๆ (Gibbs free energy)

ΔG° เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (Gibbs free energy) ที่สภาวะมาตรฐาน

25 องศาเซลเซียส

R คือค่าคงที่ของแก๊ส (molar gas constant)

T คืออุณหภูมิสมบูรณ์

K คือค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant)

K° คือค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) ที่อุณหภูมิมาตรฐาน T°

กรณีปฏิกิริยารีดอกซ์ อาจใช้ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานสำหรับสมการ ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยากับอุณหภูมิ และความเข้มข้น ณ สมดุลเคมี

$$\Delta G = -nF\Delta\varepsilon \quad (2.5-3)$$

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta\varepsilon^\circ \quad (2.5-4)$$

บทที่ 3

อุปกรณ์และขั้นตอนการทดลอง

3.1 การทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและชนิดของสารออกซิไดซ์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของออกซิเดชันของซีเรียม

3.1.1 อุปกรณ์การทดลอง

- เทอร์โมมิเตอร์ สเกล 0 ถึง 100 องศาเซลเซียส
- บีกเกอร์ ยี่ห้อ Pyrex ขนาด 2000 ml
- อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ (water bath)
- เตาไฟฟ้า (Hot Plate) ยี่ห้อ Thermolyne รุ่น Cimarec3

3.1.2 สารเคมี

- กรดไนตริก (Nitric acid ,HNO₃ , AR grade 68%) ยี่ห้อ BDH Lab Supplies, Assay 68.5 ถึง 69.5 % w/w
- กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H₂SO₄, AR grade 98%) ยี่ห้อ BDH Lab Supplies, Assay 98.0 % w/w
- น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) ยี่ห้อ Barnstead 18 M Ω
- แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ((NH₄)₂S₂O₈) ยี่ห้อ APS Finechem , Assay 99 % w/w
- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂ 30%) ยี่ห้อ APS Finechem, Assay 29.0 ถึง 32 % w/w
- ด่างทับทิม (KMnO₄) ยี่ห้อ Merck, Assay 99 %w/w
- ออกซิเจน 99.9 %v/v
- อากาศ

3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.1.3.1 การเตรียมแรเอิร์ทไนเตรต RE(NO₃)₃

ตัวอย่างที่ใช้ คือ แรเอิร์ทผสมในรูปของไฮดรอกไซด์ (Mixed Rare Earth Hydroxide) แสดงดังรูปที่ 3.1 ซึ่งได้จากการย่อยแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ด้วยโซดาไฟ และแยกเอายูเรเนียม (U) ทอเรียม (Th) ซึ่งเป็นสารกัมมันตรังสีออกแล้ว ขั้นตอนการเตรียมแรเอิร์ทไนเตรตจากโมเนียไฮดรอกไซด์แสดงดัง รูปที่ 1.1⁽²⁰⁾ (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมได้ในภาคผนวก ซ.)



รูปที่ 3.1 ตะกอนแรเอิร์ทผสมในรูปของไฮดรอกไซด์ (Mixed Rare Earth Hydroxide)

ก. ล้างตะกอนแรเอิร์ทไฮดรอกไซด์ด้วยน้ำปราศจากไอออนที่ผ่านการต้ม กรอง ตะกอน ทำซ้ำ 2 ถึง 3 ครั้ง

ข. วัดความเข้มข้นของตะกอน เพื่อคำนวณหาน้ำหนักตะกอนแห้งก่อนที่จะนำไปเตรียมสารป้อนต่อไป

ค. ละลายตะกอนด้วยกรดไนตริกเพื่อเปลี่ยนรูปให้เป็นแรเอิร์ทไนเตรต โดยค่อยๆ เติมพร้อมกวนสารละลายตลอดเวลาจนตะกอนละลายหมด และปรับความเข้มข้นของสารละลาย ให้เป็น 100 กรัมต่อลิตร แสดงดังรูปที่ 3.2 ตรวจวัดความเข้มข้นของสารละลายโดยการ ชั่งน้ำหนักเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แรเอิร์ทแบบพลาสมาอาร์ทอซ

(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer , ICP)



รูปที่ 3.2 ตัวอย่างสารละลายแรเอิร์ทไนเตรต

3.1.3.2 ขั้นตอนการศึกษาผลของอุณหภูมิและชนิดของสารออกซิไดซ์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของออกซิเดชันของซีเรียม

กรณีสารออกซิไดซ์เป็นสารละลาย

ก. สำหรับสารละลายที่มีปริมาณซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ไม่เกิน 14 กรัม เติมกรดซัลฟูริก 80 มิลลิลิตร ลงในสารละลายแรเอิร์ทไนเตรต 200 มิลลิลิตร เก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ปริมาณซีเรียมทั้งหมด และ Ce^{4+}

ข. เติมน้ำปราศจากไอออน 1000 มิลลิลิตร ทำการกวนโดยใช้ระดับความเร็วเป็น 4 นำไปวางบนชุดควบคุมอุณหภูมิ เพื่อควบคุมอุณหภูมิของสารละลาย และให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 3.3

ค. ปรับอุณหภูมิของเตาไฟฟ้าระดับ 2 สำหรับอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการ จึงเติมแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต จับเวลา เก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ปริมาณซีเรียมทั้งหมด และ Ce^{4+} ทุก 15 นาทีจนครบ 3 ชั่วโมง
หมายเหตุ ต้องทำการลดอุณหภูมิของตัวอย่างทันที โดยนำไปวางบนน้ำเย็น

ง. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ (ก) ถึง (ค) ซ้ำ ที่อุณหภูมิ 48, 55, 63 และ 70 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ระดับของเตาไฟฟ้าซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิต่างๆ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการปรับระดับของเตาไฟฟ้ากับอุณหภูมิ

ระดับของเตาไฟฟ้า	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)
4	48
5	55
6	63
7	70

จ. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ (ก) ถึง (ง) ซ้ำ โดยเปลี่ยนสารออกซิไดซ์เป็นต่างหับทิม และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ

กรณีสารออกไซด์เป็นแก๊ส

ก. สำหรับสารละลายที่มีปริมาณซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ไม่เกิน 14 กรัม
เติมกรดซัลฟูริก 80 มิลลิลิตร ลงในสารละลายแรเอิร์ทไนเตรต 200 มิลลิลิตร
เก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ปริมาณซีเรียมทั้งหมด และ Ce^{4+}

ข. เติมน้ำปราศจากไอออน 1000 มิลลิลิตร ทำการกวนโดยใช้ระดับความเร็วเป็น
4 นำไปวางบนชุดควบคุมอุณหภูมิ แสดงดังรูปที่ 3.3

ค. เติมออกซิเจนผ่านท่อเพื่อทำให้เป็นฟอง (Sintering Glass) ที่อัตราการไหล
50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที จับเวลา เก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ปริมาณซีเรียมทั้งหมด และ
 Ce^{4+} ทุก 15 นาทีจนครบ 3 ชั่วโมง รูปที่ 3.4 แสดงวิธีการเติมแก๊สและการทำให้เป็นฟอง

ง. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ (ก) ถึง (ค) ซ้ำ ที่อุณหภูมิ 55 และ 70 องศาเซลเซียส
ตามลำดับ

จ. ทำการทดลองซ้ำ (ก) ถึง (ค) ซ้ำ โดยเปลี่ยนสารออกไซด์โดยใช้อากาศ และ
ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

ฉ. ทำการทดลองซ้ำ (ก) ถึง (ค) และ (จ) ซ้ำ โดยเปลี่ยนอัตราการไหลเป็น 250
ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

ช. ทำการทดลองซ้ำ (ก) ถึง (ค) ซ้ำ โดยใช้อากาศเป็นสารออกไซด์ และทำการ
ทดลองที่อุณหภูมิ 40, 55 และ 70 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

3.2 การวิเคราะห์ปริมาณแร่เอิร์ทไนเตรตและซีเรียม

3.2.1 อุปกรณ์การทดลอง

ชุดอุปกรณ์ห้องปฏิบัติการเคมีทั่วไปที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ ได้แก่

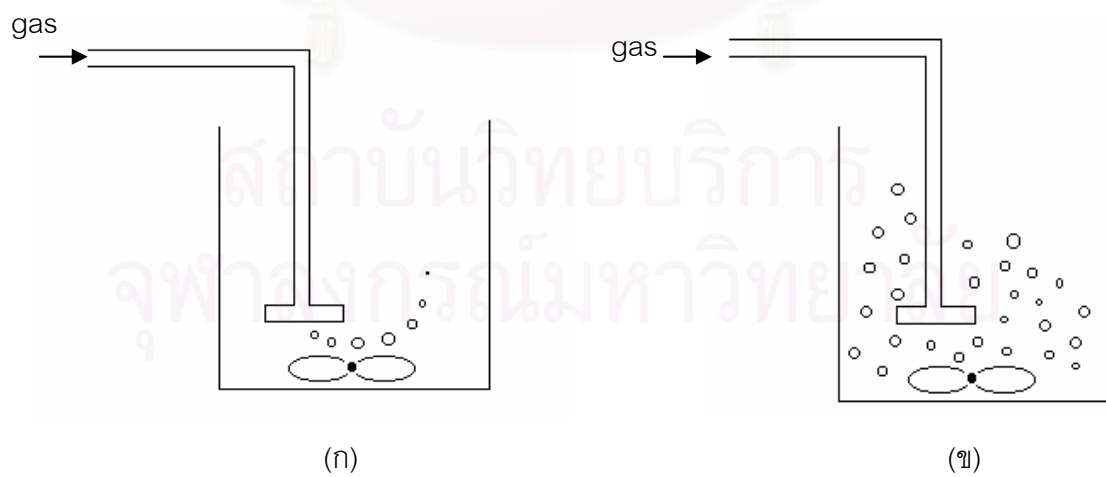
- ปิเปต ยี่ห้อ Pirex ขนาด 1 และ 5 มิลลิเมตร
- ขวดวัดปริมาตร ยี่ห้อ Pirex ขนาด 10 และ 100 มิลลิเมตร
- ปีกเกอร์ ยี่ห้อ Pirex ขนาด 50 มิลลิเมตร
- ขวดรูปชมพู่ ยี่ห้อ Pirex ขนาด 250 มิลลิเมตร
- บิวเรต ยี่ห้อ Pirex ขนาด 25 มิลลิเมตร

3.2.2 สารเคมี

- กรดไนตริก (Nitric acid, HNO_3 1%) ยี่ห้อ BDH Lab Supplies, Assay 68.5 ถึง 69.5 % w/w
- กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4 , AR grade 98%) ยี่ห้อ BDH Lab Supplies, Assay 98.0 % w/w
- ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3 2.5%) ยี่ห้อ BDH Lab Supplies
- แอมโมเนียมฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4$ 0.1 N) ยี่ห้อ BDH Lab Supplies, Assay 99.0 % w/w
- อินดิเคเตอร์
- น้ำปราศจากไอออน (deionized water) ยี่ห้อ Barnstead 18 M Ω
- แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) ยี่ห้อ APS Finechem, Assay 99 % w/w



รูปที่ 3.3 ชุดอุปกรณ์สำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีเรียม



รูปที่ 3.4 วิธีการเติมแก๊สและการทำให้เป็นฟอง (ก) ที่เวลาเริ่มต้น (ข) เมื่อมีการกวน

3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์แเรเอิร์ทแบบ พลาสมาอาร์ทอซ⁽¹⁹⁾ (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer , ICP) แสดงในรูปที่ 3.5 หลักการคือ ระเหยสารละลายตัวอย่างให้เกิดจนกลายเป็นไอ จากนั้นจะถูกเปลี่ยน เป็น อะตอมและในที่สุดจะถูกเปลี่ยนเป็นไอออนทั้งอะตอม และไอออนจะถูกกระตุ้นจนระดับพลังงานสูงขึ้นไปอยู่ในสภาวะกระตุ้น (Exited State) เมื่ออะตอมและไอออนเหล่านี้กลับเข้ามาอยู่ในสภาวะปรกติ (Ground State) เช่นเดิม จะมีการคายพลังงานออกมา แสดงในรูปของความยาวคลื่น ความเข้มของแสงจะเปลี่ยนเป็นสัญญาณไฟฟ้า และผ่านเข้าเครื่องขยายสัญญาณ (PMT) แล้วจึงผ่านหน่วยประมวลผลทางอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

เทคนิคการวิเคราะห์แบบนี้สามารถตรวจสอบค่าความเข้มข้นของซีเรียมทั้งหมดและความเข้มข้นของสารละลายแเรเอิร์ทในเตรต เทคนิคนี้ให้ผลที่รวดเร็ว และความแม่นยำสูง



รูปที่ 3.5 เครื่อง Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP

3.2.4 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายแอร์โทสมและความเข้มข้นของซีเรียมด้วยเทคนิคไอซีพี⁽²⁰⁾

3.2.4.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานของซีเรียม ดิสโพรเซียม ยูโรเปียม แกลโดลิเนียม แลนทานัม นีโอดิเมียม พร้าซีโอดิเมียม ซาแมเรียม อิตเทรียม และอิทเทอร์เบียม ความเข้มข้นธาตุละ 5, 10 และ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐานซีเรียม

นำสารซีเรียมมาตรฐาน ($Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) มา 0.1 กรัม เติมกรดไนตริกเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ 2 ถึง 3 มิลลิลิตร นำไปอุ่นให้ร้อนจนละลายหมด แล้วทิ้งไว้ให้เย็น จะได้ซีเรียมที่มีความเข้มข้นประมาณ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร เจือจางให้มีความเข้มข้น 5, 10 และ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้กรดไนตริกเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์

3.2.4.2 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง

นำสารละลายตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร มาเจือจางด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ จนได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายตัวอย่างมา 1 มิลลิลิตร เจือจางด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ จนได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

3.2.4.3 นำสารละลายมาตรฐานมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องไอซีพี โดยใช้ความยาวคลื่นต่าง ๆ ดังแสดงในตาราง 3.1 และใช้กรดไนตริกเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ เป็นสารละลายเปรียบเทียบ ทำกราฟเปรียบเทียบของธาตุหายากแต่ละชนิดในช่วงความเข้มข้น 5 ถึง 20 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 3.1 แสดงความยาวคลื่นของกลุ่มธาตุหายาก

สารละลาย	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)
อิทเทอร์เบียม	328.927
แกลโดลิเนียม	342.247
ดิสโพรเซียม	353.17
ซาแมเรียม	359.26
อิตเทรียม	371.029
ยูโรเปียม	381.967
แลนทานัม	389.852
ซีเรียม	418.66
พร้าซีโอดิเมียม	422.533
นีโอดิเมียม	430.358

3.2.4.4 ค่าความเข้มข้นจากเครื่องจะออกมาเป็นหน่วย มิลลิกรัมต่อลิตร

3.2.5 การวิเคราะห์ปริมาณซีเรียมโดยวิธีการออกซิเดชัน-รีดักชัน ไตเตรชัน⁽²¹⁾

3.2.5.1 การวิเคราะห์หาปริมาณ Ce ทั้งหมด

สำหรับสารละลายที่มีซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ไม่เกิน 0.35 กรัม นำสารละลายตัวอย่างมา 5 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98 เปอร์เซ็นต์ 2 มิลลิลิตร น้ำปราศจากไอออน 25 มิลลิลิตร ซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 2.5 เปอร์เซ็นต์ 2 มิลลิลิตร และแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต ประมาณ 0.5 ถึง 1 กรัม นำไปต้มบนเตาไฟฟ้านาน 15 นาที ทิ้งไว้ให้เย็น แล้วหยดอินดิเคเตอร์ 2 หยด นำไปไตเตรตด้วยสารละลายแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต จนถึงจุดยุติ สารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีเขียว แล้วเป็นสีฟ้าจางซึ่งเป็นจุดยุติ

3.2.5.2 การวิเคราะห์หาปริมาณ Ce^{4+}

นำสารละลายตัวอย่างมา 5 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98 เปอร์เซ็นต์ 2 มิลลิลิตร และน้ำปราศจากไอออน 25 มิลลิลิตร แล้วหยดอินดิเคเตอร์ 2 หยด นำไปไตเตรตด้วยสารละลายแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตจนถึงจุดยุติ สารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีเขียว แล้วเป็นสีฟ้าจางซึ่งเป็นจุดยุติ แสดงดังรูปที่ 3.6 และ 3.7



รูปที่ 3.6 สีของสารละลายก่อนการไตเตรต

รูปที่ 3.7 สีของสารละลายเมื่อถึงจุดยุติ

3.2.6 การเลือกอินดิเคเตอร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน⁽²²⁾

อินดิเคเตอร์เป็นสารที่สามารถเปลี่ยนสีเมื่อถูกออกซิไดซ์หรือถูกรีดิวซ์ อินดิเคเตอร์สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์จะเปลี่ยนสีค่าเกินกว่าศักย์ไฟฟ้า เช่น กรด-เบสอินดิเคเตอร์ จะเปลี่ยนสีเมื่อมีการเปลี่ยนความเป็นกรด-ด่าง ซึ่งการเลือกอินดิเคเตอร์สำหรับการไตเตรชัน ปฏิกิริยารีดอกซ์ควรเปลี่ยนสีเมื่อมีการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียงกับศักย์ไฟฟ้าที่สมมาตรกับจุดยุติ และอินดิเคเตอร์จะต้องเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วและเกิดย้อนกลับได้

อินดิเคเตอร์สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ดี ได้แก่ Tris (1,10 phenanthroline) iron(II) sulfate หรือ เฟอโรอิน (Ferrouin) เมื่อถูกออกซิไดซ์จะเปลี่ยนสีจากแดงของสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กประจุ +2 (Ferrous Complex) เป็นสีฟ้าซีดของสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กประจุ +3 (Ferric Complex) ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสำหรับเฟอโรอิน คือ 1.06 โวลท์ ใช้เฟอโรอินเป็นอินดิเคเตอร์สำหรับการไตเตรตด้วยซีเรียมได้ (ค่าศักย์ไฟฟ้าสมมาตรของการไตเตรตซีเรียม คือ 1.1 โวลท์)

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์ต่างๆ⁽²²⁾

Indicator	Reduced Color	Oxidized Color	E ^o , V
Tris(5-nitro-1,10-phenanthroline) iron(II) sulfate (nitro ferrouin)	Red	Pale blue	1.25
Tris(1,10-phenanthroline) iron(II) sulfate (ferrouin)	Red	Pale blue	1.06
Tris(2,2'-bipyridine) iron(II) sulfate	Red	Pale blue	0.97
Tris(4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline) iron(II) sulfate	Red	Pale blue	0.88
Diphenylaminesulfonic acid	Colorless or green	Purple	0.84
Diphenylamine	Colorless	Violet	0.76
Methylene blue	Blue	Colorless	0.53
1,10-Phenanthroline vanadium(II)ion	Blue	Pale green	0.15

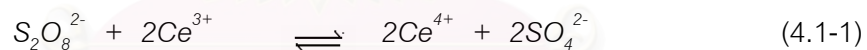
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ce^{3+}

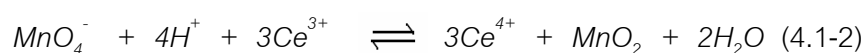
4.1 เมื่อสารออกซิไดซ์เป็นสารละลาย

จากกราฟรูปที่ 4.1(ก) แสดงค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิแต่ละอุณหภูมิ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารออกซิไดซ์ พบว่าที่เวลาช่วงเริ่มต้นจนถึง 135 นาที ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มสูงขึ้น ในช่วงเวลาตั้งแต่ 135 นาทีขึ้นไป ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ มีแนวโน้มคงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายขึ้นเป็น 48 องศาเซลเซียส ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เพิ่มสูงขึ้นและมีแนวโน้มคงที่เช่นกัน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจาก 55 องศาเซลเซียสไปเป็น 63 องศาเซลเซียส และ 70 องศาเซลเซียส การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ce^{3+} เป็นการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ (ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ มีค่าเท่ากับ 1) แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกจะถูกควบคุมด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งจะสอดคล้องกับสมการของอาร์เรเนียส ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น มีผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตาม ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของ Ce^{3+} กับแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตแสดงดังสมการข้างล่าง

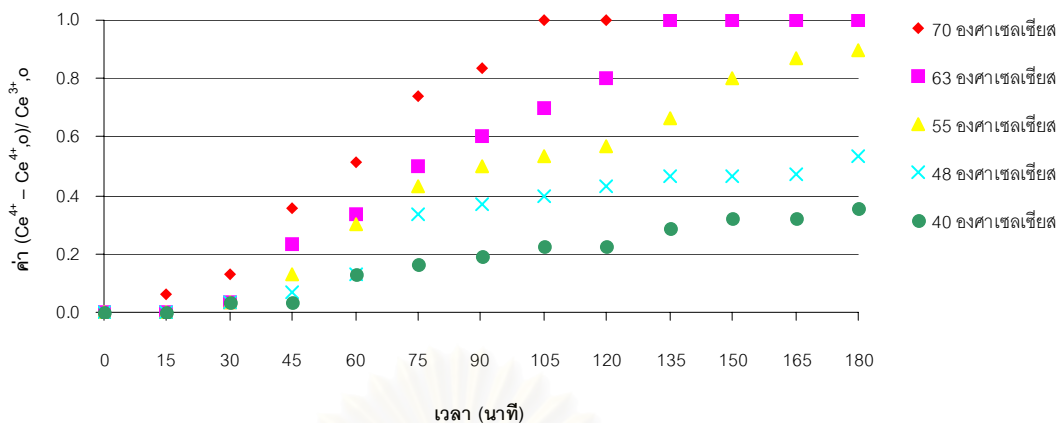


เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปการเกิดปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยสมดุลเคมี ซึ่งในขณะทีระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้น จะทำให้ทั้งอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ce^{3+} และอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Ce^{4+} สูงขึ้นและการเกิดปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนกระทั่งเข้าสู่สมดุลใหม่ เป็นไปตามกฎของเลอชาเตอลิเยร์ จนถึงช่วงสุดท้ายเกิดปฏิกิริยาเคมีสมบูรณ

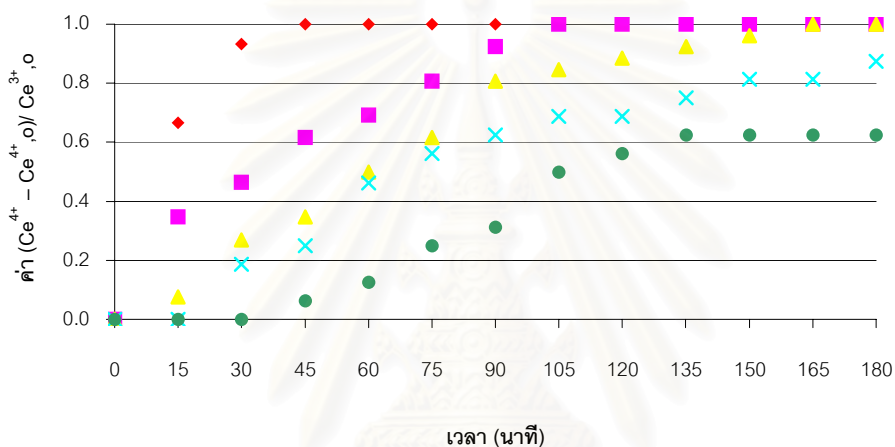
จากกราฟรูปที่ 4.1 (ข) แสดงผลค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลาเมื่อเปลี่ยนสารออกซิไดซ์เป็นต่างทับทิม ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าช่วงเวลาที่เกิดปฏิกิริยาถูกควบคุมในลักษณะเดียวกันกับกรณีสารออกซิไดซ์เป็นแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต แต่ต่างทับทิมจะใช้เวลาในการออกซิไดซ์ที่เร็วน้อยลง ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของ Ce^{3+} กับต่างทับทิมแสดงดังสมการข้างล่าง



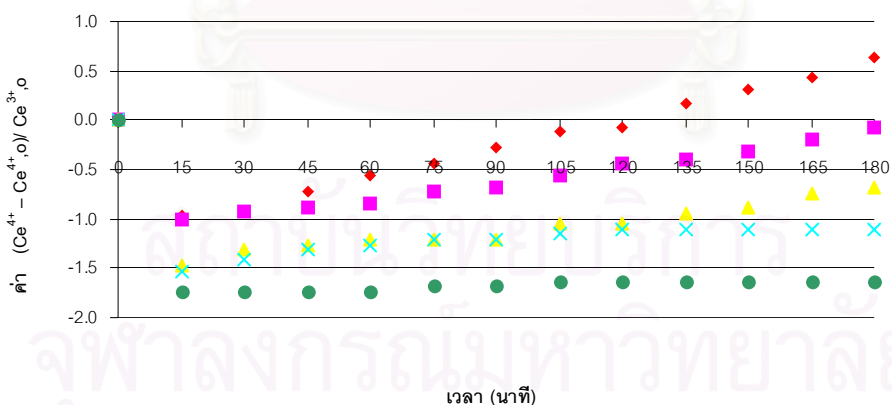
(ก)



(ข)

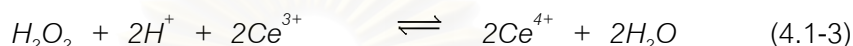


(ค)



รูปที่ 4.1 ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ (ก) สารออกซิไดซ์เป็นแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ข) สารออกซิไดซ์เป็นด่างทับทิม และ (ค) สารออกซิไดซ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากกราฟรูปที่ 4.1 (ค) เมื่อเปลี่ยนสารออกซิไดซ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าปริมาณของ Ce^{4+} มีค่าลดลง ทำให้ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ มีค่าลดลง เนื่องจากซีเรียมที่มีอยู่เริ่มต้นมีทั้งเลขออกซิเดชันเป็น +3 และ +4 แต่อิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายแบริทไนเตรตสูงทำให้เกิดปฏิกิริยาแบบย้อนกลับ Ce^{4+} จึงถูกรีดิวซ์เป็น Ce^{3+} แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ มีค่าเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มเข้าสู่สมดุล การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ce^{3+} แสดงดังสมการ



ค่าคงที่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ce^{3+} ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อใช้สารออกซิไดซ์เป็นสารละลายดังสมการ (4.1-1) ถึง (4.1-3) แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ce^{3+}

อุณหภูมิ (C°)	ค่าคงที่สมดุล (จากการทดลอง)		
	แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต	ต่างทับทิม	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
40	3.434	6.169	0.108
48	4.627	15.326	0.118
	ค่าคงที่สมดุล (คำนวณจากสมการของแวนต์ ฮอฟ)		
55	17.543	2.382×10^5	0.740
63	75.142	8.978×10^9	5.491
70	253.813	6.059×10^{13}	29.373

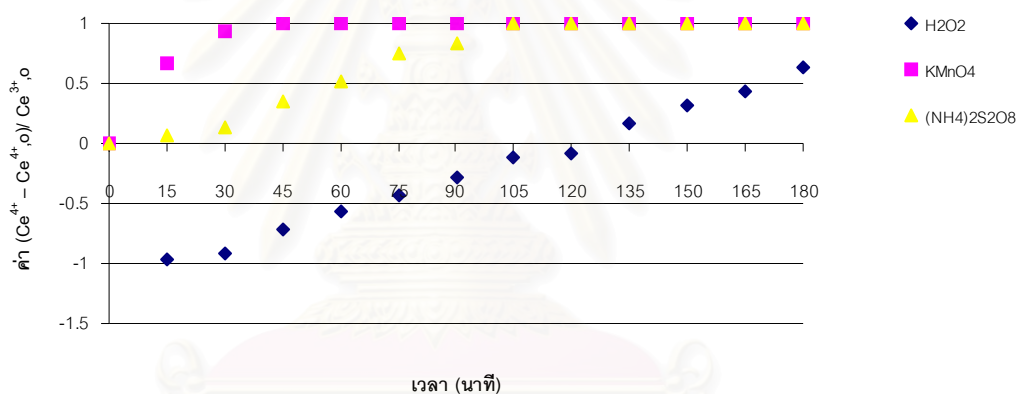
จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองพบว่า ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยามีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ และจากทฤษฎีของสมดุลเคมีพบว่า ที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปฏิกิริยาเป็นชนิดดูดความร้อน ซึ่งความร้อนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน และที่ได้จากข้อมูลจากการทดลองแสดงในตารางที่ 4.2 และ ภาคผนวก ข.3

จากตารางที่ 4.1 และ ภาคผนวก ข.4 จะเห็นว่าค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส 63 องศาเซลเซียส และ 70 องศาเซลเซียส สามารถหาค่าได้จากการคำนวณ แต่เมื่อพิจารณาจากกราฟรูปที่ 4.1 แต่พบว่าที่อุณหภูมิเหล่านี้ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันได้เกิดแบบสมบูรณ์ แสดงให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์โดยไม่ถูกจำกัดด้วยสมดุลเคมี

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความร้อนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (ΔH_r)

ชนิดของสารออกซิไดซ์	ΔH_r° (สภาวะมาตรฐาน) (กิโลแคลอรีต่อโมล)	ΔH_r (จากการทดลอง) (กิโลแคลอรีต่อโมล)
แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต	39.82	7.44
ต่างทับทิม	288.44	22.71
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	54.86	2.21
แก๊สออกซิเจนและอากาศ	130.86	-

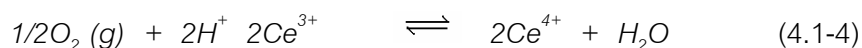
การจัดลำดับความเร็วในการออกซิไดซ์ของสารออกซิไดซ์จากมากไปน้อยเมื่ออุณหภูมิคงที่เป็นดังนี้ ต่างทับทิม แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ผลการเปรียบเทียบ $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ กับชนิดของสารออกซิไดซ์ที่ 70 องศาเซลเซียส แสดงในกราฟรูปที่ 4.2

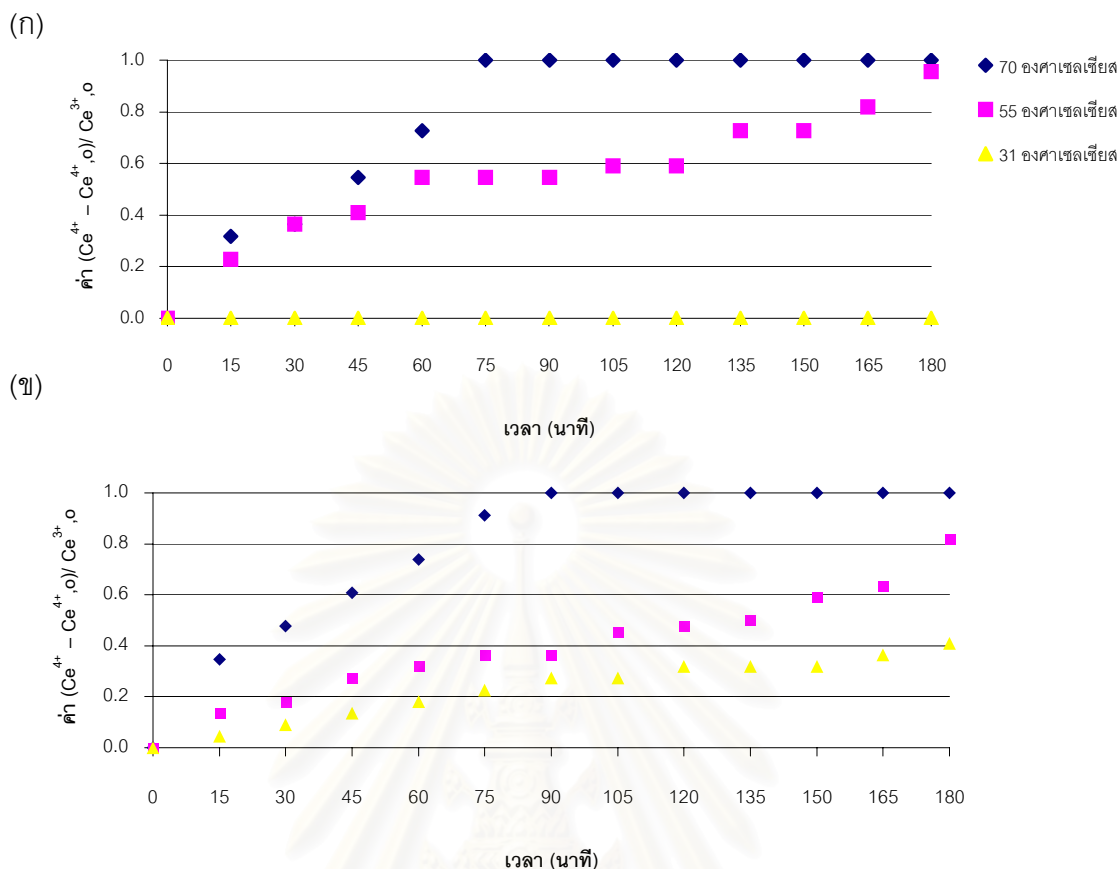


รูปที่ 4.2 เปรียบเทียบค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ กับชนิดของสารออกซิไดซ์ ที่ 70 องศาเซลเซียส

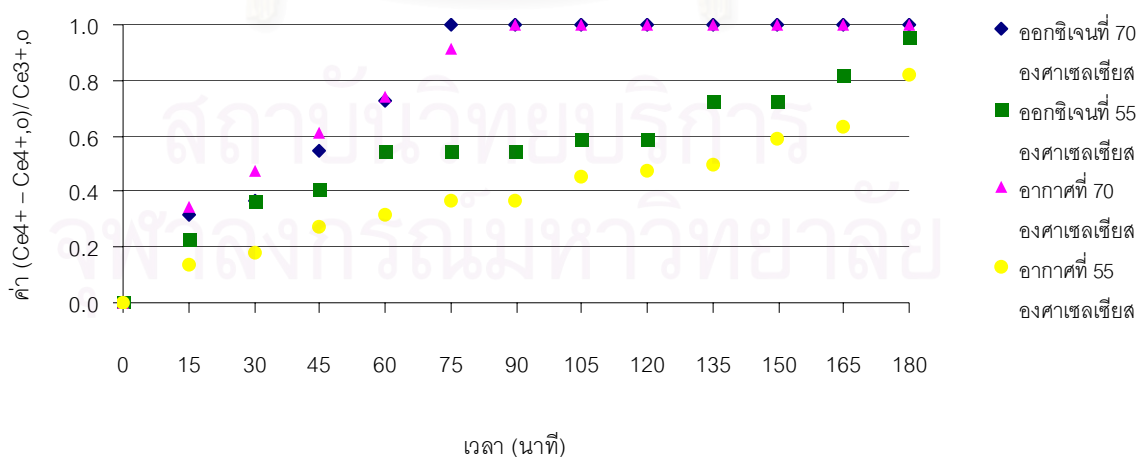
4.2 เมื่อสารออกซิไดซ์เป็นแก๊ส

จากรูปที่ 4.3 (ก) เมื่อใช้สารออกซิไดซ์เป็นแก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์ 99.9 เปอร์เซ็นต์ พบว่า ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีเรียมเกิดช้ามาก แต่เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มสูงขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ มีค่าเพิ่มขึ้น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ce^{3+} กับแก๊สออกซิเจนเป็นดังสมการ





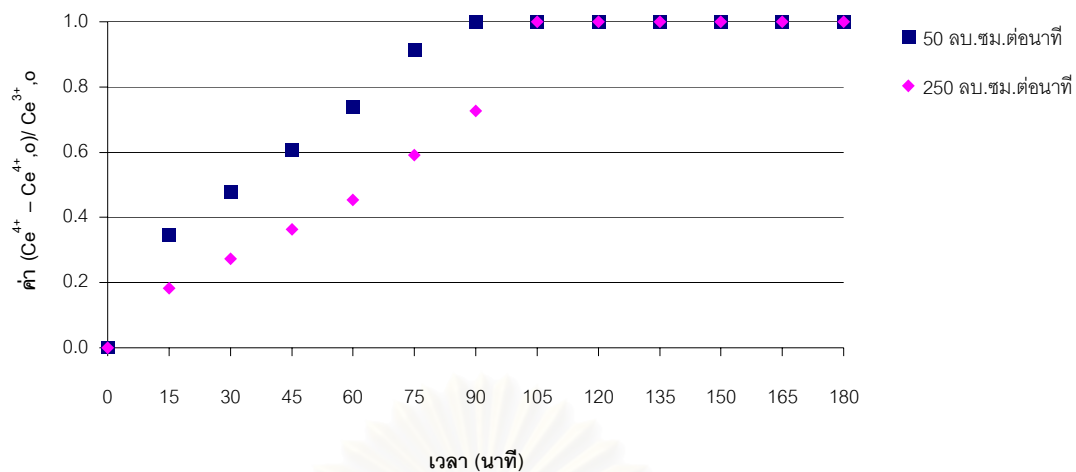
รูปที่ 4.3 แสดงผลค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เทียบกับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เมื่อ (ก) แก๊สออกซิเจนเป็นสารออกซิไดซ์ (ข) อากาศเป็นสารออกซิไดซ์



รูปที่ 4.4 ผลเปรียบเทียบค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ กับเวลา เมื่อใช้แก๊สออกซิเจนและอากาศเป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

จากรูป 4.3 (ก) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ปฏิกริยาอาจเกิดสมบูรณ์ได้เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกริยา แต่ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จะเกิดปฏิกริยาสมบูรณ์เมื่อเวลาผ่านไป 75 นาที กรณีของอากาศลักษณะการเกิดปฏิกริยาให้ผลในลักษณะเดียวกับแก๊สออกซิเจน แต่อัตราการเกิดปฏิกริยาเกิดช้ากว่า ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.3 (ข) เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิ ที่มีต่อการออกซิเดชันของซีเรียมที่อัตราการไหล 50 ลบ.ซม.ต่อนาที เมื่อนำผลการออกซิเดชันโดยใช้แก๊สออกซิเจนและอากาศเป็นสารออกซิไดซ์ มาเปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส และ 70 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ ของการใช้แก๊สออกซิเจนสูงกว่าเมื่อใช้อากาศอย่างชัดเจน เนื่องจากเมื่อใช้แก๊สออกซิเจน ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในฟองแก๊สคงที่สม่ำเสมอตลอดทั้งฟองแก๊ส อัตราการเกิดปฏิกริยาออกซิเดชัน ณ บริเวณรอยต่อระหว่างของเหลวกับแก๊ส จึงมีลักษณะเสมือนการรวมผลอย่างเพียงพอ ในขณะที่เมื่อเปลี่ยนเป็นใช้อากาศ ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในฟองอากาศ ณ บริเวณรอยต่อระหว่างของเหลวกับแก๊สต่ำกว่าบริเวณอื่น ๆ ในฟองอากาศ ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกริยาออกซิเดชัน จึงขึ้นกับอัตราการแพร่ของแก๊สออกซิเจนไปยังบริเวณรอยต่อดังกล่าว ส่วนกรณีที่อุณหภูมิของปฏิกริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเป็น 70 องศาเซลเซียส อัตราการแพร่ของแก๊สออกซิเจนในฟองอากาศเพิ่มขึ้น เนื่องจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจนในแก๊สในโตรเจนเพิ่มจาก 0.245 ตารางเซนติเมตรต่อนาที เป็น 0.266 ตารางเซนติเมตรต่อนาที ซึ่งแสดงการคำนวณในภาคผนวก ข.5 อัตราการเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันโดยการใช้ แก๊สออกซิเจนและการใช้อากาศใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าอัตราการแพร่ของแก๊สออกซิเจน ในฟองอากาศเร็วกว่าอัตราการเกิดปฏิกริยาออกซิเดชัน ทำให้ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจน ณ บริเวณรอยต่อระหว่างของเหลวกับแก๊สสูงเพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกริยาออกซิเดชัน

จากรูปที่ 4.4 เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของอากาศขึ้นเป็น 5 เท่า พบว่าที่อัตราการไหลสูง ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ มีค่าต่ำกว่า เนื่องจากการเกิดปฏิกริยาถูกจำกัดด้วยขนาดของฟองอากาศ เมื่อเพิ่มอัตราการไหลฟองอากาศจะมีขนาดใหญ่ ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยกว่า และฟองอากาศสามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นของเหลวได้เร็วขึ้น ดังนั้นแก๊สออกซิเจนในฟองอากาศแต่ละฟองจึงมีช่วงเวลาสำหรับการเกิดปฏิกริยาเคมีได้น้อยลง



รูปที่ 4.4 แสดงผลค่า $(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{4+,0}) / \text{Ce}^{3+,0}$ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์ เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ณ อัตราการไหลต่างกัน

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุป

ผลการทดลองเกี่ยวกับสารออกซิไดซ์และสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีเรียม จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. อุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนซีเรียมจากซีเรียมเลขออกซิเดชัน +3 เป็น +4 โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มจะสามารถเปลี่ยนซีเรียมเลขออกซิเดชันเป็น +4 เพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งเป็นไปตามกฎของอาร์เรเนียส
2. ที่ระดับอุณหภูมิหนึ่ง ซีเรียมจะถูกออกซิไดซ์โดยจะเกิดการออกซิเดชันสูงสุดค่าหนึ่ง แล้วระบบจะเข้าสู่สมดุล
3. เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 55 องศาเซลเซียส การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีเรียมสามารถเกิดสมบูรณ์ได้
4. สารออกซิไดซ์แต่ละตัวให้ผลการเกิดปฏิกิริยาของซีเรียมแตกต่างกัน เมื่อใช้สารออกซิไดซ์ในรูปสารละลายพบว่าต่างทับทิมจะให้ผลการออกซิเดชันได้เร็วที่สุด เรียงลำดับความสามารถในการออกซิไดซ์จากมากไปน้อย เมื่อเทียบที่อุณหภูมิและปริมาณของสารออกซิไดซ์เดียวกัน ได้แก่ ต่างทับทิม แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ ส่วนการใช้สารออกซิไดซ์ที่เป็นแก๊ส ได้แก่ ออกซิเจน และอากาศ พบว่าอากาศสามารถนำมาใช้ให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซีเรียมอย่างสมบูรณ์ได้
5. เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ พบว่าที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดปฏิกิริยาแบบย้อนกลับ เนื่องจากผลของความเข้มข้นของสารละลายแอร์โทไนเตรตสูง

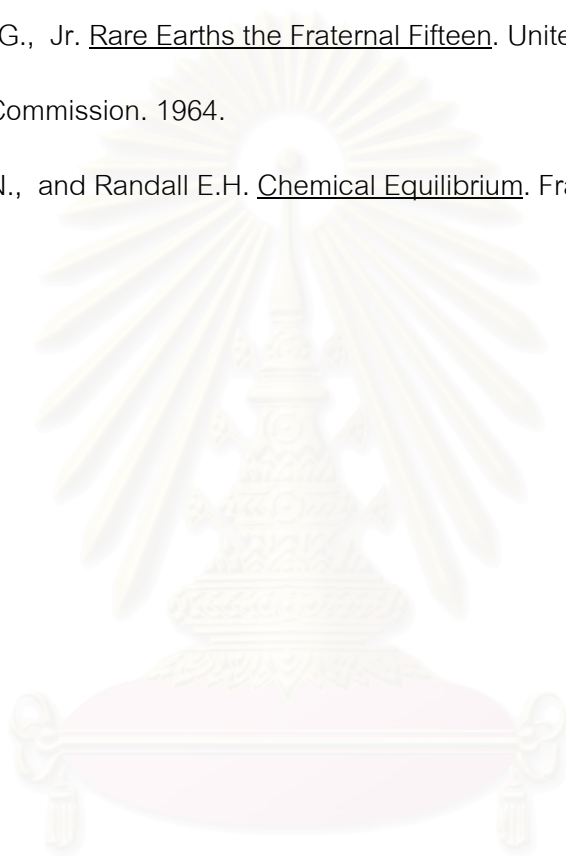
ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาการออกแบบอุปกรณ์เพื่อหน่วงเวลาให้อากาศอยู่ในสารละลายได้นานขึ้น และควบคุมขนาดของฟองให้มีขนาดเล็กที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ และศึกษาโดยเปลี่ยนปริมาณของอากาศ
2. ควรเลือกสภาวะที่ดีที่สุดเมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์ไปทดลองแยกซีเรียมออกจากธาตุหายาก

รายการอ้างอิง

1. สิรินาฏ เลาหะโรจนพันธ์ และ อุทัยวรรณ อินทร์เจริญ. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแยกซีเรียมออกจากแวนเอิร์ทผสม. กรุงเทพมหานคร:สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ, 2540.
2. Ryabchikov, D. J., Senyavin, M. M. and Sklyarenko, Y. S. Proc. 2nd U. N. Int. Conf. Geneva. 4(1958): 333.
3. Smetana, O. Osterr. Chem. Ztg. 60(1959): 44.
4. Hilal, O. M. Proc. 2nd U. N. Int. Conf. Geneva. 3(1958): 575.
5. Pilkington, E. S. and Wylie, A. W. J. Appl. Chem. (London). 2(1952): 265.
6. Hsu, C. C. Wang, J. H. and Chu, S.H. Hua Hsueh T'ung Pao. 4(1959): 23.
7. Angelov, I. I. and Postavskaya, K. D. Trudy Vsesoyuz. Nauch. Issledovatel. Inst. Khim. Reaktirov. 22(1958): 26.
8. Patkin, P. N. and Timiryazeva, K. A. Nauch. Konf. 30(1957): 222.
9. Warf, J. C. Extraction of Ce (IV) nitrate by butyl phosphate. J. Am. Chem. Soc. 71(1949): 3297.
10. Wylie, A. W. Extraction of ceric nitrates by solvents. J. Chem. Soc. (1951): 1474-1480.
11. Barghusen, J.J. and Smutz, M. Ind. Eng. Chem. 50(1958): 1754.
12. Bock, E. Patent 825,395. 17 Dec, 1951.
13. Bauer, D.J., Rice, A.C. and Berber, J.S. U. S. Bureau of Mines Rept. Invest. No. 5570.1960.
14. Bailar, C. J., Moeller, T. and Kleinerg, J. University Chemistry. Boston: D. C. Heath and company, 1965.
15. Moeller, T. The Chemistry of the Lanthanides. (1963): 12-34.

16. Molycorp. Cerium: A Guide to its Role in Chemical Technology. (1995): 20-37.
17. Leroy, E. Progress in the Science and Technology of the Rare Earths. 1(1964): 47.
18. James, S. F., and George H. S. Quantitative Analytical Chemistry. Boston: Allyn and Bacon, 1979.
19. Karl, A. G., Jr. Rare Earths the Fraternal Fifteen. United States Atomic Energy Commission. 1964.
20. Carl, J.N., and Randall E.H. Chemical Equilibrium. Frankfurt: Weinheim, 1968.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก.

ตารางผลการทดลอง

ตาราง ก.1 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
30	1	9.275	0.163	0.031	0.163	0.034
	2	9.300	0.163			
45	1	9.275	0.163	0.031	0.163	0.034
	2	9.300	0.163			
60	1	9.800	0.172	0.031	0.172	0.131
	2	9.825	0.173			
75	1	9.975	0.175	0.031	0.175	0.163
	2	10.000	0.176			
90	1	10.150	0.178	0.031	0.179	0.195
	2	10.175	0.179			
105	1	10.325	0.181	0.031	0.181	0.222
	2	10.300	0.181			
120	1	10.325	0.181	0.031	0.182	0.227
	2	10.350	0.182			
135	1	10.675	0.188	0.031	0.188	0.291
	2	10.700	0.188			
150	1	10.850	0.191	0.031	0.191	0.323
	2	10.875	0.191			
165	1	10.850	0.191	0.093	0.191	0.328
	2	10.925	0.192			
180	1	11.025	0.194	0.590	0.198	0.397
	2	11.500	0.202			

ตาราง ก.2 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็น
สารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 48 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
30	1	9.275	0.163	0.062	0.163	0.037
	2	9.325	0.164			
45	1	9.450	0.166	0.062	0.166	0.067
	2	9.500	0.167			
60	1	9.825	0.173	0.031	0.173	0.135
	2	9.850	0.173			
75	1	10.900	0.192	0.031	0.192	0.333
	2	10.925	0.192			
90	1	11.075	0.195	0.031	0.195	0.365
	2	11.100	0.195			
105	1	11.275	0.198	0.031	0.198	0.401
	2	11.300	0.199			
120	1	11.450	0.201	0.031	0.201	0.434
	2	11.475	0.202			
135	1	11.650	0.205	0.031	0.204	0.466
	2	11.625	0.204			
150	1	11.650	0.205	0.000	0.205	0.468
	2	11.650	0.205			
165	1	11.675	0.205	0.000	0.205	0.473
	2	11.675	0.205			
180	1	12.000	0.211	0.000	0.211	0.532
	2	12.000	0.211			

ตาราง ก.3 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็น
สารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
30	1	9.275	0.163	0.031	0.163	0.034
	2	9.300	0.163			
45	1	9.825	0.173	0.217	0.174	0.149
	2	10.000	0.176			
60	1	10.725	0.188	0.093	0.189	0.305
	2	10.800	0.190			
75	1	11.450	0.201	0.031	0.201	0.434
	2	11.475	0.202			
90	1	11.825	0.208	0.093	0.208	0.507
	2	11.900	0.209			
105	1	12.000	0.211	0.124	0.212	0.541
	2	12.100	0.213			
120	1	12.175	0.214	0.031	0.214	0.562
	2	12.150	0.213			
135	1	12.725	0.224	0.031	0.224	0.667
	2	12.750	0.224			
150	1	13.450	0.236	0.031	0.237	0.800
	2	13.475	0.237			
165	1	13.875	0.244	0.093	0.243	0.869
	2	13.800	0.242			
180	1	14.000	0.246	0.031	0.246	0.901
	2	14.025	0.246			

ตาราง ก.4 การทดลองหาค่า $(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{4+,o}) / \text{Ce}^{3+,o}$ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็น
สารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 63 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{4+,o}) / \text{Ce}^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
30	1	9.275	0.163	0.031	0.163	0.034
	2	9.300	0.163			
45	1	10.375	0.182	0.031	0.182	0.232
	2	10.350	0.182			
60	1	10.900	0.192	0.003	0.192	0.331
	2	10.903	0.192			
75	1	11.825	0.208	0.031	0.208	0.502
	2	11.850	0.208			
90	1	12.375	0.217	0.031	0.217	0.599
	2	12.350	0.217			
105	1	12.900	0.227	0.031	0.227	0.670
	2	12.925	0.227			
120	1	13.450	0.236	0.031	0.237	0.800
	2	13.475	0.237			
135	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
150	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
165	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
180	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			

ตาราง ก.5 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็น
สารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.450	0.166	0.031	0.166	0.067
	2	9.475	0.166			
30	1	9.800	0.172	0.031	0.172	0.131
	2	9.825	0.173			
45	1	11.025	0.194	0.031	0.194	0.356
	2	11.050	0.194			
60	1	11.900	0.209	0.031	0.209	0.516
	2	11.925	0.210			
75	1	13.125	0.231	0.093	0.231	0.745
	2	13.200	0.232			
90	1	13.675	0.240	0.031	0.240	0.837
	2	13.650	0.240			
105	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
120	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
135	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
150	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
165	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
180	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			

ภาคผนวก ข.

ตารางผลการทดลอง

ตาราง ข.1 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ต่างที่บัพทิมเป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
30	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
45	1	9.450	0.166	0.031	0.166	0.062
	2	9.425	0.166			
60	1	9.775	0.172	0.031	0.172	0.126
	2	9.800	0.172			
75	1	10.450	0.184	0.031	0.184	0.250
	2	10.475	0.184			
90	1	10.800	0.190	0.031	0.190	0.314
	2	10.825	0.190			
105	1	11.825	0.208	0.000	0.208	0.500
	2	11.825	0.208			
120	1	12.175	0.214	0.031	0.214	0.562
	2	12.150	0.213			
135	1	12.500	0.220	0.031	0.220	0.626
	2	12.525	0.220			
150	1	12.500	0.220	0.031	0.220	0.626
	2	12.525	0.220			
165	1	12.500	0.220	0.031	0.220	0.626
	2	12.525	0.220			
180	1	12.500	0.220	0.031	0.220	0.626
	2	12.525	0.220			

ตาราง ข.2 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 48 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
30	1	10.125	0.178	0.000	0.178	0.188
	2	10.125	0.178			
45	1	10.475	0.184	0.031	0.184	0.250
	2	10.450	0.184			
60	1	11.625	0.204	0.031	0.204	0.461
	2	11.600	0.204			
75	1	12.175	0.214	0.031	0.214	0.562
	2	12.150	0.213			
90	1	12.500	0.220	0.093	0.220	0.631
	2	12.575	0.221			
105	1	12.850	0.226	0.031	0.226	0.686
	2	12.825	0.225			
120	1	12.900	0.227	0.031	0.226	0.695
	2	12.875	0.226			
135	1	13.150	0.231	0.031	0.231	0.745
	2	13.175	0.231			
150	1	13.525	0.238	0.031	0.238	0.814
	2	13.550	0.238			
165	1	13.600	0.239	0.000	0.239	0.826
	2	13.600	0.239			
180	1	13.850	0.243	0.031	0.244	0.874
	2	13.875	0.244			

ตาราง ข.3 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	$(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.525	0.167	0.031	0.167	0.076
	2	9.500	0.167			
30	1	10.550	0.185	0.031	0.186	0.268
	2	10.575	0.186			
45	1	10.975	0.193	1.087	0.185	0.264
	2	10.100	0.177			
60	1	11.825	0.208	0.031	0.208	0.498
	2	11.800	0.207			
75	1	12.450	0.219	0.031	0.219	0.617
	2	12.475	0.219			
90	1	13.500	0.237	0.000	0.237	0.807
	2	13.500	0.237			
105	1	13.700	0.241	0.031	0.241	0.846
	2	13.725	0.241			
120	1	13.925	0.245	0.031	0.244	0.883
	2	13.900	0.244			
135	1	14.125	0.248	0.031	0.248	0.924
	2	14.150	0.249			
150	1	14.325	0.252	0.031	0.251	0.956
	2	14.300	0.251			
165	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
180	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			

ตาราง ข.4 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 63 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	11.100	0.195	0.000	0.195	0.366
	2	11.100	0.195			
30	1	11.625	0.204	0.031	0.204	0.466
	2	11.650	0.205			
45	1	12.450	0.219	0.031	0.219	0.617
	2	12.475	0.219			
60	1	12.875	0.226	0.000	0.226	0.693
	2	12.875	0.226			
75	1	13.500	0.237	0.031	0.237	0.810
	2	13.525	0.238			
90	1	14.150	0.249	0.031	0.248	0.924
	2	14.125	0.248			
105	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
120	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
135	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
150	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
165	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
180	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			

ตาราง ข.5 การทดลองหาค่า $(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{4+,o}) / \text{Ce}^{3+,o}$ เมื่อใช้ต่างทับทิมเป็นสารออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{4+,o}) / \text{Ce}^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	12.750	0.224	0.000	0.224	0.670
	2	12.750	0.224			
30	1	14.175	0.249	0.031	0.249	0.934
	2	14.200	0.250			
45	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
60	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
75	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
90	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
105	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
120	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
135	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
150	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
165	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
180	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			

ภาคผนวก ค.

ตารางผลการทดลอง

ตาราง ค.1 การทดลองหาค่า($Ce^{4+} - Ce^{4+,o}$) / $Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า($Ce^{4+} - Ce^{4+,o}$) / $Ce^{3+,o}$
0	1	2.125	0.031	0.03	0.031	0.000
	2	2.100	0.030			
15	1	1.700	0.025	0.00	0.025	-1.790
	2	1.700	0.025			
30	1	1.700	0.025	0.00	0.025	-1.790
	2	1.700	0.025			
45	1	1.700	0.025	0.00	0.025	-1.790
	2	1.700	0.025			
60	1	1.700	0.025	0.00	0.025	-1.790
	2	1.700	0.025			
75	1	1.700	0.025	0.03	0.025	-1.790
	2	1.725	0.025			
90	1	1.700	0.025	0.03	0.025	-1.790
	2	1.725	0.025			
105	1	1.700	0.025	0.03	0.025	-1.790
	2	1.725	0.025			
120	1	1.725	0.025	0.00	0.025	-1.684
	2	1.725	0.025			
135	1	1.725	0.025	0.00	0.025	-1.684
	2	1.725	0.025			
150	1	1.725	0.025	0.00	0.025	-1.684
	2	1.725	0.025			
165	1	1.725	0.025	0.00	0.025	-1.684
	2	1.725	0.025			
180	1	1.725	0.025	0.00	0.025	-1.684
	2	1.725	0.025			

ตาราง ค.2 การทดลองหาค่า $(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{4+,o}) / \text{Ce}^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 48 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{4+,o}) / \text{Ce}^{3+,o}$
0	1	2.125	0.031	0.03	0.031	0.000
	2	2.100	0.030			
15	1	1.725	0.025	0.05	0.025	-1.526
	2	1.775	0.026			
30	1	1.800	0.026	0.00	0.026	-1.316
	2	1.800	0.026			
45	1	1.800	0.026	0.00	0.026	-1.316
	2	1.800	0.026			
60	1	1.775	0.026	0.08	0.026	-1.263
	2	1.850	0.027			
75	1	1.800	0.026	0.05	0.026	-1.211
	2	1.850	0.027			
90	1	1.825	0.026	0.00	0.026	-1.211
	2	1.825	0.026			
105	1	1.825	0.026	0.03	0.027	-1.158
	2	1.850	0.027			
120	1	1.825	0.026	0.05	0.027	-1.105
	2	1.875	0.027			
135	1	1.825	0.026	0.05	0.027	-1.105
	2	1.875	0.027			
150	1	1.875	0.027	0.05	0.027	-1.105
	2	1.825	0.026			
165	1	1.825	0.026	0.05	0.027	-1.105
	2	1.875	0.027			
180	1	1.850	0.027	0.00	0.027	-1.105
	2	1.850	0.027			

ตาราง ค.3 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น
สารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เดี่ยว (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	2.125	0.031	0.03	0.031	0.00
	2	2.100	0.030			
15	1	1.775	0.026	0.03	0.026	-1.474
	2	1.750	0.025			
30	1	1.775	0.026	0.00	0.026	-1.474
	2	1.775	0.026			
45	1	1.825	0.026	0.03	0.026	-1.263
	2	1.800	0.026			
60	1	1.800	0.026	0.05	0.026	-1.369
	2	1.850	0.027			
75	1	1.850	0.027	0.05	0.026	-1.158
	2	1.800	0.026			
90	1	1.800	0.026	0.05	0.026	-1.369
	2	1.850	0.027			
105	1	1.875	0.027	0.03	0.027	-1.053
	2	1.850	0.027			
120	1	1.875	0.027	0.03	0.027	-1.053
	2	1.850	0.027			
135	1	1.900	0.028	0.03	0.027	-0.947
	2	1.875	0.027			
150	1	1.875	0.027	0.05	0.028	-1.053
	2	1.925	0.028			
165	1	1.950	0.028	0.03	0.028	-0.737
	2	1.925	0.028			
180	1	1.950	0.028	0.00	0.028	-0.737
	2	1.950	0.028			

ตาราง ค.4 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น
สารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 63 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	2.125	0.030	0.025	0.030	0.000
	2	2.15	0.031			
15	1	1.800	0.026	0.050	0.026	-1.000
	2	1.850	0.026			
30	1	1.850	0.026	0.000	0.026	-0.920
	2	1.850	0.026			
45	1	1.875	0.027	0.025	0.027	-0.880
	2	1.850	0.026			
60	1	1.875	0.027	0.000	0.027	-0.840
	2	1.875	0.027			
75	1	1.900	0.027	0.025	0.027	-0.720
	2	1.925	0.027			
90	1	1.925	0.027	0.000	0.027	-0.680
	2	1.925	0.027			
105	1	1.950	0.028	0.025	0.028	-0.560
	2	1.975	0.028			
120	1	2.000	0.029	0.000	0.029	-0.440
	2	2.000	0.029			
135	1	2.025	0.029	0.025	0.029	-0.400
	2	2.000	0.029			
150	1	2.025	0.029	0.025	0.029	-0.320
	2	2.050	0.029			
165	1	2.075	0.030	0.000	0.030	-0.200
	2	2.075	0.030			
180	1	2.125	0.030	0.025	0.030	-0.080
	2	2.100	0.030			

ตาราง ค.5 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น
สารออกซิไดซ์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	2.125	0.030	0.03	0.030	0.000
	2	2.15	0.031			
15	1	1.825	0.026	0.03	0.026	-0.960
	2	1.850	0.026			
30	1	1.850	0.026	0.00	0.026	-0.880
	2	1.850	0.026			
45	1	1.900	0.027	0.03	0.027	-0.720
	2	1.925	0.027			
60	1	1.950	0.028	0.03	0.028	-0.560
	2	1.975	0.028			
75	1	2.000	0.029	0.00	0.029	-0.400
	2	2.000	0.029			
90	1	2.050	0.029	0.00	0.029	-0.240
	2	2.050	0.029			
105	1	2.100	0.030	0.00	0.030	-0.080
	2	2.100	0.030			
120	1	2.125	0.030	0.03	0.030	0.000
	2	2.100	0.030			
135	1	2.200	0.031	0.03	0.031	0.240
	2	2.175	0.031			
150	1	2.250	0.032	0.03	0.032	0.400
	2	2.225	0.032			
165	1	2.275	0.032	0.00	0.032	0.480
	2	2.275	0.032			
180	1	2.325	0.033	0.03	0.033	0.640
	2	2.35	0.033			

ภาคผนวก ง.
ตารางผลการทดลอง

ตาราง ง.1 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ 99.9 %

เป็นสารออกไซด์ที่อุณหภูมิ 31 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
30	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
45	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
60	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
75	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
90	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
105	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
120	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
135	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
150	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
165	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
180	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			

ตาราง ง.2 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ 99.9 %

เป็นสารออกไซด์ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	10.350	0.182	0.031	0.182	0.227
	2	10.325	0.181			
30	1	11.050	0.194	0.031	0.194	0.360
	2	11.075	0.195			
45	1	11.350	0.199	0.000	0.199	0.413
	2	11.350	0.199			
60	1	12.050	0.212	0.031	0.212	0.544
	2	12.075	0.212			
75	1	12.075	0.212	0.000	0.212	0.546
	2	12.075	0.212			
90	1	12.100	0.213	0.031	0.212	0.548
	2	12.075	0.212			
105	1	12.300	0.216	0.031	0.216	0.585
	2	12.275	0.216			
120	1	12.300	0.216	0.031	0.216	0.589
	2	12.325	0.217			
135	1	12.900	0.227	0.031	0.227	0.670
	2	12.925	0.227			
150	1	13.000	0.228	0.062	0.229	0.720
	2	13.050	0.229			
165	1	12.600	0.239	0.031	0.239	0.823
	2	13.575	0.239			
180	1	14.300	0.251	0.000	0.251	0.954
	2	14.300	0.251			

ตาราง ง.3 การทดลองค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ 99.9 %

เป็นสารออกไซด์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	10.825	0.190	0.031	0.190	0.319
	2	10.850	0.191			
30	1	11.050	0.194	0.031	0.194	0.360
	2	11.075	0.195			
45	1	12.075	0.212	0.031	0.212	0.544
	2	12.050	0.212			
60	1	13.050	0.229	0.000	0.229	0.725
	2	13.050	0.229			
75	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
90	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
105	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
120	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
135	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
150	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
165	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
180	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			

ภาคผนวก จ.

ตารางผลการทดลอง

ตาราง จ.1 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์
ที่อัตราการไหล 50 ลบ.ซม. ที่ 70 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เดี่ยว (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	10.975	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	11.000	0.160			
30	1	11.725	0.206	0.031	0.206	0.479
	2	11.700	0.206			
45	1	12.425	0.218	0.000	0.218	0.610
	2	12.425	0.218			
60	1	13.125	0.231	0.031	0.231	0.741
	2	13.150	0.231			
75	1	14.075	0.247	0.031	0.247	0.911
	2	14.050	0.247			
90	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
105	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
120	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
135	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
150	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
165	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
180	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			

ตาราง ๑.2 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์
ที่อัตราการไหล 250 ลบ.ซม. ที่ 70 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{4+} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{4+} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	10.025	0.176	0.062	0.177	0.174
	2	10.075	0.177			
30	1	10.575	0.186	0.031	0.186	0.268
	2	10.550	0.185			
45	1	11.075	0.195	0.000	0.195	0.362
	2	11.075	0.195			
60	1	11.550	0.203	0.031	0.203	0.452
	2	11.575	0.203			
75	1	12.325	0.217	0.000	0.217	0.592
	2	12.325	0.217			
90	1	13.025	0.229	0.031	0.229	0.723
	2	13.050	0.229			
105	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
120	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
135	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
150	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
165	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
180	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			

ภาคผนวก จ.
ตารางผลการทดลอง

ตาราง จ.1 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์
ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	9.350	0.182	0.031	0.164	0.045
	2	9.350	0.181			
30	1	9.600	0.194	0.031	0.169	0.091
	2	9.650	0.195			
45	1	9.850	0.199	0.000	0.173	0.136
	2	9.850	0.199			
60	1	10.500	0.212	0.031	0.177	0.182
	2	10.525	0.212			
75	1	10.350	0.212	0.000	0.182	0.227
	2	10.350	0.212			
90	1	10.575	0.213	0.031	0.186	0.273
	2	10.600	0.212			
105	1	10.575	0.216	0.031	0.186	0.273
	2	10.600	0.216			
120	1	10.850	0.216	0.031	0.191	0.318
	2	10.875	0.217			
135	1	10.850	0.227	0.031	0.191	0.318
	2	10.875	0.227			
150	1	10.875	0.228	0.062	0.191	0.318
	2	10.875	0.229			
165	1	12.050	0.239	0.031	0.195	0.364
	2	12.075	0.239			
180	1	12.300	0.251	0.000	0.199	0.409
	2	2.300	0.251			

ตาราง จ.2 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์
ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	10.350	0.182	0.031	0.193	0.348
	2	10.325	0.181			
30	1	11.050	0.194	0.031	0.206	0.478
	2	11.075	0.195			
45	1	11.350	0.199	0.000	0.218	0.609
	2	11.350	0.199			
60	1	12.050	0.212	0.031	0.231	0.739
	2	12.075	0.212			
75	1	12.075	0.212	0.000	0.248	0.913
	2	12.075	0.212			
90	1	12.100	0.213	0.031	0.256	1.000
	2	12.075	0.212			
105	1	12.300	0.216	0.031	0.256	1.000
	2	12.275	0.216			
120	1	12.300	0.216	0.031	0.256	1.000
	2	12.325	0.217			
135	1	12.900	0.227	0.031	0.256	1.000
	2	12.925	0.227			
150	1	13.000	0.228	0.062	0.256	1.000
	2	13.050	0.229			
165	1	12.600	0.239	0.031	0.256	1.000
	2	13.575	0.239			
180	1	14.300	0.251	0.000	0.256	1.000
	2	14.300	0.251			

ตาราง ข.3 การทดลองหาค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$ เมื่อใช้อากาศเป็นสารออกซิไดซ์
ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ครั้งที่	ปริมาตร (มล.)	น้ำหนัก Ce^{+4} (กรัม)	% Deviation	น้ำหนัก Ce^{+4} เฉลี่ย (กรัม)	ค่า $(Ce^{4+} - Ce^{4+,o}) / Ce^{3+,o}$
0	1	9.100	0.160	0.000	0.160	0.000
	2	9.100	0.160			
15	1	10.825	0.190	0.031	0.190	0.319
	2	10.850	0.191			
30	1	11.050	0.194	0.031	0.194	0.360
	2	11.075	0.195			
45	1	12.075	0.212	0.031	0.212	0.544
	2	12.050	0.212			
60	1	13.050	0.229	0.000	0.229	0.725
	2	13.050	0.229			
75	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
90	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
105	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
120	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
135	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
150	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
165	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			
180	1	14.550	0.256	0.000	0.256	1.000
	2	14.550	0.256			

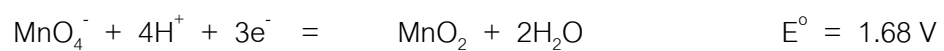
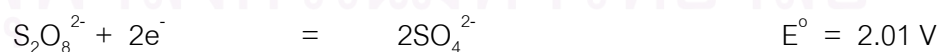
ภาคผนวก ข
ข้อมูลการทดลอง

ข.1 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

ตารางที่ ข. 1 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของธาตุหายาก

สัญลักษณ์	°E ₂₉₈ ,V	สัญลักษณ์	°E ₂₉₈ ,V
Couple Ln⁰ – Ln^{III}			
		Ln (s) Ln³⁺ (aq) + 3e⁻	
Y	+2.37	Gd	+2.40
La	+2.52	Tb	+2.39
Ce	+2.48	Dy	+2.35
Pr	+2.47	Ho	+2.32
Nd	+2.44	Er	+2.30
Pm	+2.42	Tm	+2.28
Sm	+2.41	Yb	+2.27
Eu	+2.41	Lu	+2.25
Couple Ln^{II} – Ln^{III}			
		Ln²⁺ (aq) Ln³⁺ (aq) + e⁻	
Sm	+1.55	Yb	+1.15
Eu	+0.43		
Couple Ln^{III} – Ln^{IV}			
		Ln³⁺ (aq) Ln⁴⁺ (aq) + e⁻	
Ce	-1.61	Pr	-2.86

การเลือกสารออกซิไดซ์ได้มาจากความสามารถในการออกซิไดซ์โดยดูได้จาก
ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานดังนี้



ข.2 การคำนวณหาค่า $(\text{Ce}^{4+} - \text{Ce},\text{o}^{4+})/\text{Ce},\text{o}^{3+}$

เมื่อ Ce,o^4 คือปริมาณซีเรียมเลขออกซิเดชันเป็น 4 ที่มีอยู่เริ่มต้น

Ce^{4+} คือปริมาณซีเรียมเลขออกซิเดชันเป็น 4 หลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

Ce,o^{3+} คือปริมาณซีเรียมเลขออกซิเดชันเป็น 3 ที่มีอยู่เริ่มต้น

ตัวอย่างการคำนวณ

$$\text{Total Ce} = 0.256 \text{ กรัม}$$

$$\text{Ce},\text{o}^{4+} = 0.160 \text{ กรัม}$$

$$\text{Ce},\text{o}^{3+} = \text{Total Ce} - \text{Ce}^{4+} = 0.096 \text{ กรัม}$$

ที่เวลา 180 นาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส วัดปริมาณ $\text{Ce}^{4+} = 0.198$ กรัม ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{สัดส่วนของ } \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} &= (0.198-0.160)/(0.096) \\ &= 0.3968 \end{aligned}$$

ข.3 ค่าเอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยา

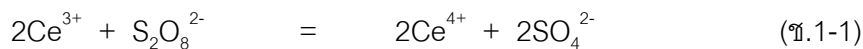
$$\Delta H_r = \Delta H_{r,\text{product}} - \Delta H_{r,\text{reactant}}$$

ตาราง ข.2 แสดงค่าเอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยามาตรฐานของไอออน

ไอออน	ค่าเอนทัลปี (แคลอรี)	ไอออน	ค่าเอนทัลปี (แคลอรี)
Ce^{3+}	-173.70	MnO_2	-60.04
Ce^{4+}	-126.20	H^+	-52.09
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	-324.32	H_2O	-68.32
SO_4^{2-}	-189.75	H_2O_2	-45.68
MnO_4^-	-134.26	O_2	0

ตัวอย่างการคำนวณค่าเอนทาลปีที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

จากสมการ



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2x(-126.2039.82)+2x(-189.75)]+[2x(-173.70) \\ &\quad +(-324.32)] \\ &= 39.82 \text{ แคลอรี} \quad (\text{ปฏิกิริยาดูดความร้อน}) \end{aligned}$$

ข.4 ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จากสมการของแวนท์ ฮอฟ

$$\ln(K_2/K_1) = -\Delta H_f/R(1/T_2-1/T_1) \quad (\text{ข.1-2})$$

จากตารางที่ 4.1 ค่าคงที่สมดุลจากข้อมูลการทดลองที่ 48 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 4.627 แทนค่าต่าง ๆ ในสมการ (ข.1-2)

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad k_2 &= 4.627 \times \exp[(-39.82/1.987) \times (1/328-1/321)] \\ &= 4.633 \end{aligned}$$

ข.5 ตัวอย่างการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สออกซิเจนในแก๊สไนโตรเจน

$$\text{จาก} \quad \frac{pD_{AB}}{(p_{cA}p_{cB})^{\frac{1}{3}}(T_{cA}T_{cB})^{\frac{5}{12}}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\frac{1}{2}}} = a\left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA}T_{cB}}}\right)^b \quad (\text{ข.5-1})$$

สำหรับแก๊สที่ไม่มีขีด $a = 2.745 \times 10^{-4}$ $b = 1.823$

จากตาราง B-1 : Byron B. R., Stewart W. E., and Lightfoot E. N., Transport Phenomena

	M	T _c	p _c
A (O ₂)	32.00	154.4	49.7
B (N ₂)	28.02	126.2	33.5

ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แทนค่าทั้งหมดลงในสมการ (ข.5-1)

$$\text{ดังนั้น} \quad D_{AB} = 0.245 \text{ cm}^2/\text{min}$$

ซ.6 การเตรียมสารสำหรับการวิเคราะห์ด้วยวิธีไตเตรชัน

1. วิธีเตรียมโดยใช้ Standard Ce โดยใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (สำหรับวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

- ชั่ง $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ประมาณ 5 กรัม ใส่ flask ขนาด 50 มิลลิลิตร
- เติมน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 98 % 2 มิลลิลิตร
- เติมสารละลาย 2% (w/v) $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ 2 มิลลิลิตร และเติม $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

1-2 กรัม

- นำไปให้ความร้อนนาน 10 นาที ทิ้งไว้ให้เย็น
- หยด indicator 2 หยด นำไปไตเตรทกับสารละลาย $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีฟ้าจางเมื่อถึงจุดยุติ

การคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย

$$\text{จาก } \frac{N_1 (\text{mol} / \text{l}) X V_1 (\text{ml})}{1000 (\text{mol} / \text{l})} = \frac{g \text{ of } (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6}{M.W. \text{ of } (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6} \quad (1)$$

2. วิธีเตรียมไตเตรนต์ สำหรับใช้วิเคราะห์ปริมาณ Ce

- นำสารละลาย $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30 กรัม เติมน้ำกลั่น คนจนละลายหมด
- เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 10 มิลลิลิตร
- ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 1000 มิลลิลิตร
- นำไปไตเตรทกับ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ เพื่อคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของ

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ใช้สมการ (1))

3. วิธีเตรียม ferriin indicator

- ชั่ง 1, 10 Phenanthroline 5 กรัม ละลายด้วย 95% ethanol เล็กน้อย (2-3 มิลลิลิตร)

เทใส่ในขวดวัดปริมาตร

- ชั่ง $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.0693 กรัม ละลายด้วย 1 M H_2SO_4 เล็กน้อย เทรวมกันในขวดวัดปริมาตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

ภาคผนวก ช.

ข้อมูลศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก

ศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายากเป็นหน่วยงานในสังกัดกองเคมี สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม จัดตั้งขึ้นโดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเป็นการเตรียมพร้อมสำหรับนโยบายการพัฒนาพลังงานนิวเคลียร์ของประเทศในอนาคต และเพื่อตอบสนองต่อแนวทางและเป้าหมายของแผนพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของประเทศในอันที่จะเพิ่มพูนมูลค่าของทรัพยากรธรรมชาติของประเทศโดยใช้เทคโนโลยีสมัยใหม่ กล่าวคือจากการประเมินผลทางเศรษฐกิจของการแปรสภาพแรมโมนาไซต์ พบว่าแรมโมนาไซต์ 1 ตัน ในปัจจุบันราคาประมาณตันละ 12,500.-บาท จะผลิตวัสดุต้นกำเนิดเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ มูลค่าประมาณ 28,000.-บาท และจะผลิตผลผลิตธาตุหายากเป็นมูลค่าประมาณ 265,000.-บาท รวมมูลค่าผลผลิตทั้งสิ้น 293,000.-บาท โดยมต้นทุนค่าใช้จ่ายรวมทั้งสิ้นเฉลี่ยละ 150,000.-บาท ดังนั้น จึงเป็นมูลค่าที่เพิ่มขึ้นตันละ 143,000.-บาท หรือเป็นการเพิ่มมูลค่าของแรมโมนาไซต์ขึ้นอีกประมาณ 11.5 เท่าตัว นอกจากนี้การจัดตั้งศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายากยังมีผลทางอ้อมต่ออุตสาหกรรมเหมืองแร่ของประเทศอีกด้วย การที่ศูนย์ฯ รับผิดชอบแรมโมนาไซต์ปีละ 300 ตัน เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบป้อนโรงงานนั้น จึงเท่ากับเป็นการอนุรักษ์การทำเหมืองแร่ของไทย เพราะแรมโมนาไซต์เป็นผลพลอยได้จากการทำเหมืองแร่โลหะหนักและการแยกทรายชายหาด

วัตถุประสงค์หลักของศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก มีดังนี้

- เพื่อเป็นการริเริ่มให้มีการแปรสภาพแรมโมนาไซต์ให้ได้ผลผลิตที่มีมูลค่าสูงด้วยกรรมวิธีที่ทันสมัยขึ้นในประเทศไทย
- เพื่อพัฒนาระบบวิธีผลิตสารประกอบธาตุหายากที่มีความบริสุทธิ์ทางเคมี และมีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับใช้ในกิจกรรมอุตสาหกรรมต่างๆ ทดแทนการนำเข้าได้ส่วนหนึ่ง และส่งออกผลผลิตกิ่งสำเร็จรูปที่มีมูลค่าสูงขึ้นอีกส่วนหนึ่ง
- เป็นศูนย์รวมการศึกษาวิจัย ฝึกอบรมด้านโลหะวิทยาของเหลว รวมทั้งการศึกษาวิจัยการใช้ประโยชน์ธาตุหายากของประเทศ
- เพื่อเป็นมูลเหตุจูงใจให้มีการอนุรักษ์และพัฒนาการทำแรมโมนาไซต์รวมทั้งแร่ดีบุกและหางแร่ดีบุกอื่น ๆ ด้วย
- เพื่อให้ได้ยูเรเนียมและทอเรียมมากพอที่จะใช้ในการพัฒนาเทคนิคการผลิตเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ในโอกาสต่อไป

กระบวนการผลิตของศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก ใช้โซดาไฟ (NaOH) เข้มข้น ในการ แปรสภาพแร่โมนาไซต์ ซึ่งเรียกว่า “กระบวนการต่าง” (alkali process) ประกอบด้วย กิจกรรมหลัก 3 อย่าง คือ

1. การแปรสภาพแร่โมนาไซต์
2. การแยกธาตุวัสดุนิวเคลียร์ ได้แก่ ยูเรเนียมและทอเรียม
3. การแยกธาตุหายาก

เพื่อให้กิจกรรมหลักทั้ง 3 อย่างดำเนินไปได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงมีกิจกรรมสนับสนุนอีก 2 อย่าง ได้แก่

1. กิจกรรมห้องปฏิบัติการเคมีควบคุมคุณภาพ
2. กิจกรรมซ่อมบำรุงและบริการ

ขั้นตอนที่จัดเป็นหัวใจของกิจกรรมแปรสภาพแร่โมนาไซต์ ได้แก่ การบดแร่ให้ได้ แร่โมนาไซต์ที่ละเอียด สามารถลอดผ่านตะแกรงร่อนขนาด # 350 mesh อันเป็นการ เพิ่มผิวสัมผัสขณะย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยด่าง ช่วยให้การย่อยแร่เป็นไปอย่างรวดเร็ว มีประสิทธิภาพ สูง และเพื่อป้องกันการฟุ้งกระจายของแร่โมนาไซต์ ซึ่งมียูเรเนียมและทอเรียม เจือปนอยู่ด้วย เครื่องบดแร่ที่ใช้จึงได้รับการออกแบบเป็นเครื่องบดแร่ และคัดขนาดแร่แบบเปียก

การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซดาไฟเข้มข้น (50% NaOH) และใช้อุณหภูมิ 140 °C นาน 4 ชั่วโมง ทำให้คุณสมบัติของแร่ เปลี่ยนจากสารประกอบฟอสเฟต เป็นสารประกอบ ไฮดรอกไซด์ ซึ่งสารประกอบนี้จะถูกแยกธาตุได้ง่ายขึ้น ด้วยกรรมวิธีทางเคมีธรรมดาภายใต้ อุณหภูมิ ปกติในขั้นนี้จะได้ผลพลอยได้ คือ ไตรโซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4) เป็นผลิตภัณฑ์ตัวแรก ของกระบวนการ แร่ที่ผ่านการย่อยแล้ว จะประกอบด้วยสารประกอบไฮดรอกไซด์ของกลุ่ม ธาตุหายาก ยูเรเนียมและ ทอเรียม ซึ่งเมื่อนำไปละลายด้วยกรดเกลือ (HCl) และนำมา เลือกลงตะกอน (selectiveprecipitation) ด้วยด่างเจือจาง (20% NaOH) ความเป็นกรดต่างประมาณ 4.5 สารประกอบไฮดรอกไซด์ของยูเรเนียมปนกับทอเรียมจะถูกแยก ออกจากกลุ่มธาตุหายาก พร้อมทั้งจะนำไปสกัดแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกัน สำหรับทำ วัสดุนิวเคลียร์ต่อไป ส่วนกลุ่มธาตุหายากที่ยังคงเหลืออยู่ในสารละลายกรดเกลือ จะถูกนำไปแยก เป็นธาตุหายากเฉพาะกลุ่ม (light or heavy rare earth groups) หรือธาตุหายากเฉพาะตัว (individual rare earths) ต่อไป

กรรมวิธีสกัดด้วยของเหลว (liquid-liquid extraction) อาศัยความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะระหว่างของเหลว 2 ชนิด ซึ่งจะแยกชั้นจากกันโดยธรรมชาติ ตัวอย่างเช่น น้ำกับน้ำมัน และคุณสมบัตินี้ถูกนำมาใช้ในการแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกันได้

สารประกอบไฮดรอกไซด์ของยูเรเนียมปนกับทอเรียมจากขั้นตอนแปรสภาพแร่ จะถูกนำมาละลายด้วยกรดดินประสิว (HNO_3) เป็นสารละลายชั้นน้ำ (aqueous phase) ส่วนสารละลายชั้นน้ำมัน (organic phase) ที่ใช้ ได้แก่ tributyl phosphate (TBP) เจือจางด้วยน้ำมันก๊าดในอัตราส่วน 5:95 โดยปริมาตร TBP มีคุณสมบัติพิเศษ ซึ่งจะละลายยูเรเนียมได้ดีกว่าทอเรียม ดังนั้นเมื่อใช้อุปกรณ์ที่ออกแบบพิเศษ ให้สารละลายกรดดินประสิวของยูเรเนียมและทอเรียม เกิดการผสมตัวกับสารละลาย TBP แล้วปล่อยให้แยกชั้นออกจากกันตามธรรมชาติ ยูเรเนียมก็จะถูกละลายเข้าไปอยู่ในชั้นของ TBP ทั้งทอเรียมให้ยังคงละลายอยู่ในสารละลายกรดดินประสิวเช่นเดิม อุปกรณ์พิเศษที่กล่าวถึงนี้มีมากมายหลายแบบ แต่ที่เลือกนำมาใช้สกัดยูเรเนียมนี้ ได้แก่ pulsed perforated-plate column

ยูเรเนียมที่สกัดได้จะถูกนำไปสกัดซ้ำอีกครั้งหนึ่งให้สะอาดที่สุด จากนั้นจึงตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เป็นแอมโมเนียมไดยูเรเนท $[(\text{NH}_4)_2\text{XU}_2\text{O}_7]$ หรือที่เรียกกันว่า "เค้กเหลือง" (Yellow Cake)

ทอเรียมที่ยังคงเหลืออยู่ในสารละลายกรดดินประสิว อาจยังมีธาตุหายากปะปนอยู่บ้างเล็กน้อย และเพื่อให้ได้ทอเรียมสะอาด จึงต้องนำมาสกัดอีกครั้งหนึ่งด้วยสารละลาย TBP ในน้ำมันก๊าดในอัตราส่วน 40:60 โดยปริมาตร อุปกรณ์ที่ใช้สกัดในขั้นตอนนี้เรียกว่า mixer settler

ภายหลังการแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกไปจากกลุ่มธาตุหายากจนหมดแล้วยังจะมีสารกัมมันตรังสี ซึ่งเป็นผลผลิตจากการสลายตัวของยูเรเนียมและทอเรียมตกค้างอยู่บ้าง ดังนั้นก่อนแยกธาตุหายากต่อไป จึงต้องแยกสารกัมมันตรังสีเหล่านั้นออกไป ซึ่งธาตุหลักในกลุ่มนี้ ได้แก่ เรเดียม (Ra) โดยให้ตกตะกอนร่วมกับแบเรียม (Ba) แยกออกมา ในรูปตะกอนซัลเฟต

การแยกธาตุหายากใช้กรรมวิธีสกัดด้วยของเหลวอัตราส่วนของ TBP : น้ำมันก๊าด 1 เคาะเป็น 50:50 แบ่งการสกัดได้เป็น 4 ขั้นตอน คือ

1. สกัดซีเรียม (Ce) ออกก่อนโดยใช้ mixer settler

2. สกัดธาตุหายากที่เหลือให้แยกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มแลนทานัม (La) ปนกับเพรซีโอดีเมียม (Pr) และกลุ่มนีโอดีเมียมปนกับธาตุหายากอื่น ๆ ที่เหลืออยู่ ซึ่งส่วนใหญ่ ได้แก่ ธาตุหายากกลุ่มหนัก (heavy rare earth) มีหมายเลขอะตอมตั้งแต่ 64 ถึง 71 การสกัดใช้ pulsed perforated-plate column

3. นำกลุ่มนีโอดีเมียมกับธาตุหายากอื่นที่เหลือมาสกัดด้วย pulsed perforated-plate column เพื่อแยกนีโอดีเมียมออกไป

4. ส่วนธาตุหายากที่เหลือแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนหนึ่งนำไปตกผลึกเป็นแรเอิร์ทคลอไรด์ผสม (mixed RECl₃) ซึ่งสามารถนำออกจำหน่ายได้ อีกส่วนหนึ่งนำไปแยกเป็นธาตุหายาก เฉพาะตัวด้วยกรรมวิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange chromatography) ด้วยกรรมวิธีนี้แม้จะใช้เวลาทำงานนานแต่ธาตุหายากเฉพาะตัวที่ผลิตได้จะมีความบริสุทธิ์สูงและมีราคาสูงมาก



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวเพ็ญโฉม พจนธารี สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร ในปีการศึกษา 2538 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2541



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย