

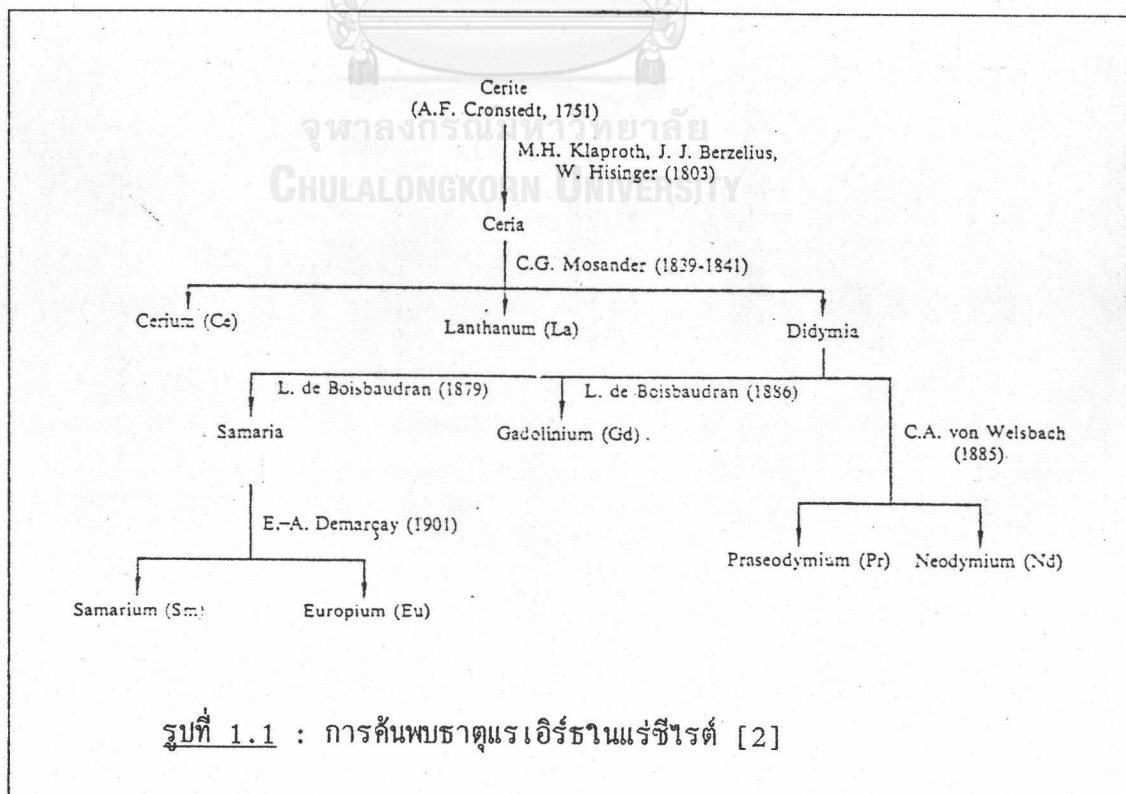


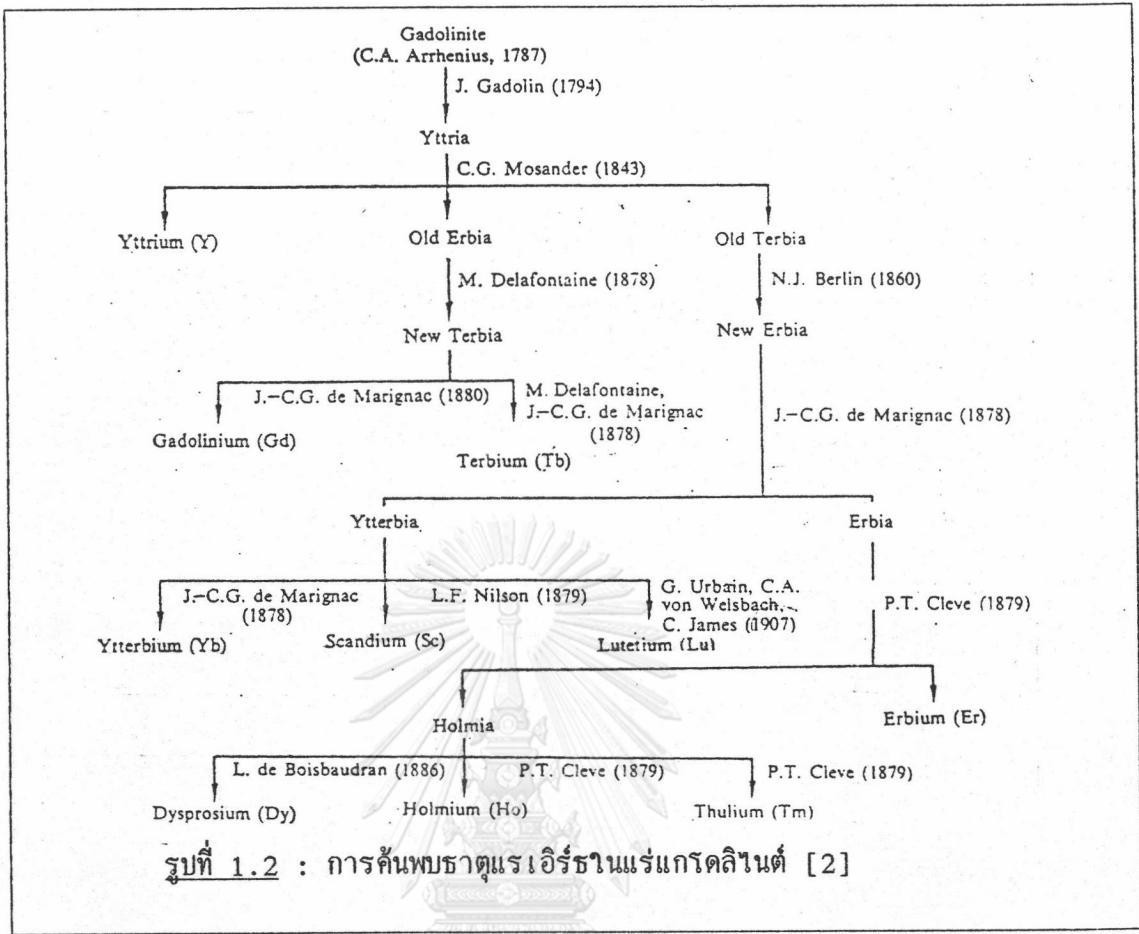
บทที่ 1

บทนำ

1.1) ธาตุแร่เอิร์ธ

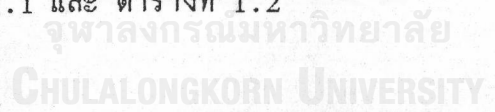
ธาตุแร่เอิร์ธประกอบด้วย ธาตุทั้งหมด 15 ธาตุ [1] คือ Yttrium (Y), Lanthanum (La), Cerium (Ce), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) และ Lutetium (Lu) โดยพบว่าสมบัติทางเคมี และ ภายภาพของธาตุเหล่านี้คล้ายคลึงกันมาก ธาตุแร่เอิร์ธที่พบครั้งแรกพบในรูปกลุ่มธาตุแร่เอิร์ธ ในแร่แกโดลิไนต์ (Gadolinite) โดย Carl Axel Arrhenius ในปี 1787 [2] จากการศึกษาแยกองค์ประกอบแร่ซีไรต์ และ แกโดลิไนต์ ทำให้พบธาตุแร่เอิร์ธต่างๆ อีกมากมายดังแสดงในรูปที่ 1.1 และ 1.2





รูปที่ 1.2 : การค้นพบธาตุแร่เอิร์ซในแร่แกโดลิไนต์ [2]

สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมีของธาตุแร่เอิร์ซทั้ง 15 ธาตุ สามารถรวบรวมแสดงดังในตารางที่ 1.1 และ ตารางที่ 1.2



ตารางที่ 1.1 : การจัดอิเล็กตรอนของธาตุแร่เอิร์ซ [2]

Atomic No.	Symbol	Configuration (spectroscopic term)			
		Ln ⁰	Ln ⁻	Ln ²⁺	Ln ³⁺
57	La	5d ¹ 6s ² (2D _{3/2})	5d ² (3F ₂)	5d ¹ (2D _{3/2})	4f ⁰ (1S ₀)
58	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ² (1G ₄)	4f ¹ 5d ¹ 6s ¹ (2G _{7/2})	4f ² (3H ₄)	4f ¹ (2F _{5/2})
59	Pr	4f ³ 6s ² (4I _{9/2})	4f ³ 6s ¹ (5I ₄)	4f ³ (4I _{9/2})	4f ² (3H ₄)
60	Nd	4f ⁴ 6s ² (5I ₄)	4f ⁴ 6s ¹ (6I _{7/2})	4f ⁴ (5I ₄)	4f ³ (4I _{9/2})
61	Pm	4f ⁵ 6s ² (6H _{5/2})	4f ⁵ 6s ¹ (7H ₂)	4f ⁵ (6H _{5/2})	4f ⁴ (5I ₄)
62	Sm	4f ⁶ 6s ² (7F ₀)	4f ⁶ 6s ¹ (8F _{1/2})	4f ⁶ (7F ₀)	4f ⁵ (6H _{5/2})
63	Eu	4f ⁷ 6s ² (8S _{7/2})	4f ⁷ 6s ¹ (9S ₂)	4f ⁷ (8S _{7/2})	4f ⁶ (7F ₀)
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ² (9D ₂)	4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹ (10D _{5/2})	4f ⁷ 5d ¹ (9D ₂)	4f ⁷ (8S _{7/2})
65*	Tb	4f ⁹ 6s ² (6H _{15/2})	4f ⁹ 6s ¹ (7H ₈)	4f ⁹ (6H _{15/2})	4f ⁸ (7F ₆)
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ² (5I ₈)	4f ¹⁰ 6s ¹ (6I _{17/2})	4f ¹⁰ (5I ₈)	4f ⁹ (6H _{15/2})
67	Ho	4f ¹¹ 6s ² (4I _{15/2})	4f ¹¹ 6s ¹ (5I ₈)	4f ¹¹ (4I _{15/2})	4f ¹⁰ (5I ₈)
68	Er	4f ¹² 6s ² (3H ₆)	4f ¹² 6s ¹ (4H _{13/2})	4f ¹² (3H ₆)	4f ¹¹ (4I _{15/2})
69	Tm	4f ¹³ 6s ² (2F _{7/2})	4f ¹³ 6s ¹ (3F ₄)	4f ¹³ (2F _{7/2})	4f ¹² (3H ₆)
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ² (1S ₀)	4f ¹⁴ 6s ¹ (2S _{1/2})	4f ¹⁴ (1S ₀)	4f ¹³ (2F _{7/2})
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² (2D _{3/2})	4f ¹⁴ 6s ² (1S ₀)	4f ¹⁴ 6s ¹ (2S _{1/2})	4f ¹⁴ (1S ₀)

* Ground states of Tb⁰ and Tb⁺ may be 4f⁸5d¹6s² and 4f⁸5d¹6s¹ respectively.

ตารางที่ 1.2 : ค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันมาตรฐานของธาตุแอรเอิร์ธ [2]

Symbol	E_{298}° in volts ^a			
	$\text{Ln}(c) = \text{Ln}^{3+}(\text{aq}) + 3e^-$	$\text{Ln}(c) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{Ln}(\text{OH})_3(c) + 3e^-$	$\text{Ln}^{2+}(\text{aq}) = \text{Ln}^{3+}(\text{aq}) + e^-$	$\text{Ln}^{3+}(\text{aq}) = \text{Ln}^{4+}(\text{aq}) + e^-$
La	+2.522	-2.90		
Ce	2.483	2.87		-1.74 ^b
Pr	2.462	2.85		ca. -2.86
Nd	2.431	2.84		
Pm	2.423	2.84		
Sm	2.414	2.83	+1.55	
Eu	2.407	2.83	0.43	
Gd	2.397	2.82		
Tb	2.391	2.79		
Dy	2.353	2.78		
Ho	2.319	2.77		
Er	2.296	2.75		
Tm	2.278	2.74		
Yb	2.267	2.73	1.15	
Lu	2.255	2.72		
Y	2.372	2.81		

^a Many values estimated.

^b In perchlorate solution.

การจัดอิเล็กตรอนของธาตุแอรเอิร์ธ (ตารางที่ 1.1) จะเป็น $ns^2(n-2)f^m$ ยกเว้น 1La และ Y มีการจัดแบบ $ns^2(n-1)d^1$ ซึ่งเป็นการจัดลักษณะเดียวกับธาตุแทรนซิชัน และ Ce, Gd และ Lu ซึ่งจัดเป็นธาตุตัวแรก, ตัวกลาง และ ตัวสุดท้ายในอนุกรมแลนทานไนด์ (Lanthanide series) ที่มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^m$ ธาตุแอรเอิร์ธทั่วไปมีเลขออกซิเดชันที่พบมากที่สุดเป็น +3 (Ln^{3+}) และ มีการจัดอิเล็กตรอนในวงนอกสุดของ Ln^{3+} จาก La^{3+} ถึง Lu^{3+} เป็น $4f^0$ ถึง $4f^{14}$ และสำหรับ Y^{3+} จะมีการจัดอิเล็กตรอนเป็นเช่นเดียวกับ Kr

ตารางที่ 1.3 : ขนาดอะตอม และ คริสตัลเรเดียสของธาตุแรเอิร์ธ และธาตุบาง

ชนิด [2]

Atomic No.	Symbol	Atomic radius ^a (Å)	Crystal radius (Å)		
			+2 ^b	+3 ^c	+4 ^b
21	Sc	1.641 (α)		0.68 ^b	
39	Y	1.801 (α)		0.88 ^b	
57	La	1.877 (α)		1.061	
58	Ce	1.824 (γ)		1.034	0.92
59	Pr	1.828 (α)		1.013	0.90
60	Nd	1.821		0.995	
61	Pm	(1.810) ^d		(0.979) ^d	
62	Sm	1.802 (α)	1.11	0.964	
63	Eu	2.042	1.09	0.950	
64	Gd	1.802 (α)		0.938	
65	Tb	1.782 (α)		0.923	0.84
66	Dy	1.773		0.908	
67	Ho	1.766		0.894	
68	Er	1.757		0.881	
69	Tm	1.746	0.94	0.869	
70	Yb	1.940 (α)	0.93	0.858	
71	Lu	1.734		0.848	
89	Ac	1.878		1.11 ^b	

^a For coordination number = 12 and modification listed. Non-hexagonal crystal structures = γ-Ce, fcc; α-Sm, rhomb; Eu, bcc; α-Yb, fcc; Ac, fcc. (Data from A. H. Daane, in *The Rare Earths*, John Wiley, New York (1961), Ch. 13; K. A. Gschneider, *ibid.*, Ch. 14 (see Table 22).

^b W. H. Zachariasen in *The Actinide Elements*, McGraw-Hill, New York (1954), p. 775.

^c D. H. Templeton and C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 5237.

^d Estimated.

โดยทั่วไปแล้วธาตุแรเอิร์ธจะแสดงสมบัติทางเคมีที่คล้ายคลึงกันพอสมควร ทำให้เป็นอุปสรรคต่อการแยกธาตุเหล่านี้ออกจากกัน แต่เมื่อพิจารณาขนาดของอะตอม และ ขนาดไอออน (Ln^{3+}) แล้วพบว่าขนาดจะลดลงอย่างต่อเนื่องจาก La ถึง Lu ยกเว้น Eu และ Yb ทำให้ธาตุที่มีเลขอะตอมสูง มีขนาดเล็กกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำ (ตารางที่ 1.3) ซึ่งความแตกต่างของขนาดนี้ ทำให้แรเอิร์ธยังคงแสดงความแตกต่างในการเกิดปฏิกิริยาเคมีอยู่บ้าง สามารถแบ่งธาตุแรเอิร์ธออก 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ

1) Cerium group (Light rare earth group) เป็นพวกที่มีสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกับ Ce ซึ่งประกอบด้วยธาตุที่มีเลขอะตอม ตั้งแต่ 58-60 คือ ตั้งแต่ Ce-Eu และ ยังรวมถึง La ด้วย

2) Yttrium group (Heavy rare earth group) เป็นพวกที่มีสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกับ Y ประกอบด้วย Y และธาตุที่มีเลขอะตอม ตั้งแต่ 65-71 คือ ตั้งแต่ Gd-Lu



ธาตุแรเอิร์ธ ปราภณในธรรมชาติในรูปสารประกอบฟอสเฟต (Phosphate) และ ซิลิเกต (Silicate) เป็นส่วนใหญ่ ตัวอย่างแร่ และ แหล่งแร่แรเอิร์ธ ซึ่งแบ่งตาม Cerium group และ Yttrium-group แสดงดังตารางที่ 1.4

ตารางที่ 1.4 : แหล่งแร่ และ องค์ประกอบของแร่แรเอิร์ธที่สำคัญ [2]

Name	Composition*		Location of significant deposits
	Idealized	Analytical	
<i>1. Cerium Group Minerals</i>			
Bastnaesite	$(Ce)_2CO_3F$	65-70% Ce earths < 1% Y earths	California; Colorado; New Mexico; Sweden; USSR; Madagascar
Monazite	$(Ce)_2PO_4$	Ca, Ba, SO_4 , SiO_2 49-74% Ce earths 1-4% Y earths 5-12% ThO_2 1-2% SiO_2 tr. U	Travancore; India; Union of South Africa; Brazil; Australia; USSR; Sweden; Idaho; North and South Carolina; Florida
Cerite	$(Ce)_2M^{II}H_3Si_3O_{13}$ ($M^{II} = Ca, Fe$)	51-72% Ce earths tr.-7.6% Y earths tr. Th, U, Zr	Sweden; Caucasus
<i>2. Yttrium Group Minerals</i>			
Euxenite ^b	$(Y)(Nb, Ta)TiO_6 \cdot xH_2O$	13-35% Y earths 2-8% Ce earths 20-23% TiO_2	Australia; Idaho; Canada; Scandinavia; Madagascar
Xenotime	$(Y)PO_4$	25-35% (Nb, Ta) $_2O_5$ 54-65% Y earths ca. 0.1% Ce earths up to 3% ThO_2 up to 3.5% U_3O_8 2-3% ZrO_2 up to 4% SiO_2	Norway; Sweden; Madagascar; Brazil; North Carolina; Colorado
Gadolinite	$(Y)_2M_3^{II}Si_2O_{10}$ ($M^{II} = Fe, Be$)	35-48% Y earths 2-17% Ce earths up to 11.6% BeO tr. Th	Sweden; Norway; Texas; Colorado

ในประเทศไทยขุดพบแร่ Monazite และ Xenotime ได้ในทางภาคใต้ โดยแร่ Xenotime จัดเป็นแหล่งสำคัญของธาตุ Yttrium มี Yttrium เป็นองค์ประกอบหลัก โดยปรากฏอยู่ประมาณ 40% ในรูปเปรียบเทียบของเปอร์เซนต์ออกไซด์ และ มีองค์ประกอบอื่น ดังแสดงในตารางที่ 1.5

ตารางที่ 1.5 : ตัวอย่างแร่ และ องค์ประกอบแร่แรเอิร์ทในประเทศไทย [3]

ธาตุ	% โดยประมาณคิดในรูปของ oxide
Y	43.0
Si	33.0
Zr	8.9
Ti	1.7
Fe	8.5

ธาตุอื่นที่พบได้แก่ Ce, La, Th, U, Yb, Er, Gd และ Nb

1.2) เคมีโคออร์ดิเนชันของธาตุแรเอิร์ท

ธาตุแรเอิร์ทจัดเป็นธาตุแทรนซิชันชนิดหนึ่ง จึงทำให้สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ (ligand) ต่างๆ ได้ โดยสามารถสรุปลักษณะสำคัญของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุแรเอิร์ทได้ดังนี้

- 1) ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ลิแกนด์จะเข้าจับกับแรเอิร์ทไอออนจนอิเล็กตรอนวงนอกของแรเอิร์ทไอออนครบตามการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบก๊าซเฉื่อย โดย 4f orbital จะไม่ถูกใช้ในการสร้างพันธะเพียงแต่จะส่งผลในการบดบังการเกิดพันธะระหว่าง โลหะ และลิแกนด์
- 2) กรณีที่ตัวทำละลายเป็นน้ำในสภาวะกรด น้ำจะจับกับโลหะอย่างแข็งแรง และจะขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของลิแกนด์ชนิดอื่น
- 3) การเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนลิแกนด์ ระหว่างลิแกนด์กับตัวทำละลายที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอนได้จะเกิดได้รวดเร็วมาก ทำให้การแยก geometrical และ optical isomer ทำได้ยาก

4) เมื่อขนาดของแรเอิร์ทไอออนใหญ่ขึ้น การกระทำระหว่าง (interaction) แรเอิร์ทไอออนกับลิแกนด์ทั้งแบบ covalent และ electrostatic จะลดลง

ตารางที่ 1.6 แสดงชนิดต่างๆของสารประกอบเชิงซ้อนของแรเอิร์ททั้งชนิดที่เป็น ion pair ในสารละลาย และ chelate เมื่อลิแกนด์เป็นชนิด multidentate ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้ สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นกลาง (neutral complex) หรือสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนประเภท 1:1 ($\text{Ln}^{3+} : \text{L} = 1:1$, L=ลิแกนด์) ซึ่งมักให้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุ (complex ion) และเป็นชนิดที่มีการศึกษากันมากด้วย ดังแสดงในตารางที่ 1.7

สารประกอบเชิงซ้อนของธาตุแรเอิร์ทส่วนใหญ่ แสดงค่าเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) ที่สูงกว่า 6 [4-16] ซึ่งต่างจากสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุแทรนซิชันอนุกรมที่หนึ่ง ตัวอย่างของสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้แสดงดังรูปที่ 1.3

ตารางที่ 1.6 : สารประกอบเชิงซ้อนของแรเอิร์ท [2]

Class	Oxidation state of Ln	Examples ^{a, b}
Ion-pair associations (in solution)	+3	LnX_2^+ (X = Cl, Br, I, NO_3 , SCN, ClO_4) LnSO_4^+ LnC_2O_4^+
	+4	$\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_n^{(3-n)}$ (n = 1-3)
Isolable adducts	+3	$\text{Ce}(\text{OH})_3^+$ $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ (x = 1-8) $\text{LnX}_3 \cdot 6 \text{ap}$ (x = SCN, I, ClO_4)
	+2	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{DMA}$
	+3	$\text{Eu}(\text{EDTA})_2^{2-}$ $\text{Ln}(\text{On})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln}(\text{diket})_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (x = 1-3) $(\text{BH})\text{Ln}(\text{diket})_4$ $\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3^-$ $\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$
Halo	+4	$\text{Ce}(\text{On})_4$ $\text{Ce}(\text{diket})_4$
	+3	$\text{M}^{\text{I}}\text{LnF}_4$, $\text{M}^{\text{I}}\text{LnF}_6$ $(\text{BH})_3\text{LnCl}_6$
	+4	$\text{M}^{\text{I}}\text{LnF}_6$ (Ln = Ce, Pr) $\text{M}^{\text{I}}\text{LnF}_7$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) $(\text{BH})_2\text{CeCl}_6$

^a Water molecules often present but not always indicated.

^b Abbreviations: ap, antipyrine; TBP, tri-*n*-butylphosphate; DMA, *N,N*-dimethylacetamide; On, 8-quinolinolate; B, organic amine or phosphine as a base. Others as used in text.

ตารางที่ 1.7 : ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนประเภท 1:1 ของแร่
เอิร์ธไวออน กับ ลิแกนด์ชนิดต่างๆ [2]

Ln ³⁺	log K ₁						
	NTA ^b (25°C)	EDTA ^c (20°C)	DTPA ^d (25°C)	IB ^e (25°C)	dipic ^f (20°C)	acac ^g (30°C)	NO ₃ ^{-h} (25°C)
La ³⁺	10.36	15.50	19.48	1.57	7.98	4.96	
Ce ³⁺	10.83	15.98	20.5	1.62	8.34	5.09	0.21
Pr ³⁺	11.07	16.40	21.07	1.80	8.63	5.27	
Nd ³⁺	11.26	16.61	21.60	1.91	8.78	5.30	
Sm ³⁺	11.53	17.14	22.34	2.00	8.86	5.59	
Eu ³⁺	11.52	17.35	22.39	1.98	8.84	5.87	0.31
Gd ³⁺	11.54	17.37	22.46	1.86	8.74	5.90	
Tb ³⁺	11.59	17.93	22.71	1.73	8.68	6.02	0.05
Dy ³⁺	11.74	18.30	22.82	1.65	8.69	6.03	
Ho ³⁺	11.90		22.78	1.63	8.72	6.05	
Er ³⁺	12.03	18.85	22.74	1.61	8.77	5.99	
Tm ³⁺	12.22	19.32	22.72	1.61	8.83	6.09	-0.25
Yb ³⁺	12.40	19.51	22.62	1.62	8.85	6.18	
Lu ³⁺	12.49	19.83	22.44	1.65	9.03	6.23	
Y ³⁺	11.48	18.09	22.05	1.64	8.46	5.87	

^a For uncertainties and exact conditions, see original papers.

^b NTA = nitrilotriacetate. T. Moeller and R. Ferrús, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 49.

^c EDTA = ethylenediamine-*N,N',N',N'*-tetraacetate. E. J. Wheelwright, F. H. Spedding, and G. Schwarzenbach, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4196 (1953); G. Schwarzenbach, R. Gut, and G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 937.

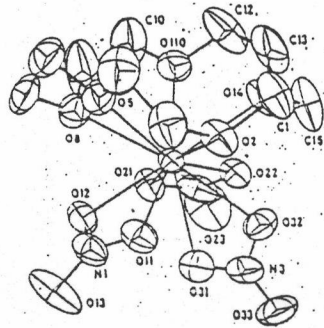
^d DTPA = diethylenetriamine-*N,N,N',N',N''*-pentaacetate. T. Moeller and L. C. Thompson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) 499.

^e IB = isobutyrate. G. R. Choppin and A. J. Graffeo, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1254.

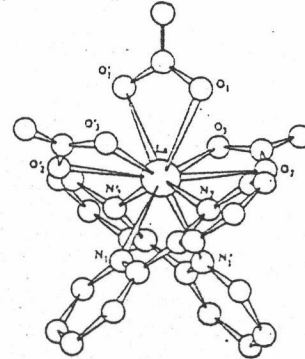
^f dipic = dipicolinate. I. Grenthe, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 360.

^g acac = acetylacetonate. I. Grenthe and W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6258.

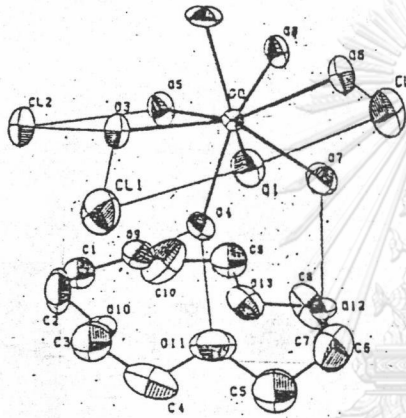
^h G. R. Choppin and W. F. Strazik, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1250.



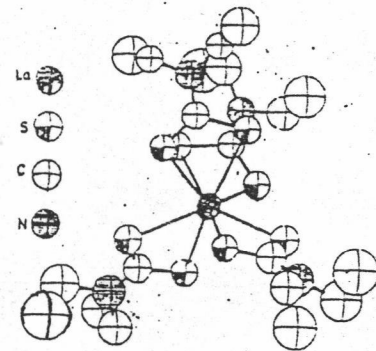
[Eu(NO₃)₃(15-crown-5)]



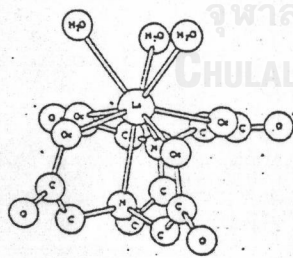
[La(NO₃)₃(bipy)₂]



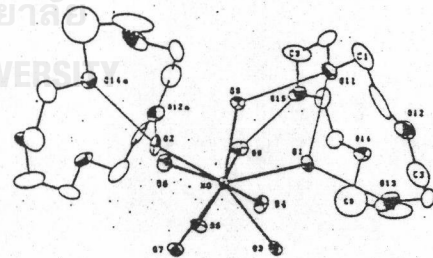
[Y(OH₂)₈]Cl₃(15-crown-5)



Na[La(Et₂dtc)₂]



[La(EDTA)(H₂O)₃]



[Nd(OH₂)₉]Cl₃(15-crown-5)H₂O

รูปที่ 1.3 : ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนของแลนทาไนด์ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันมากกว่า 6 [2,5-9]

1.3) การแยกธาตุแอรเอิร์ธ

การแยกธาตุแอรเอิร์ธออกจากกันทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากสมบัติของธาตุแอรเอิร์ธที่คล้ายคลึงกันทั้งในทางเคมีและในทางกายภาพ วิธีการแยกธาตุแอรเอิร์ธออกจากกันที่มีการใช้มาสามารถแบ่งได้เป็น 3 ลักษณะใหญ่ๆ คือ การเลือกใช้เลขออกซิเดชันที่เหมาะสม, ความแตกต่างของขนาดไอออน, ความแตกต่างของสมบัติทางกายภาพของสารประกอบบางประเภท

1.3.1) การเลือกใช้เลขออกซิเดชันที่เหมาะสม

การแยกอาศัยหลักการที่ว่าแอรเอิร์ธไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่างกัน สามารถเกิดสารประกอบที่มีสมบัติต่างกันเช่น เมื่อต้องการแยก Ce ออกจากธาตุแอรเอิร์ธอื่นๆ สามารถทำได้โดยเปลี่ยน Ce(III) ไปเป็น Ce(IV) แล้วทำการแยก Ce(IV) ออก โดยการตกตะกอน Ce(IV) ออกจาก Ln(III) อื่นๆ ได้ [17] หรือ ในการแยก Eu ออกจากธาตุแอรเอิร์ธอื่นๆ สามารถทำได้โดยทำการรีดิวส์ Eu(III) ให้เป็น Eu(II) โดยใช้ Zn ในสภาวะกรด แล้วตกตะกอนให้เป็นซัลเฟตที่ละลายน้ำได้ยากกว่าตะกอนซัลเฟตของแอรเอิร์ธอื่นๆ [18]

1.3.2) ความแตกต่างของขนาดไอออน

เป็นวิธีการที่อาศัยความแตกต่างของขนาดไอออนที่ต่างกัน ซึ่งส่งผลให้สามารถจะเกิดปฏิกิริยา และ เกิดสารประกอบได้ต่างกัน ซึ่งมีวิธีการหลายอย่างที่อาศัยสมบัติความแตกต่างของขนาดของแอรเอิร์ธไอออน [19]

1.3.2.1) การตกตะกอน [20] เป็นการแยกโดยอาศัยความแตกต่างของขนาดไอออนที่ทำให้ตะกอนแอรเอิร์ธที่ได้มีสมบัติการละลายต่างกัน วิธีนี้สามารถแยกแอรเอิร์ธที่มีขนาดต่างกันมากเท่านั้น ตัวอย่างความสามารถในการละลายน้ำของเกลือชนิดต่างๆ ของแอรเอิร์ธไอออน แสดงในตารางที่ 1.8

ตารางที่ 1.8 : ลำดับความสามารถในการละลายน้ำของตะกอนชนิดต่างๆ ของแอรเอิร์ธเปรียบเทียบกับ Y [20]

1.3.2.2) การสลายโดยความร้อน [2] ในการแยกโดยวิธีนี้จะทำการเผาเกลือของ ธาตุแร่เอิร์ธ กับ Oxo anion เช่น ไนเตรท ,ซัลเฟต ,อาซิเตท เพื่อให้ได้สารประกอบออกไซด์ เกลือของธาตุแร่เอิร์ธแต่ละตัวจะมีอุณหภูมิของการสลายตัวไปเป็นออกไซด์ต่างกันจึงทำให้แยกออกจากกันได้

1.3.2.3) การแลกเปลี่ยนไอออน [20] เป็นการแลกเปลี่ยนแคทไอออนในโครมาโตกราฟีคอลัมน์ (Chromatographic column) ด้วยแร่เอิร์ธไอออน ซึ่งเมื่อมีขนาดไอออนต่างกันแล้วยอมทำให้การแทนที่แคทไอออนบนคอลัมน์ต่างกันไปด้วย และ เมื่อทำการชะคอลัมน์ด้วยเฟสเคลื่อนที่ จะทำให้แร่เอิร์ธไอออนออกจากคอลัมน์ได้ต่างกัน เฟสเคลื่อนที่ ที่ใช้อาจทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ ทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนแร่เอิร์ธไอออนเพื่อนำแร่เอิร์ธไอออนให้หลุดออกจากคอลัมน์ได้

1.3.2.4) การสกัดด้วยตัวทำละลาย [21] เป็นการแยกโดยอาศัยความแตกต่างในการกระจายตัวของแร่เอิร์ธไอออนในวัฏภาคตัวทำละลายที่ต่างกัน โดยใช้ลิแกนด์ หรือ แอนไอออนขนาดใหญ่เป็นตัวจับแร่เอิร์ธไอออนแล้ว สามารถกระจายตัวเข้าสู่วัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ได้เช่น การสกัดด้วยฟอสเฟตเอสเทอร์ (Phosphate ester) หรือ กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) [22]

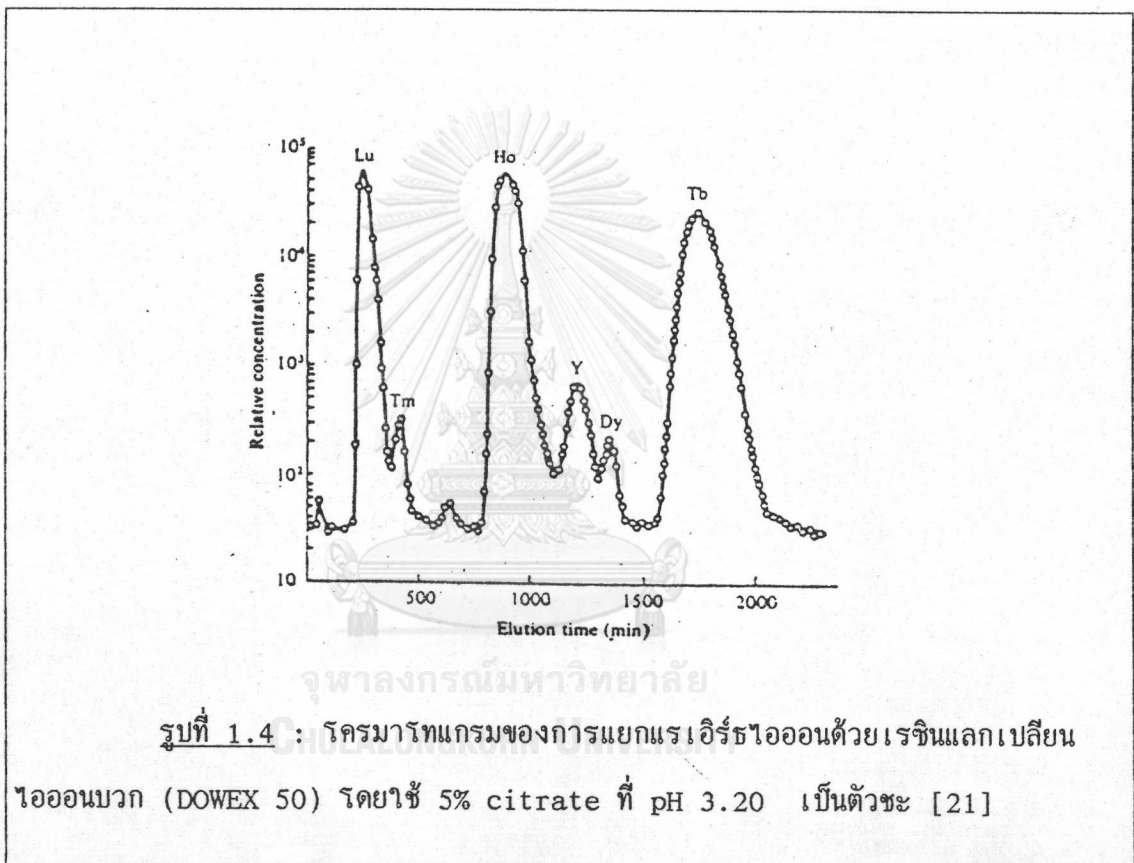
1.3.3) ความแตกต่างของสมบัติทางกายภาพ เป็นการอาศัยสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกันของสารประกอบของธาตุแร่เอิร์ธในการแยกเช่น การใช้สมบัติการระเหยที่แตกต่างกันของธาตุแร่เอิร์ธคลอไรด์แอนไฮดรัส (Rare earth chloride anhydrous) ในการแยกภายใต้อุณหภูมิต่างๆ ที่ความดันต่ำ [2] ซึ่งเป็นวิธีที่ทำได้ค่อนข้างยาก

1.4) การแยกธาตุแร่เอิร์ธด้วยวิธีทางโครมาโตกราฟี

การแยกธาตุแร่เอิร์ธทำได้หลายวิธีดังที่กล่าวมาแล้ววิธีหนึ่งที่ใช้ในการแยกธาตุแร่เอิร์ธคือโครมาโตกราฟี โดยอาศัยคุณสมบัติของแร่เอิร์ธไอออน หรือ สารประกอบเชิงซ้อนของแร่เอิร์ธไอออนที่สามารถจับกับเฟสที่อยู่กับที่ (stationary phase) ได้ต่างกัน ทำให้สามารถแยกแร่เอิร์ธออกจากกันได้ แบ่งการแยกแร่เอิร์ธด้วยวิธีทางโครมาโตกราฟีได้เป็น 2 ลักษณะ คือ

1.4.1) Ion exchange chromatography และ Ion chromatography

วิธีการนี้อาศัยความแตกต่างของแรงดึงดูดระหว่าง แคทไอออน และ แอนไอออน ตัวอย่างของการแยกแอร์เอิร์ทไอออนด้วยวิธีนี้ แต่เดิมนิยมใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกในการจับ แอร์เอิร์ทไอออนแล้วชะ (elute) เอาแอร์เอิร์ทไอออนออกจากคอลัมน์ เช่น การแยกแอร์เอิร์ทไอออนโดยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก โดยมี 5% citrate ที่ pH 3.20 เป็นตัวชะ [21] ซึ่งให้ผลค่อนข้างดีดังโครมาโทแกรมในรูปที่ 1.4



ต่อมาได้มีการพัฒนาการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิดอื่นๆ รวมทั้งตัวชะที่ต่างกัันอีกมากมาย [21-28] ดังแสดงในตารางที่ 1.9

1.4.2) Normal phase และ Reverse phase chromatography

นิยมศึกษาโดยอาศัยแอร์เอิร์ทไอออนมาทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ก่อน แล้วจึงแยกสารประกอบเชิงซ้อนด้วยระบบ HPLC ดังตัวอย่างการแยกธาตุแอร์เอิร์ทโดยใช้ลิแกนด์ 2-(2-arsenophenylazo)-1,8-dihydroxy-7-(4-chloro-2,6-dibromophenylazo)naphthalene-

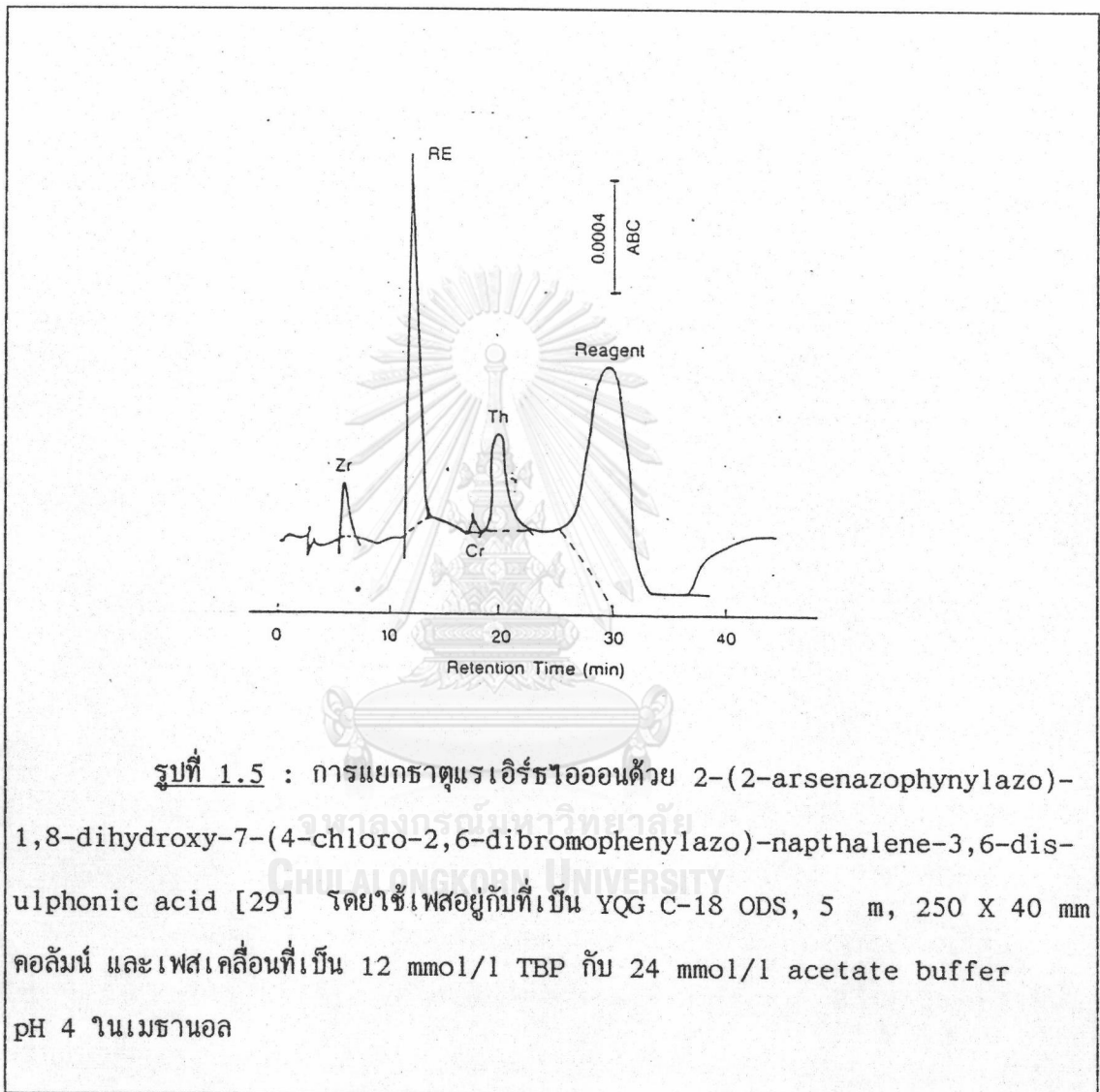
3,-6-disulfonic acid [29] มาทำปฏิกิริยากับแรเอิร์ธไอออนที่ pH 4 แล้วจึงนำไปแยกด้วย ระบบ HPLC

ตารางที่ 1.9 : ตัวอย่างการแยกธาตุแรเอิร์ธโดยวิธีไอออนเอกเซนจ์ครมาท

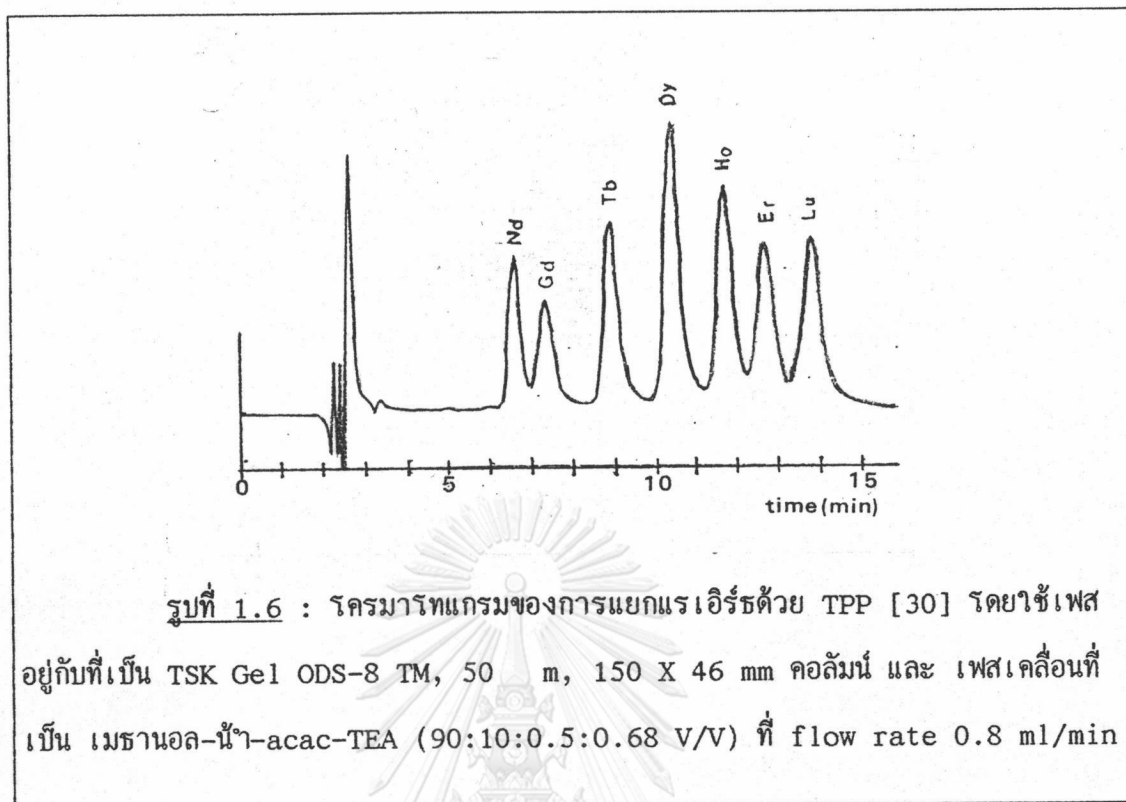
กราฟ[28]

Rare earth element	Separated from	Cation exchanger	Eluents
Ce	Alkali metals	Dowex 50, X8	(a) 1 N HCl (for alkali metals) (b) Strong HCl, or buffer solutions containing α -hydroxyisobutyric acid or EDTA (for Ce)
Eu, Dy, Gd, Sm and Y	Ca and Mg	Amberlite IR-120	(a) 1 N HCl (for Ca and Mg) (b) 12 N HCl (for rare earths)
†Sc, Y, Ce, Nd and La	Silicate rocks	Dowex 50	(a) 3 N HCl (for abundant elements) (b) 6 N HCl (for rare earths together with Sr and Ba and small amounts of Ca, Mg and Al)
Sc and rare earths	South African carbonatites	BioRad AG 50W, X8	(a) 1.75 N HCl (for Fe(III), Al, Ti, U, Be, etc.) (b) 3 N HCl (for Sc and rare earths)
Sc	Products of neutron activation	Zeo-Karb 225	(a) 1.5 N HCl (for univalent cations, Ca and some bi- and trivalent cations) (b) 3 N HCl (for Sc) (c) 6 N HCl (some tri- and tetravalent cations)
Y	Biological materials	Amberlite IR-120	(a) 0.4-0.8 N HCl (for mono- and divalent ions) (b) 6-7 N HCl (for Y)
Sc	Y, La, Ce, Sm, Er and Yb	BioRad AG 50W, X8	(a) 2 N H ₂ SO ₄ (for Sc) (b) 4 N HCl (for rare earths)
Rare earths	Phosphate and several cations	Dowex 50, X8	(a) Dilute H ₂ SO ₄ of pH 1 (for washing only) (b) Dilute HCl of pH 1.3 (for phosphate) (c) 1 N HCl (for Ca, Mg, Fe, Al and Ti) (d) 4 N HCl (for rare earths) (e) 3-6 N H ₂ SO ₄ (for Th)

โดยใช้ column C_{18} -reverse phase และใช้ UV-detector ตรวจสอบสารที่ได้ที่ความยาวคลื่น 638 นาโนเมตร ผลที่ได้พบว่าสามารถแยกธาตุแธรเนียมบางส่วนออกจากธาตุเรเอิร์ธได้ดังรูปที่ 1.5



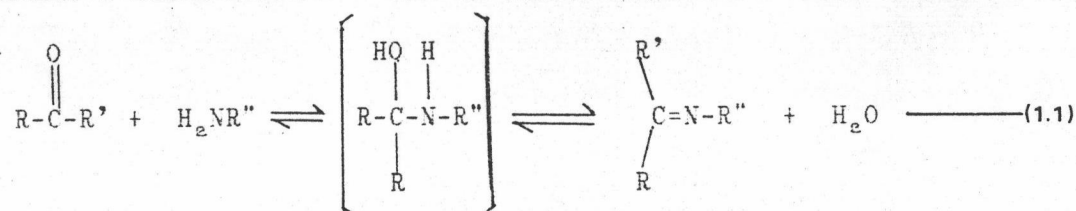
เมื่อใช้ TPP (tetraphenylphosphine กับ acetylacetone) เป็นลิแกนด์ในการทำปฏิกิริยากับเรเอิร์ธไอออน [30] พบว่าสามารถแยกเรเอิร์ธไอออนบางส่วนออกจากกัน โดยระบบ HPLC ด้วย column C_{18} -reverse phase และ เฟสเคลื่อนที่ ประกอบด้วย เมทานอล-น้ำ-Hacac-TEA (90:10:0.5:0.64 v/v) โครมาโทแกรมของการแยกแสดงในรูปที่ 1.6



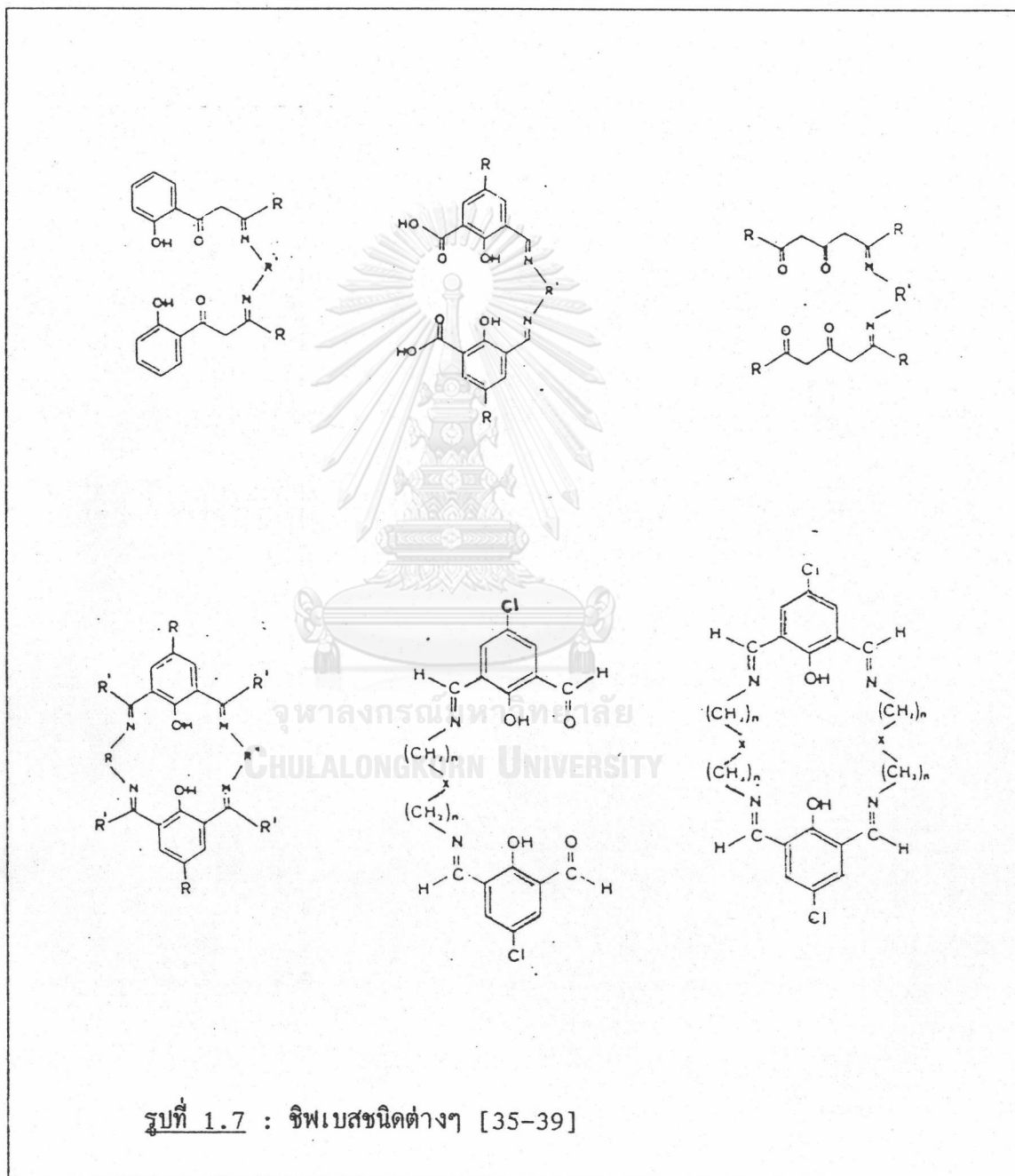
นอกจากนี้ยังมีการใช้ลิแกนด์ตัวอื่นอีกหลายชนิด [31-34]

1.5) สารประกอบซิปเบส และการประยุกต์ใช้งานทางโครมาโทกราฟี

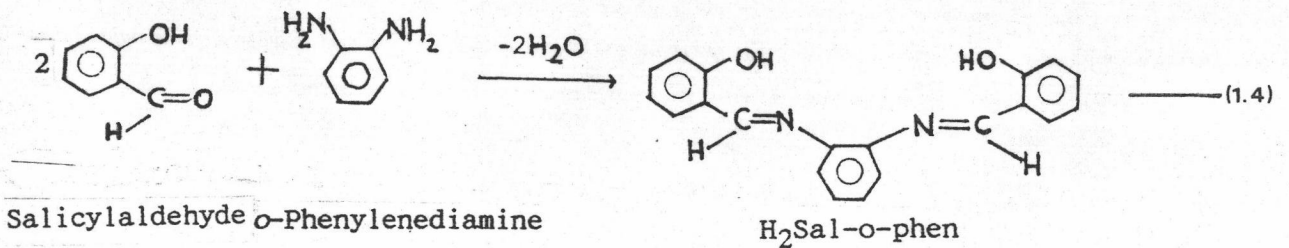
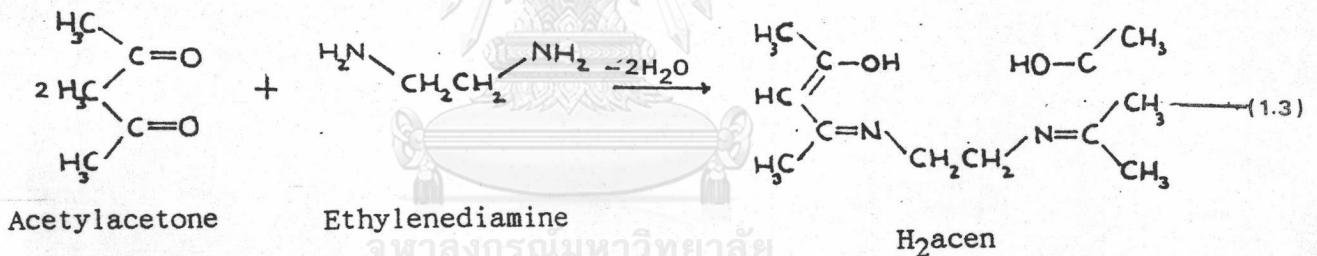
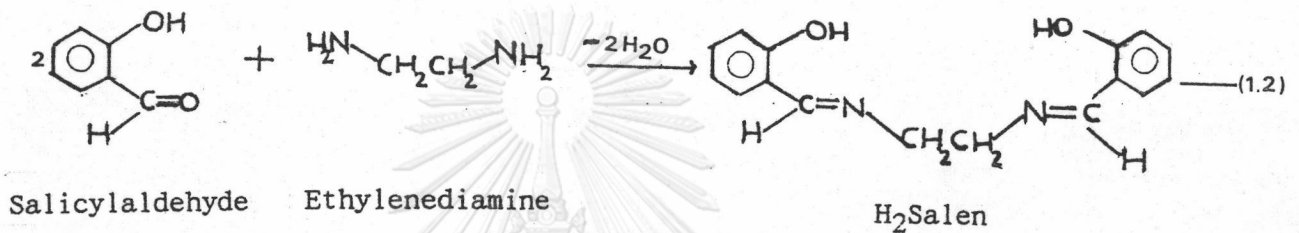
สารประกอบซิปเบส เป็นสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นกลุ่มเอโซเมทีน (Azomethine group, $R_2C=N-$) ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างเอมีนปฐมภูมิ (primary amine) กับสารประกอบคาร์บอนิล (carbonyl compound) ดังสมการที่ 1.1



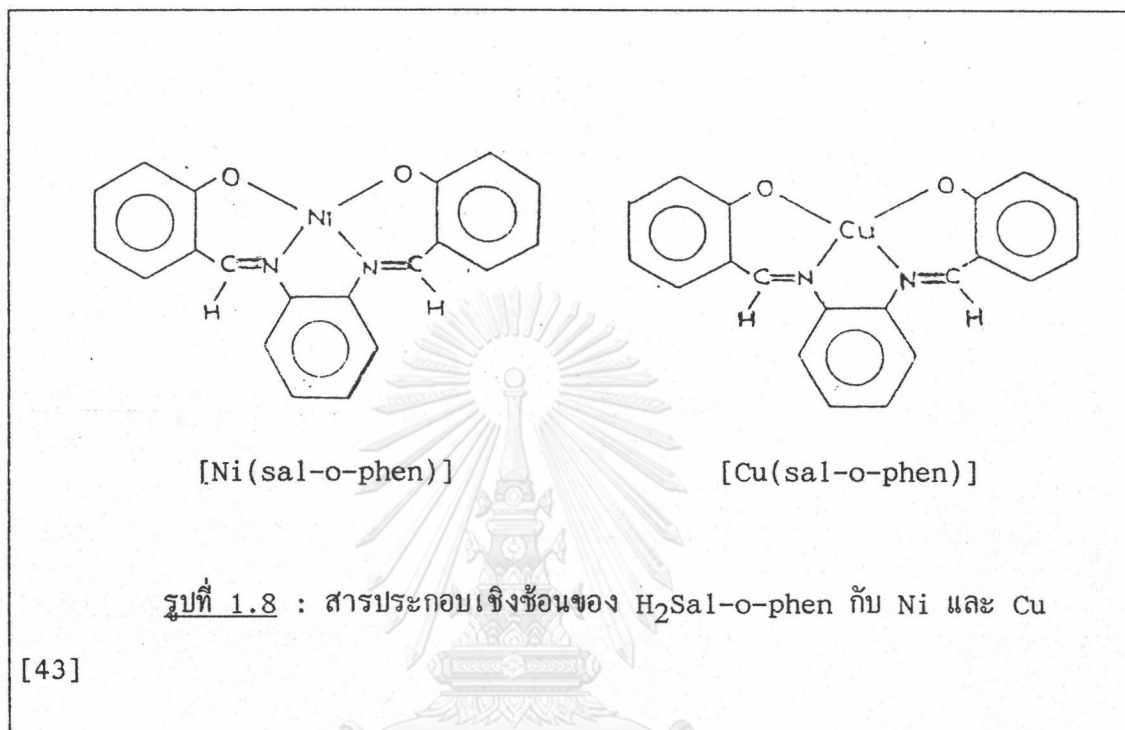
สารประกอบชิพเบสที่มีการเตรียมได้มาเป็นเวลานานแล้ว โดยชิพเบสชนิดแรกที่เตรียม
ได้มีโครงสร้างไม่ซับซ้อนนัก ต่อมามีการพยายามสังเคราะห์ชิพเบสที่มีโครงสร้างซับซ้อนขึ้น และ
แสดง selectivity ในการจับกับโลหะต่างๆ ได้ดีขึ้น ตัวอย่างของสารประกอบชิพเบสที่มีโครง
สร้างซับซ้อน แสดงในรูปที่ 1.7 [35-39]



สารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อนมากนักและได้รับความนิยมในการนำมาใช้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน กับ โลหะแทรนซิชัน ได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนประเภทเตตระเดนเตต ตัวอย่างได้แก่ bis (salicylaldehyde) ethylenediimine (H_2Salen), bis (salicylaldehyde)-*o*-phenylenediimine, ($H_2Sal-o-phen$) และ bis(acetylaceton) ethylenediimine สมการสำหรับการเตรียมสารประกอบทั้งสาม แสดงดังปฏิกิริยา 1.2, 1.3 และ 1.4

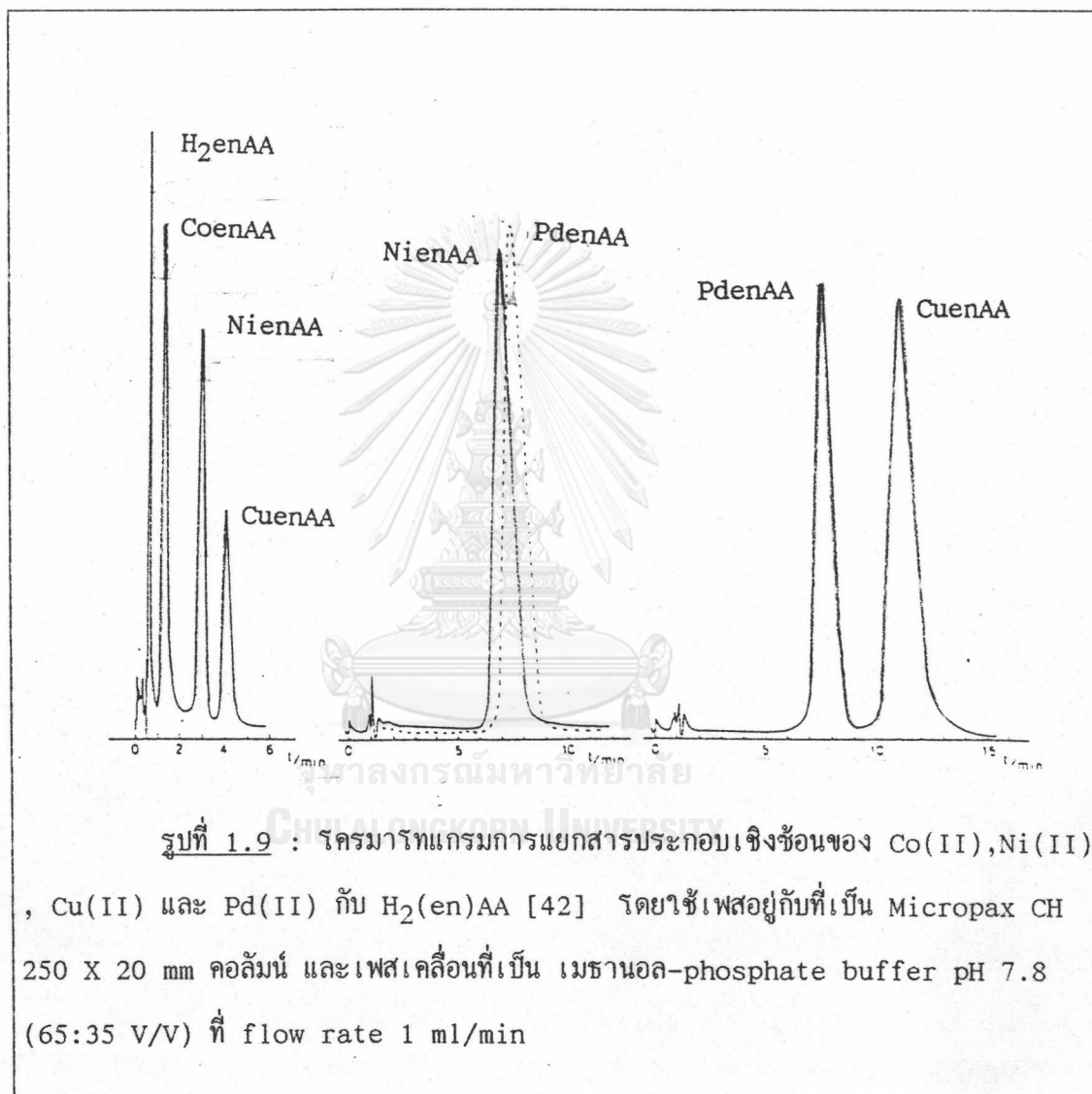


สารประกอบชิพเบสทั้งสามนี้สามารถทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ที่ติดอธาตุนิโคบาล [40-41] คือ ทาปฏิกิริยากับ M^{2+} ไอออนให้สารประกอบเชิงซ้อน ML ที่เป็นกลาง ตัวอย่างโครงสร้างของ สารประกอบเชิงซ้อน แสดงดังรูปที่ 1.8

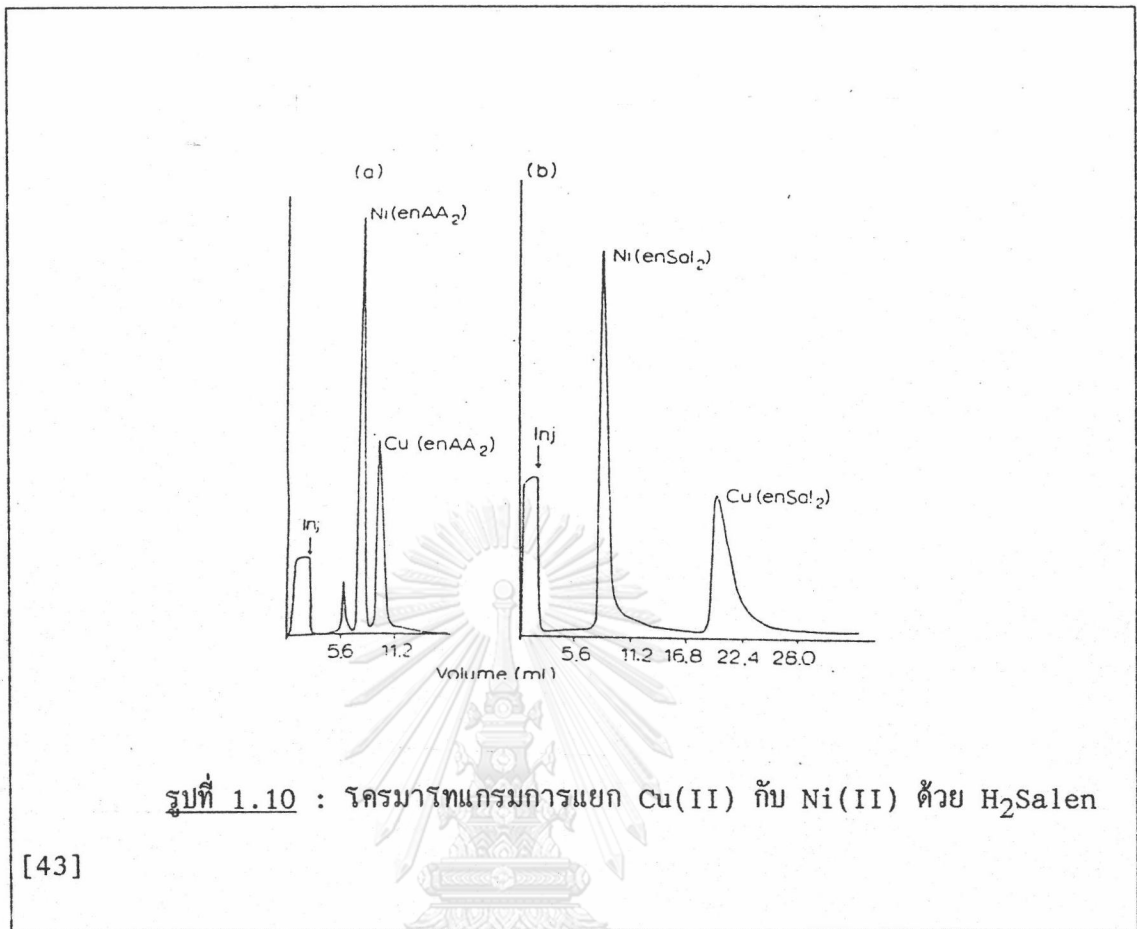


สารประกอบชิพเบสทั้งสามนี้ได้รับความนิยมในการนำไปศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันในอนุกรมที่หนึ่งอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่ายราคาถูกในรูปของของแข็งมีเสถียรภาพสูงและจับกับโลหะได้ดี เนื่องจากสามารถทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ชนิด tetradentate ได้ ดังที่กล่าวมาแล้ว H_2Salen จะแสดงสมบัติที่เหนือกว่า $H_2sal-o-phen$ จึงปรากฏรายงานการศึกษาเกี่ยวกับ H_2Salen มากกว่า $H_2sal-o-phen$, H_2Salen สามารถทาปฏิกิริยากับแรเอิร์ธไอออนได้เช่นเดียวกัน Dutt และ Nag [40-41] ได้รายงานการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแรเอิร์ธชิพเบสประเภท 2:3, $[Ln_2(Salen)_3]$ ซึ่งมีสมบัติไม่ละลายน้ำ และแอลกอฮอล์ โดยแรเอิร์ททั้ง 15 ตัวให้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสูตรเหมือนกัน นอกจากนี้ได้มีการนำสารประกอบชิพเบสมาใช้ในการแยกโลหะไอออนทางโครมาโทกราฟีด้วย ตัวอย่าง เช่น มีการใช้สารประกอบชิพเบสกลุ่ม tetradentate-ketoimines [42] 3 ชนิด คือ N,N'-ethylene bis (acetylacetonimine), $[H_2(en)AA]$, N,N'-trimethyl-

lene bis(acetylacetonimine), $[H_2(tm)AA]$ และ N,N' -ethylene bis(benzoylacetonimine), $[H_2(en)BA]$ ในการแยกโลหะต่างๆ คือ Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} และ Pd^{2+} พบว่าสามารถใช้แยกธาตุกลุ่มนี้ออกจากกันได้ โดยใช้คอลัมน์ C_{18} -reverse phase และ UV-detector ที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร โครมาโทแกรมการแยกแสดงดังรูปที่ 1.9



ได้มีการศึกษาการแยก Cu^{2+} และ Ni^{2+} โดย H_2Salen ในระบบ HPLC โดยใช้คอลัมน์ Silica gel normal phase และ UV-detector ที่ความยาวคลื่น 254 nm และ เฟสเคลื่อนที่เป็น 4:1 methylenechloride:acetonitrile พบว่าสามารถแยกได้อย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 1.10



ซึ่งจากทั้งสองตัวอย่างพบว่าชิฟเบสสามารถช่วยแยกโลหะด้วยวิธีทางโครมาโทกราฟีได้ดี

1.6) เหตุผลในการศึกษาวิจัย

การศึกษาวิธีการแยกแเรเออร์ธมีการพัฒนาเป็นลำดับขั้นตอน ในแต่ละวิธีมี ข้อดี ข้อเสียต่างกันไปเช่น วิธีทาง ion exchange chromatography ให้ผลในการแยกที่ดีแต่มีข้อเสียคือใช้เวลานาน ซึ่งไม่เหมาะกับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม [44] จึงได้มีการพัฒนาการแยกด้วยเทคนิค high performance chromatography ซึ่งสามารถย่นระยะเวลาของการแยกลงได้อย่างมาก แต่ยังคงมีราคาแพงอยู่ การพัฒนาวิธีการแยกบนโครมาโทกราฟีคอลลัมน์ที่มีราคาไม่แพงมากนัก จะเป็นการนำไปสู่วิธีที่ประหยัดทั้งเวลา และค่าใช้จ่าย

สารประกอบชิฟเบสสามารถใช้ในการแยกธาตุแทรนซิชันโดยเทคนิค reverse phase

high performance liquid chromatography ได้ดังที่กล่าวมาแล้ว จึงควรได้ศึกษาการพัฒนาการนำสารประกอบชิพเบสมาใช้ในการแยกแอร์เออร์ไอออน โดยอาศัยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของแอร์เออร์ไอออน กับ สารประกอบชิพเบสประเภท tetradentate ที่มีราคาถูกและเตรียมได้ง่าย โดยมุ่งเน้นการแยก Y ออกจากแอร์เออร์อื่นๆ เพื่อให้ได้ Y ที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อประโยชน์ทางอุตสาหกรรมระดับเทคโนโลยีขั้นสูงต่อไป การศึกษาวิจัยนี้จึงเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจให้กับ แร่ xenotime ที่มีองค์ประกอบหลักเป็น Y และ ยังเป็นแนวทางสำหรับการพัฒนาวิธีการแยกแอร์เออร์อื่นๆ โดยอาศัยสมบัติการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับชิพเบสที่มีราคาถูกต่อไปอีกด้วย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY