

การแยกธาตุแร่เอิร์ธในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของซีฟเบส

โดยวิธีทางโครมาโทกราฟี



นาย โสธร อัสวรุจันนท์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๓๖

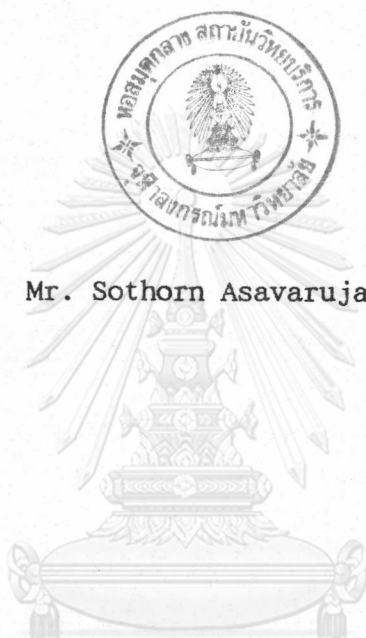
ISBN 974-582-905-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

018958 ๑๑๗๓๓๓๐๙๕

SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS AS SCHIFF BASE

COMPLEXES BY CHROMATOGRAPHIC METHOD



Mr. Sothorn Asavarujanon

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-582-905-6

Copyright of Graduate School, Chulalongkorn University

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

นายโสธร อัครวจานนท์ : การแยกธาตุแรเอิร์ธในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของชิฟเฟิลโดย
วิธีทางโครมาโทกราฟี (SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS AS SCHIFF
BASE COMPLEXES BY CHROMATOGRAPHIC METHOD) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.รัตนา
เสียงประเสริฐกิจ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.สุรพจน์ วงศ์ใหญ่, 110 หน้า, ISBN 974-
582-905-6



ได้ศึกษาสถานะที่เหมาะสมของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน แรเอิร์ธ-H₂Salen ประ-
เภท 1:1 แรเอิร์ธไอออนที่ศึกษาได้แก่ Y, Ce, La, Nd, Gd, Dy, Er และ Yb สารประกอบ
เชิงซ้อนแรเอิร์ธ-H₂Salen แสดงแผนผังการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 348 นาโน-
เมตร แรเอิร์ธกลุ่มเราสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ไม่ตีเท่าแรเอิร์ธกลุ่มหนัก pH ที่เหมาะสม
สำหรับการเกิด [Y(salen)]⁺ มีค่าเท่ากับ 4 และค่าคงที่การเกิด [Y(salen)]⁺ คำนวณได้
ประมาณ 3.2×10^4 ลิตร โมล⁻¹

เมื่อผ่านสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อน [RE(salen)]⁺ ที่ละตัวลงบน C-18
reverse phase คอลัมน์ ที่เฟสเคลื่อนที่ประกอบด้วย เมธานอล-น้ำ ในอัตราส่วนโดยปริมาตร
เป็น 90:10, pH 4, flow rate 1.0 ลบ.ซม. ต่อ นาที และตรวจวัดสารที่ออกจากคอลัมน์
ที่ความยาวคลื่น 252 นาโนเมตร ด้วย UV-detector พบว่า Y, Gd, Dy, Er และ Yb
แสดงค่ารีเทนชันไทม์เท่ากันคือ 8.10 นาที, แรเอิร์ธกลุ่มเราไม่แสดงโครมาโทกราฟีฟิค เมื่อใช้
สถานะการแยกนี้ศึกษากับสารละลายแรเอิร์ธผสมจากแร่ซีโนไทม์ พบว่าอัตราส่วนโมล H₂Salen:
แรเอิร์ธที่ 5:1 จะสามารถแยกแรเอิร์ธกลุ่มเรา ออกจาก แรเอิร์ธกลุ่มหนัก โดยแสดง 3 พิค ที่
มีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ของ Y:Er:Yb ต่าง ๆ ดังนี้ ที่ t_r=4.00 นาที มีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์
เป็น 90:0:10 , ที่ t_r =5.00 นาที มีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์เป็น 78.32:16.80:4.88 และ
ที่ t_r =5.48 นาที มีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์เป็น 89.93:1.44:8.63 เปอร์เซนต์การนำกลับสำ-
หรับ Y มีค่าเท่ากับ 98.66 %

ภาควิชาเคมี.....
สาขาวิชาเคมีอินทรีย์.....
ปีการศึกษา 2535.....

ลายมือชื่อนิสิต / 25 am
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 30.12.15
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

C325192 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD: RARE EARTH ELEMENT/SCHIFF-BASE/CHROMATOGRAPHY

SOTHORN ASAVARUJANON : SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENT AS SCHIFF
BASE COMPLEXES BY CHROMATOGRAPHIC METHOD. THESIS ADVISOR : ASSI.
PROF. RATANA SEANGPRASERTKIJ, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : SURAPOJ
VONGYAI, Ph.D. 110 pp. ISBN 974-582-905-6



Suitable conditions for a formation of rare earth-H₂Salen complex of 1:1 type were studied. Rare earth ions selected in this study were Y, La, Ce, Nd, Gd, Dy, Er and Yb. The rare earth-H₂Salen complexes showed absorption band at 348 nm. The light group rare earths could form their complexes to a lesser extent than the heavy group elements. The suitable pH for [Y(salen)]⁺ formation was 4 and the formation constant of the complex was calculated to be 3.2 X 10⁴ l mole⁻¹

When [RE(salen)]⁺ solutions were separately injected onto C₁₈ reverse phase column with mobile phase 90 : 10 (methanol : water) , pH 4, flowrate 1.0 cm³/min and detected at 252 nm, it was found that Y, Gd, Dy, Er and Yb had the same retention time of 8.10 minutes. No chromatographic peak for the light group element could be observed. A mixed rare earth solution , prepared from xenotime , was studied with the separating conditions. At mole ratio of H₂Salen : rare earth equal 5:1, the light group rare earths could be separated from the heavy group elements Which showed three peaks with percentage ratios of Y : Er : Yb as t_r 4.00 min 90 : 0:10, t 5.00 min 78.32:16.80:4.88 and t_r 5.48 min 89.93:1.44:8.63. The recover percentage for Y was 98.66 % .

ภาควิชา.....เคมี.....
สาขาวิชา.....เคมีอินทรีย์.....
ปีการศึกษา.....๒๕๓๕.....
ลายมือชื่อนิสิต.....วิมล ธรรม.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....วิมล ธรรม.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....-.....



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยความช่วยเหลือของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัตนา เสียงประเสริฐกิจ และด้วยความกรุณาจาก อาจารย์ ดร.สุรพจน์ วงศ์ใหญ่ ซึ่งท่านทั้งสองได้ให้แนวคิดและข้อคิดเห็นต่างๆ ในการศึกษาทดลองค้นคว้าและวิจัยรวมถึงการจัดรูปเล่มการเขียน และพิมพ์งานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และงานวิจัยนี้ได้รับทุนจากคณะกรรมการพัฒนาวิทยาศาสตร์ และ เทคโนโลยี (กพวท.) จึงขอขอบพระคุณคณะกรรมการมา ณ.ที่นี้ นอกจากนี้ที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว ต้องขอคุณเป็นอย่างสูงสำหรับคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน

ทำยนี้ผู้วิจัยกราบขอพรคุณ บิดา-มารดา ที่สนับสนุนด้านการเงิน และให้กำลังใจอย่างถึงแก่ผู้วิจัย ที่จะขาดไม่ได้คือหมู่เพื่อนฝูงที่คอยช่วยเหลือ เกื้อกูลอย่างมาก และสุดท้ายขอขอบคุณ น้องสาวที่มาช่วยงานด้านเอกสารแก่ผู้วิจัย

.....

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ง
บทคัดย่อภาษาไทย	จ
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฎ-ณ
บทที่	
1) บทนำ	1
1.1) ธาตุแอสไนด์	1-6
1.2) เคมีโคออร์ดิเนชันของธาตุแอสไนด์	6-9
1.3) การแยกธาตุแอสไนด์	10-1
1.4) การแยกธาตุแอสไนด์ด้วยวิธีทางโครมาโทกราฟี	11-1
1.5) สารประกอบเชิงซ้อนกับการประยุกต์ใช้งานทางโครมาโทกราฟี ..	15-2
1.6) เหตุผลในการวิจัย	20-2
2) ทฤษฎี	2
2.1) สารประกอบเชิงซ้อน และ กรด-เบส ตามนิยามของลิวอิส	22-2
2.2) ทฤษฎี High Performance Liquid Chromatography	24-3
3) วิธีทดลองและผลการทดลอง	33
3.1) อุปกรณ์ และ เครื่องมือ	33
3.2) สารเคมี	33-3
3.3) การศึกษา UV-Visible สเปกตรัมของสารละลาย H ₂ Salen ใน 95 % เมทานอลที่ pH ต่างๆ	35-3

3.4) การศึกษาผลของ pH ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแรเอิร์ธ ไอออน กับ H_2Salen	37-45
3.5) การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Y(III) ของลิแกนด์ $H_2Sal-o-phen$ และ H_2acen เทียบกับ H_2Salen	46-49
3.6) การศึกษาผลของตัวทำละลายในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Y(III) กับ H_2Salen	50-55
3.7) การศึกษาผลของแอนไอออนต่าง ๆ ต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน Y(III) กับ H_2Salen	56-57
3.8) การหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน Y(III) กับ H_2Salen	58-61
3.9) การศึกษา UV-Visible สเปกตรัมของสารละลาย Y(III) กับ H_2Salen ที่อัตราส่วนโมลต่างๆ	62-63
3.10) การศึกษาโรครมาโทแกรมของ H_2Salen และสารประกอบเชิงซ้อน ของ Y(III) กับ H_2Salen	64-65
3.11) การศึกษาผลของ เฟสเคลื่อนที่ สำหรับใช้ในระบบ HPLC	66-70
3.12) การศึกษาโรครมาโทแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนของ แรเอิร์ธอื่นๆ กับ H_2Salen	71-73
3.13) การศึกษาการแยก Y(III) ออกจากแรเอิร์ธผสมด้วยระบบ HPLC	74-75
3.14) การศึกษาการแยก Y(III) ออกจากแรเอิร์ธอื่นๆ จากตัวอย่าง แร่ Xenotime	76-79
4) วิจารณ์ผลการทดลอง	79
4.1) สารประกอบ H_2Salen ที่ pH ต่างๆ	79
4.2) การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแรเอิร์ธไอออน กับ H_2Salen .	79-82

4.3) การศึกษาการแยกแรงแอร์รี่ด้วยเทคนิค HPLC	82-86
5) สรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะ	87-88
เอกสารอ้างอิง	89-95
ประวัติผู้เขียน	96



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1 :	การจัดอิเล็กทรอนิกส์ของธาตุแเรเอิร์ท	2
ตารางที่ 1.2 :	ค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันมาตรฐานของธาตุแเรเอิร์ท	3
ตารางที่ 1.3 :	ขนาดอะตอม และ คริสตัลเรเดียส ของธาตุแเรเอิร์ทและธาตุ บางชนิด	4
ตารางที่ 1.4 :	แหล่งแร่ และ องค์ประกอบแร่แเรเอิร์ทที่สำคัญ	5
ตารางที่ 1.5 :	ตัวอย่างแร่ และ องค์ประกอบแร่แเรเอิร์ทในประเทศไทย	6
ตารางที่ 1.6 :	สารประกอบเชิงซ้อนของแเรเอิร์ท	7
ตารางที่ 1.7 :	ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนประเภท 1:1 ของ แเรเอิร์ทไอออน กับ ลิแกนด์ชนิดต่างๆ	8
ตารางที่ 1.8 :	ลำดับความสามารถในการละลายน้ำของตะกอนชนิดต่าง ๆ ของ แเรเอิร์ทเปรียบเทียบกับ Y	10
ตารางที่ 1.9 :	ตัวอย่างการแยกธาตุแเรเอิร์ทโดยวิธีไอออนเอกเซนจ์โครมาโตกราฟี.	13
ตารางที่ 3.1 :	ค่าการดูดกลืนแสง UV-Visibleของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อน Y(III) กับ H ₂ Salen ที่ค่าโมลแฟรกชัน Y(III) ต่าง ๆ	58
ตารางที่ 3.2 :	ค่าการดูดกลืนแสง UV-Visibleของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อน Y(III) กับ H ₂ Salen ที่ค่าของ Y(III) ต่าง ๆ	59
ตารางที่ 3.3 :	ปริมาณขอแเรเอิร์ทไอออนในแร่ xenotime และ ปริมาณ ที่ได้จากการแยกด้วย HPLC ที่เวลาต่างๆ	78

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 : การค้นพบธาตุแอรไธร์ธานแร่ซีไรต์	1
รูปที่ 1.2 : การค้นพบธาตุแอรไธร์ธานแร่แกดอลิไนต์	2
รูปที่ 1.3 : ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนของแอรไธร์ธไอออนที่มีเลขโคออดิเนชัน มากกว่า 6	9
รูปที่ 1.4 : โครมาโทแกรมของการแยกแอรไธร์ธไอออนด้วยเรซินแลกเปลี่ยนไอออน บวกโดยไอซี 5%citrate ที่ pH 3.2 เป็นตัวชะ	12
รูปที่ 1.5 : การแยกแอรไธร์ธไอออนด้วย 2(2-arsenazo phynylazo) -1,8-dihydroxy-7-(4-chloro-2,6-dibromophenylazo) -naphthalene-3,6-disulfonic acid	14
รูปที่ 1.6 : โครมาโทแกรมของการแยกแอรไธร์ธด้วย TPP	15
รูปที่ 1.7 : ซิฟเบสชนิดต่างๆ	16
รูปที่ 1.8 : สารประกอบเชิงซ้อนของ H ₂ Sal-o-phen กับ Ni และ Cu	18
รูปที่ 1.9 : โครมาโทแกรมการแยกสารประกอบเชิงซ้อนของ Co (II), Ni (II), Cu (II) และ Pd (II) กับ H ₂ (en)AA	19
รูปที่ 1.10: โครมาโทแกรมการแยก Cu (II) กับ Ni (II) ด้วย H ₂ Salen ...	20
รูปที่ 2.1 : ตารางธาตุตามคุณสมบัติ HSAB	24
รูปที่ 2.2 : ใตอะแกรมของสารตัวอย่างเมื่อผ่านคอลัมน์	28
รูปที่ 2.3 : โครมาโทแกรมของสารตัวอย่างที่เบี่ยงเบนจากทฤษฎี	29
รูปที่ 2.4 : ริโอไตร์ วาวล์	31
รูปที่ 2.5 : UV-detector สำหรับ HPLC	32
รูปที่ 3.1 : UV-Visible สเปกตรัมของ H ₂ Salen ที่ pH ต่างๆ	36
รูปที่ 3.2 : UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Y(III) กับ H ₂ Salen ที่ pH ต่างๆ	38

รูปที่ 3.3 :	UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ La(III) กับ H ₂ Salen ที่ pH ต่างๆ	39
รูปที่ 3.4 :	UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Ce(III) กับ H ₂ Salen ที่ pH ต่างๆ	40
รูปที่ 3.5 :	UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Nd(III) กับ H ₂ Salen ที่ pH ต่างๆ	41
รูปที่ 3.6 :	UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Gd(III) กับ H ₂ Salen ที่ pH ต่างๆ	42
รูปที่ 3.7 :	UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Dy(III) กับ H ₂ Salen ที่ pH ต่างๆ	43
รูปที่ 3.8 :	UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Er(III) กับ H ₂ Salen ที่ pH ต่างๆ	44
รูปที่ 3.9 :	UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Yb(III) กับ H ₂ Salen ที่ pH ต่างๆ	45
รูปที่ 3.10:	UV-Visible สเปกตรัมของ (a) H ₂ Salen และ (b) สารละลายผสม Y(III) กับ H ₂ Salen ที่ pH 4	47
รูปที่ 3.11:	UV-Visible สเปกตรัมของ (a) H ₂ Sal-o-phen และ (b) สาร ละลายผสม Y(III) กับ H ₂ Sal-o-phen ที่ pH 4	48
รูปที่ 3.12:	UV-Visible สเปกตรัมของ (a) H ₂ acen และ (b) สารละลายผสม Y(III) กับ H ₂ acen ที่ pH 4	49
รูปที่ 3.13:	UV-Visible สเปกตรัมของ (a) H ₂ Salen และ (b) สารละลายผสม Y(III) กับ H ₂ Salen ใน 50 % เมทานอล	51
รูปที่ 3.14:	UV-Visible สเปกตรัมของ (a) H ₂ Salen และ (b) สารละลายผสม Y(III) กับ H ₂ Salen ใน 60 % เมทานอล.....	52
รูปที่ 3.15:	UV-Visible สเปกตรัมของ (a) H ₂ Salen และ (b) สารละลายผสม Y(III) กับ H ₂ Salen ใน 80 % เมทานอล	53

รูปที่ 3.16:	UV-Visible สเปกตรัมของ (a) H ₂ Salen และ (b) สารละลายผสม Y(III) กับ H ₂ Salen ใน 90 % เมทานอล	54
รูปที่ 3.17:	UV-Visible สเปกตรัมของ (a) H ₂ Salen และ (b) สารละลายผสม Y(III) กับ H ₂ Salen ใน 95 % เมทานอล	55
รูปที่ 3.18:	UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Y(III) กับ H ₂ Salen (a) Cl ⁻ , (b) SO ₄ ²⁻ , (c) NO ₃ ⁻ และ (d) ClO ₄ ⁻ ที่ pH 4	57
รูปที่ 3.19	กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสง UV-Visible ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Y(III) กับ H ₂ Salen ที่ 384.0 นาโนเมตร กับ ค่าโมล แพรกชัน Y(III)	61
รูปที่ 3.20:	กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสง UV-Visible ของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Y(III) กับ H ₂ Salen กับอัตราส่วนโมล H ₂ Salen/Y(III)	61
รูปที่ 3.21:	UV-Visible สเปกตรัมของ สารละลายผสม Y(III) กับ H ₂ Salen อัตราส่วนต่างๆ ดังนี้ (a) 1:1 , (b) 1:2 , (c) 1:4 , (d) 1:8 , (e) 1:10 และ H ₂ Salen ปริมาณต่างๆ (f) 0.60 , (g) 1.20 , (h) 2.40 , (i) 4.80 และ (j) 6.00 ลบ.ชม.	63
รูปที่ 3.22:	โครมาโทแกรมของ H ₂ Salen ที่ pH 4	65
รูปที่ 3.23:	โครมาโทแกรมของ สารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ Y(III) H ₂ Salen กับ ที่ pH 4	65
รูปที่ 3.24:	โครมาโทแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน Y(III) กับ H ₂ Salen และ H ₂ Salen โดยใช้เฟสเคลื่อนที่เป็น (a) 100% เมทานอล, (b) 90% เมทานอล, (c) 80% เมทานอล	68
รูปที่ 3.25:	โครมาโทแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน Y(III) กับ H ₂ Salen และ H ₂ Salen โดยใช้เฟสเคลื่อนที่เป็น (a) 70% เมทานอล, (b) 60% เมทานอล, (c) 50% เมทานอล	69

รูปที่ 3.26: โครมาโทแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน Y(III) กับ H ₂ Salen และ H ₂ Salen โดยใช้เฟสเคลื่อนที่เป็น (a) 90:9:1 (เมทานอล:acetonitrile:น้ำ), (b) 90:10 (เมทานอล:acetonitrile).	70
รูปที่ 3.27: โครมาโทแกรมของ H ₂ Salen และ สารประกอบเชิงซ้อน RE(III) กับ H ₂ Salen (a) La(III), (b) Ce(III), (c) Nd(III) (d) Gd(III)	72
รูปที่ 3.28: โครมาโทแกรมของ H ₂ Salen และ สารประกอบเชิงซ้อน RE(III) กับ H ₂ Salen (a) Y(III), (b) Dy(III), (c) Er(III) (d) Yb(III)	73
รูปที่ 3.29: โครมาโทแกรมของ สารละลายผสม แร่เอิร์ธไอออน กับ H ₂ Salen ที่อัตราส่วนโมล (a) 1:1 , (b) 1:3 , (c) 1:5, (d) 1:7 และ (e) 1:10	75
รูปที่ 3.30: โครมาโทแกรมของ สารละลายผสม แร่เอิร์ธไอออนจากแร่ xenotime กับ H ₂ Salen	79
รูปที่ 5.1: สารประกอบเชิงซ้อน Y(III) กับ H ₂ Salen ใน 95% เมทานอล ที่ pH 4	86