

การสกัดธาตุแร่อิธ โดยวิธีการสกัดแบบซินเนอร์จิสติกด้วย

ทีโนอีลไตรฟลูออโรอะซิโตน และไตรบิวทิลฟอสเฟต

Synergistic Solvent Extraction of Rare-Earths with

Thenoyltrifluoroacetone and Tri-butylphosphate

นางนิตยา สุภฤทธิ

สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ 16 ถ.วิภาวดีรังสิต จตุจักร กรุงเทพฯ 10900

บทคัดย่อ

การทดลองนี้ได้ทำการศึกษาเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสกัดธาตุแร่อิธให้ได้ผลผลิตสูง การสกัดธาตุแร่อิธ (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er และ Y) ด้วยวิธีตัวทำละลายแบบซินเนอร์จิสติกนี้ ได้ทำการสกัดจากสารละลายกรดไนตริกเข้าไปในสารละลายผสม thenoyltrifluoroacetone (HTTA) กับ tri-n-butylphosphate (TBP) ในน้ำมันก๊าด และผลการสกัดแบบซินเนอร์จิสติกได้เปรียบเทียบกับผลการสกัดแบบไม่ใช้ซินเนอร์จิสติก ข้อมูลที่ได้จากผลของความเข้มข้นของ กรดไนตริกในสารละลายเริ่มต้นระหว่าง 0.1 ถึง 10 โมลาร์, HTTA 0.05 ถึง 0.5 โมลาร์และ 10-80 % TBP ที่มีต่อการสกัด พบว่าธาตุแร่อิธชนิดเบา (La, Pr, Nd, Sm, Gd) ถูกสกัดได้ดีในกรดไนตริกเข้มข้นต่ำ และธาตุแร่อิธชนิดหนัก (Tb, Dy, Er, Y) ถูกสกัดได้ดีในกรดไนตริกเข้มข้นสูง เมื่อสารละลายอินทรีย์มีปริมาณ TBP คงที่ ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d) ของธาตุแร่อิธจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณ HTTA เพิ่มขึ้น แต่ผลการแยกธาตุแร่อิธยังไม่เห็นความแตกต่างอย่างเด่นชัด แนวโน้มของความสามารถในการสกัดธาตุแร่อิธจะสูงขึ้นเมื่ออยู่ในเงื่อนไขที่มี %TBP ต่ำและมี HTTA เข้มข้นสูง นอกจากนี้เมื่อธาตุแร่อิธผสมที่มีสัดส่วนปริมาณของธาตุแร่อิธที่ใกล้เคียงกับแร่โมนาไซต์ (IGS 36) ถูกสกัดกับสารละลายอินทรีย์ 10 % TBP/Kerosene/ 1 M HTTA แล้ว พบว่าสามารถสกัดธาตุ La, Pr, Nd, Sm, Gd และ Y ได้ประมาณ 25, 47, 63, 79, 71 และ 81 % ตามลำดับ

คำสำคัญ: แร่อิธ, การสกัดแบบซินเนอร์จิสติก, tri-n-butylphosphate, thenoyltrifluoroacetone

Abstract

To enhance yield products of the extraction of rare earths, the synergistic extraction of rare earths (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er and Y) from nitric acid solutions with a mixture of thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and tri-n-butylphosphate (TBP) in kerosene was investigated and the obtained results were compared with results of rare earths extraction without synergistic chemicals. The effects of initial nitric acid, HTTA and TBP concentrations on rare earths extraction in the range of 0.1-10 M, 0.05-0.5 M and 10-80 %, respectively were observed. Extractability of light rare earths (La, Pr, Nd, Sm, Gd) is better in low acidity while heavy rare earths (Tb, Dy, Er, Y) in high acidity. At constant TBP concentration, distribution coefficient of rare earths increases with an increase in HTTA concentration, but difference of separation factors is not large. Better extraction for rare earths is in the condition of low percentages of TBP and high concentration of HTTA. Furthermore, mixed rare earth elements (La, Pr, Nd, Sm, Gd and Y) which have the fraction amounts of rare earths as monazite sand (IGS 36) were extracted with 10 % TBP/Kerosene/1 M HTTA and the percentage extraction of La, Pr, Nd, Sm, Gd and Y were found to be 25, 47, 63, 79, 71 and 81 % respectively.

Keywords: rare earths, synergistic extraction, tri-n-butylphosphate, thenoyltrifluoroacetone

1. บทนำ

แร่แรเอิร์ทที่พบมากในแถบเอเชียตอนใต้ ได้แก่ แร่โมนาไซต์ (Monazite) ซีโนไทม์ (Xenotime) บาสท์เนไซต์ (Bastnäsite) เฟอ์กูเซไนต์ (Fergusonite) แกโดลิไนต์ (Gadolinite) อิทโตรฟลูไรต์ (Yttrofluorite) และยูเซนไนต์ (Euxenite) เป็นต้น ธาตุแรเอิร์ทแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มคือ แร่เอิร์ทชนิดเบา หรือกลุ่มย่อยซีเรียม ประกอบด้วยธาตุ La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu และ Gd และแร่เอิร์ทชนิดหนัก หรือกลุ่มย่อยอิตเทรียม ประกอบด้วยธาตุ Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy และ Tb ธาตุแรเอิร์ทเหล่านี้มีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกันมาก เนื่องจากการจัดรูปของอิเล็กตรอนในอะตอมคล้ายคลึงกันคือ อิเล็กตรอนวงนอกสุดของอะตอมมีการจัดรูปแบบ $5d^1 6s^2$ (ยกเว้นอิตเทรียมมีการจัดแบบ $4d^1 5s^2$) ส่วนคุณสมบัติที่แตกต่างกันระหว่างแรเอิร์ทแต่ละตัว เช่น ความเป็น

ด่าง (Basicity) ของไอออนบวก และพลังงานไอออไนเซชัน (Ionization Energy) มีสาเหตุมาจากขนาดไอออนบวกและอะตอมที่แตกต่างกันคือเมื่ออะตอมมีค่านัมเบอร์สูงขึ้น รัศมีของอะตอมและไอออน มีขนาดลดลง ธาตุแรเอิร์ทมีประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น การผลิตเหล็กหล่อเหนียว การหลอมแก้ว การผลิตเลนส์ชนิดดี การทำชิ้นส่วนของเลเซอร์ และเป็นส่วนผสมแท่งเชื้อเพลิงในเตาปฏิกรณ์ปรมาณู เป็นต้น [1]

กระบวนการในการแยกแรเอิร์ทแต่ละตัวออกจากกัน ในทางอุตสาหกรรมนั้นมีหลายวิธี เช่น การตกผลึกแบบแยกส่วน (Fractional Crystallization) การรีดักชันแบบจำเพาะ (Selective Reduction) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) และการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction) เป็นต้น [1-2]

E. Hesford et al. (1959) ได้ศึกษาการสกัดธาตุกลุ่ม lanthanides ในสารละลายกรดไนตริกด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟต (TBP) ต่อมา William C. Butts และ Charleo V. Banks (1970) ทดลองสกัดธาตุอิตเทรียมแบบซินเนอริจิสติกด้วย hexafluoroacetyl acetone กับ TBP ที่เจือจางด้วย cyclohexane แต่ L. Farbu et al. (1974) ได้ศึกษาการสกัดธาตุแอรเอิร์ทในสารละลาย CCl_4 หรือในสารละลาย NaClO_4 ด้วย 0.2 M HTTA (Thenoyltrifluoroacetone) กับ TBP พบว่าการสกัดดีขึ้นเมื่อธาตุแอรเอิร์ทมีเลขอะตอมสูงขึ้น ต่อมา Irene H. Gerow et al. (1977) ได้ทดลองสกัดธาตุ Tb, Er, Yb และ Lu ด้วย HTTA กับ TBP ส่วน V.V. Ramakrishna และ S.K. Patil (1979) ทดลองสกัด Th และ Pu ในกรดเปอร์คลอริก ด้วย HTTA กับ TBP ในสารละลายเบนซีน นอกจากนี้ V.K. Manchanda และ C. Allen Chang (1986) ได้ทดลองสกัดธาตุ La และ Nd ด้วย HTTA กับ 1,7-diaza-4,10,13-trioxacyclo-pentadecane-N,N'-diacetic acid (DAPDA) ส่วน V. Jedinakova et al. (1992) ได้ศึกษาการสกัดแยกธาตุ Eu ออกจากธาตุ Ho ในสารละลายกรดไนตริกผสมกับ LiNO_3 ด้วยสารละลาย TBP ผสมกับ di-2 (ethylhexyl)-phosphoric acid (D2EHPA) ที่เจือจางด้วย n-hexane และ cyclohexane พบว่าสามารถสกัดแยกได้ดีกว่าการสกัดด้วย D2EHPA เพียงสารเดียว ต่อมา Saeko Satake et al. (1993) ทดลองสกัดธาตุ La, Sm, Tb และ Lu ในสารละลายกรดเปอร์คลอริกด้วย HTTA ผสมกับ tetraphenyl-diphosphine dioxide (tpdpo) ในสารละลายเบนซีน พบว่าการสกัดดีขึ้นเมื่อมีปริมาณ HTTA สูงขึ้น แต่ Yoshihiro Meguro และ Zenko Yoshida (1994) ได้ทดลองสกัดธาตุ Am และ Cm ด้วยสารผสม HTTA กับ crown ether (CE) ได้

สารประกอบ $\text{M}(\text{TTA})_2(\text{CE})^+$ และในปี ค.ศ. 2007 Dongbei Wu ได้ทดลองสกัดแยกธาตุ Pr ออกจาก Nd ด้วยวิธีซินเนอริจิสติก โดยใช้สารละลายผสม 8-hydroxy-quinoline (HQ) กับ 2-ethylhexyl phosphoric acid Mono-2-ethylhexylester พบว่าสามารถแยกธาตุทั้งสองได้ดีกว่าการสกัดด้วย HQ เพียงสารเดียว

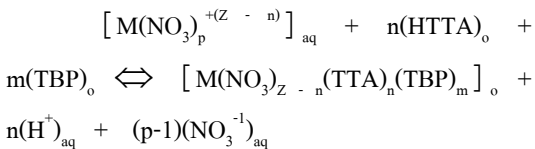
การทดลองนี้ได้นำเทคนิคการแยกสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์มาทำการศึกษา เพราะเป็นวิธีที่ให้ผลผลิตค่อนข้างสูง และเสียค่าใช้จ่ายการผลิตไม่สูงนัก ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลองนี้คือ ไตรบิวทิลฟอสเฟต (TBP) โดยมีการเจือจางด้วยน้ำมันก๊าด (Kerosene) ซึ่งไม่ละลายน้ำ และไม่ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก และมีความเป็นพิษต่ำ การปรับปรุงคุณภาพในการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์นอกเหนือจากการเติม Salting out agent เช่น โซเดียมไนเตรด อะลูมิเนียมไนเตรด แคลเซียมไนเตรด หรือ ลิเทียมไนเตรด ลงในสารละลายน้ำ (aqueous solution) แล้ว การทบทวนวรรณกรรมหรือแนวคิดต่าง ๆ ข้างต้น ยังมีการสกัดธาตุโดยวิธีซินเนอริจิสติกที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง เช่น การเติม HTTA (Thenoyl Trifluoroacetone หรือ $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$) ซึ่งเป็น Chelating agent สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Chelate complex) กับไอออนบวกของธาตุแอรเอิร์ท เซอร์โคเนียมและแฮฟเนียมได้ และเมื่อผสมกับ TBP ทำให้เกิดเป็น Synergistic extractant ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายอินทรีย์ที่ใหญ่ขึ้น ทำให้ธาตุแอรเอิร์ทถูกสกัดเข้าไปในชั้นสารละลายอินทรีย์ได้ดีขึ้น [3] การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของการสกัดธาตุแอรเอิร์ท โดยวิธีการสกัดแบบซินเนอริจิสติก (Synergistic Extraction) จึงเป็นแนวทางหนึ่งที่สามารถปรับปรุงให้ได้ผลผลิตมากกว่าการใช้สารสกัดเพียงตัวเดียวที่เคยศึกษาไว้

การสกัดแยกธาตุด้วยสารอินทรีย์ TBP สามารถทำปฏิกิริยาเป็นสารประกอบกับโลหะในเทรต, โลหะกลอไรด์ และโลหะไทโอไฮซยานตได้ การสกัดแอร์รี่ด้วยสารอินทรีย์ TBP ในกรณในตริก โดยทั่วไปมีปฏิกิริยาดังนี้ [3-4]



เมื่อ M^{3+} คือ trivalent rare earths และ A คือ NO_3^-

และเมื่อมีการสกัดธาตุแอร์รี่โดยใช้ HTTA กับ TBP เป็นสารสกัด 2 ตัว จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้คือ [5]



เมื่อ $M = \text{rare earths}$ และเมื่อ M^{3+} คือ trivalent rare earths จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายอินทรีย์เป็น $M(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TBP})_2$

เมื่อให้สารละลายสองชนิดซึ่งประกอบด้วยสารละลายอินทรีย์ (organic phase) และสารละลายน้ำ (aqueous phase) ไหลสวนทางกัน ความสามารถของสารละลายอินทรีย์ในการสกัดธาตุได้จากค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution coefficient, K_d) โดยที่

$$K_d = \frac{\text{ความเข้มข้นของธาตุในสารละลายอินทรีย์}}{\text{ความเข้มข้นของธาตุในสารละลายน้ำ}}$$

การแยกธาตุสองตัวออกจากกันได้ดีหรือไม่จะดูได้จากค่า separation factor (S)

$$S_{A,B} = K_{dA}/K_{dB}$$

$$K_{dA} = \frac{\text{สัมประสิทธิ์การกระจายของธาตุ A}}{\text{สัมประสิทธิ์การกระจายของธาตุ B}}$$

$$K_{dB} = \frac{\text{สัมประสิทธิ์การกระจายของธาตุ B}}{\text{สัมประสิทธิ์การกระจายของธาตุ A}}$$

ถ้าหากค่า K_{dA} และ K_{dB} มีค่าแตกต่างกันมาก แสดงว่าธาตุทั้งสองจะแยกออกจากกันได้ดี

วัตถุประสงค์ของการทดลองนี้เพื่อศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการพัฒนาการสกัดธาตุแอร์รี่ให้ได้ผลผลิตมากขึ้น โดยทำการทดลองกับสารละลายมาตรฐานแอร์รี่ที่เตรียมขึ้นเอง โดยมีการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการสกัดของธาตุแต่ละตัวเมื่อมีการเติมและไม่เติม HTTA และหาค่า separation factor เพื่อแสดงความสามารถในการแยกธาตุแอร์รี่แต่ละตัวออกจากกัน

ขอบเขตของการทดลอง มีดังนี้

1. ศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดในตริกในสารละลายเริ่มต้นที่มีผลต่อการสกัด เมื่อมีการเติมและไม่เติม HTTA ในสารละลาย TBP
2. ศึกษาผลของความเข้มข้นของ HTTA ที่มีต่อการสกัดธาตุแอร์รี่
3. ศึกษาผลของความเข้มข้นของ TBP ในสารละลายอินทรีย์ที่มีต่อการสกัดธาตุแอร์รี่ เมื่อมีการเติมและไม่เติม HTTA
4. ศึกษาผลของสารละลายกรดในตริกที่ใช้ Strip ธาตุแอร์รี่ออกจากสารละลายอินทรีย์
5. ศึกษาการสกัดธาตุแอร์รี่จากสารละลายธาตุแอร์รี่ผสมที่มีปริมาณใกล้เคียงกับแร่โมนาไซต์

2. ระเบียบวิธีวิจัย

2.1 ศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดในตริกในสารละลายเริ่มต้นที่มีต่อการสกัดด้วยสารละลาย 40% TBP/Kerosene และ 40% TBP/ Kerosene/0.02 M HTTA

เตรียมสารละลายเริ่มต้นของธาตุ La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er และ Y ให้อยู่ในสารละลาย

กรดไนตริกที่มีความเข้มข้นเป็น 0.1, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 6, 8 และ 10 โมลาร์ โดยเตรียมธาตุแร่ธาตุแต่ละธาตุให้มีความเข้มข้นเป็น 0.1 กรัมต่อลิตร

ปิเปตสารละลายเริ่มต้นดังกล่าวข้างต้นมา 10 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายอินทรีย์ 40%TBP/Kerosene อย่างละ 10 มิลลิลิตร หรือสารละลายอินทรีย์ 40%TBP/Kerosene/0.02M HTTA อย่างละ 10 มิลลิลิตร

2.2 ศึกษาผลของความเข้มข้นของ HTTA ในสารละลาย 40% TBP ที่มีต่อการสกัดธาตุแร่ธาตุ

เตรียมสารละลายเริ่มต้นของธาตุ La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er และ Y ให้มีความเข้มข้นแต่ละธาตุเป็น 0.1 กรัมต่อลิตร และอยู่ในสารละลายกรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 3 โมลาร์ ปิเปตสารละลายเริ่มต้นมาอย่างละ 10 มิลลิลิตร ทำการสกัดกับ 40%TBP/Kerosene ที่มีความเข้มข้นของ HTTA ในสารละลายอินทรีย์เป็น 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 โมลาร์

2.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นของ TBP ในสารละลายอินทรีย์ที่มีต่อการสกัดธาตุแร่ธาตุ เมื่อมีการเติมและไม่เติม HTTA

เตรียมสารละลายเริ่มต้นของธาตุ La, Pr, Sm, Er และ Y ให้มีความเข้มข้นแต่ละธาตุเป็น 0.1 กรัมต่อลิตร และอยู่ในสารละลายกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นเป็น 0.1 โมลาร์ ปิเปตสารละลาย La มา 12 ส่วน ๆ ละ 10 มิลลิลิตร ทำการสกัดกับสารละลายอินทรีย์ TBP/Kerosene/HTTA ที่มีการปรับความเข้มข้นของ TBP เป็น 10, 20, 60 และ 80 % และมีการปรับความเข้มข้นของ HTTA ในสารละลาย

อินทรีย์ให้คงที่ในแต่ละความเข้มข้นของ TBP เป็น 0.0, 0.05, และ 0.50 โมลาร์

การสกัดธาตุ Pr, Sm, Er และ Y ที่มีความเข้มข้น 0.1 กรัมต่อลิตร ปิเปตสารละลายมาอย่างละ 4 ส่วน ๆ ละ 10 มิลลิลิตร ทำการสกัดกับสารละลายอินทรีย์ ที่มีความเข้มข้นของ TBP เป็น 10, 20, 60 และ 80 % โดยแต่ละส่วนมีความเข้มข้นของ HTTA คงที่ 0.05 โมลาร์

การสกัดธาตุแร่ธาตุแต่ละธาตุด้วยสารละลายอินทรีย์ในข้อ 2.1 ถึงข้อ 2.3 ได้ทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่มีความเร็ว 150 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที แยกเอาชั้นสารละลายอินทรีย์มา strip กับน้ำ 2 ครั้ง

2.4 ศึกษาผลของสารละลายกรดไนตริกที่ใช้ Strip ธาตุแร่ธาตุออกจากสารละลายอินทรีย์

เตรียมสารละลายเริ่มต้นของธาตุ La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er และ Y ให้มีความเข้มข้นแต่ละธาตุเป็น 0.1 กรัมต่อลิตร และอยู่ในสารละลายกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นเป็น 0.1 โมลาร์

ปิเปตสารละลายเริ่มต้นมาอย่างละ 10 มิลลิลิตร ทำการสกัดกับสารละลายอินทรีย์ 0.5 M HTTA/ 10%TBP/Kerosene ที่ทำการสมดุลกับกรดไนตริก 0.1 โมลาร์แล้ว ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร ทำการสกัดด้วยเครื่องเขย่าที่มีความเร็ว 150 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที แยกเอาชั้นสารละลายอินทรีย์มา strip กับน้ำกลั่น หรือกรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 1 หรือ 3 หรือ 5 โมลาร์ ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร

2.5 ศึกษาการสกัดธาตุแอรเอิร์ทจากสารละลายธาตุแอรเอิร์ทผสม ที่มีส่วนผสมใกล้เคียงกับปริมาณธาตุแอรเอิร์ทในแร่โมนาไซต์

เตรียมสารละลายแอรเอิร์ทผสมในสารละลายกรดไนตริก 0.5 โมลาร์ จากสารมาตรฐานแอรเอิร์ทออกไซด์ โดยอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้ว เตรียมให้มีความเข้มข้นของธาตุแอรเอิร์ทตามตารางที่ 1 ซึ่งมีสัดส่วนปริมาณของแอรเอิร์ทออกไซด์ ที่ใกล้เคียงกับแร่โมนาไซต์ (IGS36) มากที่สุด

ตารางที่ 1 แสดงส่วนผสมของธาตุแอรเอิร์ทที่เตรียมขึ้นโดยมีปริมาณสัดส่วนใกล้เคียงกับแร่โมนาไซต์

แอรเอิร์ทออกไซด์	ความเข้มข้น (% น.น./ปริมาตร)
La_2O_3	1.1930
Pr_6O_{11}	0.2795
Nd_2O_3	1.0505
Sm_2O_3	0.1540
Gd_2O_3	0.0770
Y_2O_3	0.1120

สารละลายอินทรีย์ ที่ใช้สกัด มี 3 ชนิด ดังนี้

1. 10 % TBP/Kerosene /0 M HTTA
2. 10 % TBP/Kerosene /0.5 M HTTA
3. 10 % TBP/Kerosene /1 M HTTA

ปีเปตสารละลายแอรเอิร์ทผสมข้างบนมา 3 ส่วน ๆ ละ 20 มิลลิลิตร แต่ละส่วนทำการสกัดกับสารละลายอินทรีย์ 10% TBP/ Kerosene/0 M HTTA หรือ 10 %TBP/ Kerosene/0.5 M HTTA หรือ 10 % TBP/Kerosene/1 M HTTA ที่ทำการสมดุลกับกรดไนตริก 0.1 โมลาร์แล้ว ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร การสกัดสารละลายแอรเอิร์ทผสมกับ

สารละลายอินทรีย์ ได้ทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่มีความเร็ว 150 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที แยกสารละลายอินทรีย์มาทำการ Strip ด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลาร์ 2 ครั้ง โดยใช้อัตราส่วนของสารละลายน้ำ:สารละลายอินทรีย์ เป็น 1:1 โดยปริมาตร

นำสารละลายน้ำทั้งหมด และสารละลายเริ่มต้นที่ได้จากข้อ 2.1 – 2.5 ไปทำการวิเคราะห์ธาตุแอรเอิร์ทด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) model Plasma 1000 ของบริษัท Perkin Elmer โดยมีการปรับสภาวะของเครื่องมือ และความยาวคลื่นของการวิเคราะห์ธาตุแอรเอิร์ทแต่ละตัวตามตารางข้างล่างนี้ แล้วหาค่าเฉลี่ยสัมประสิทธิ์การกระจายของธาตุแอรเอิร์ทแต่ละตัว และ Separation factor ของธาตุแอรเอิร์ทที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกัน และการแยกธาตุแอรเอิร์ทต่าง ๆ ออกจาก อิทเทรียม

ICP-AES Instrumentation and Operating Conditions

RF power	1000 watts
Plasma argon flow	15 l/min
Nebulizer argon flow	1.0 l/min
Auxiliary argon flow	1.0 l/min
Pump rate	1.0 ml/min
Viewing height	15.0 mm. above load coil
Nebulizer	cone spray nebulizer

Elements	Wavelength (nm)	Elements	Wavelength (nm)
La	408.672	Gd	336.223
Pr	422.535	Tb	350.917
Nd	406.109	Dy	353.602
Sm	442.434	Er	337.271
Y	324.228		

3. ผลการทดลอง

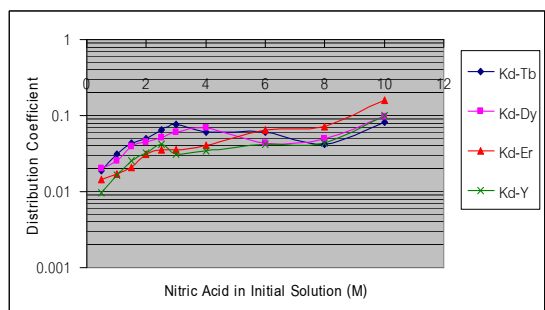
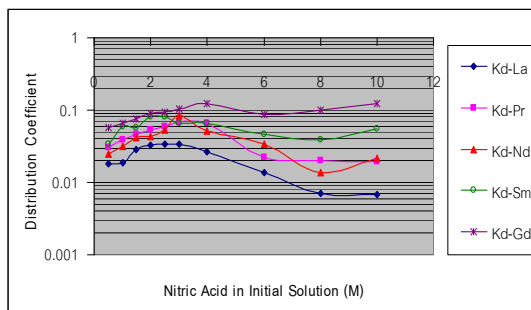
3.1 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายเริ่มต้น ที่มีต่อการสกัดธาตุแร่อิร์ท ในสารละลาย 40%TBP/Kerosene และ 40%TBP/Kerosene/0.02 M HTTA

ผลของกรดไนตริกในสารละลายเริ่มต้นในช่วง 0.1 ถึง 10 โมลาร์ ที่มีต่อการสกัดธาตุ La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, และ Y ในสารละลาย 40%TBP/Kerosene โดยไม่ได้เติม HTTA ได้แสดงในรูปที่ 1 พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย (Kd) ของธาตุ La, Pr Nd และ Sm จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นในช่วง 0.1 ถึง 3.0 โมลาร์ และจะค่อย ๆ ลดลงอีกในช่วง 3.0 ถึง 10 โมลาร์ ส่วนธาตุ Gd, Tb, Dy, Er และ Y นั้น พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นในช่วง 0.1 ถึง 3 โมลาร์ เช่นเดียวกัน แต่จะมีค่าคงที่ในช่วง 3 ถึง 8 โมลาร์ และมีค่าเพิ่มขึ้นอีกที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกสูงกว่า 8 โมลาร์ จะเห็นได้ว่าผลการสกัดธาตุแร่อิร์ทชนิดเบา ถูกสกัดได้ดีใน

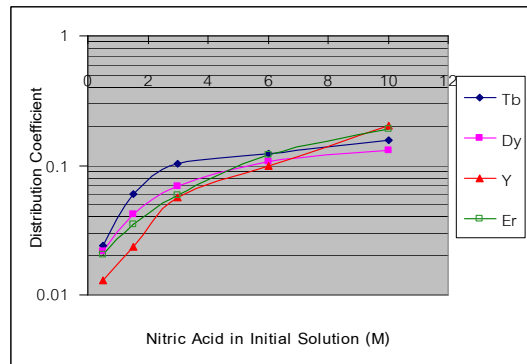
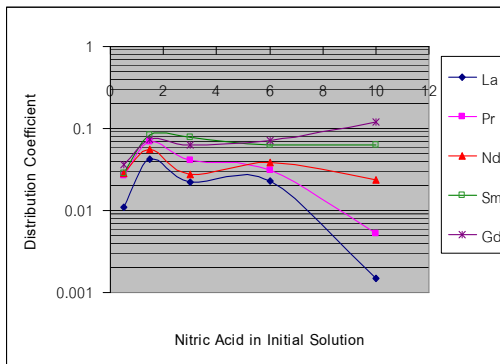
กรดไนตริกเข้มข้นต่ำ แต่ธาตุแร่อิร์ทชนิดหนัก ถูกสกัดได้ดีในกรดไนตริกเข้มข้นสูง

ส่วนผลการสกัดธาตุแร่อิร์ทด้วยสารละลาย 40%TBP/Kerosene/0.02 M HTTA แสดงในรูปที่ 2 พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของการสกัดธาตุ La, Pr, Nd และ Sm จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นในช่วง 0.1 ถึง 2.5 โมลาร์ และจะค่อย ๆ ลดลงอีกในช่วง 2.5 ถึง 10 โมลาร์ ส่วนธาตุ Gd, Tb, Dy, Er และ Y มีค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของกรดไนตริกที่เพิ่มขึ้น

ความสามารถในการแยกธาตุแร่อิร์ทที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกัน ระหว่างการเติมและไม่เติม 0.02 M HTTA ในสารละลาย TBP แสดงในตารางที่ 2 พบว่ายังไม่เห็นความแตกต่างอย่างเด่นชัด ทั้งนี้อาจเป็นเพราะปริมาณการเติม HTTA ที่ไม่เพียงพอ และความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายเริ่มต้นไม่มีผลทำให้การแยกธาตุแร่อิร์ทที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกัน แตกต่างกัน ในการทดลองอื่น ๆ จึงใช้สารละลายแร่อิร์ทที่มีกรดไนตริกเข้มข้นต่ำ ๆ



รูปที่ 1 ผลของกรดไนตริกในสารละลายเริ่มต้นที่มีต่อการสกัดธาตุ La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, และ Y ในสารละลาย 40%TBP/Kerosene



รูปที่ 2 ผลของกรดไนตริกในสารละลายเริ่มต้นที่มีต่อการสกัดธาตุ La, Pr, Nd , Sm , Gd, Tb , Dy, Er และ Y ในสารละลาย 40%TBP/ Kerosene/0.02M HTTA

ตารางที่ 2 ความสามารถในการแยกธาตุแร่อิร์ทที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกัน ระหว่างการเติมและไม่เติม 0.02 M HTTA ในสารละลาย TBP

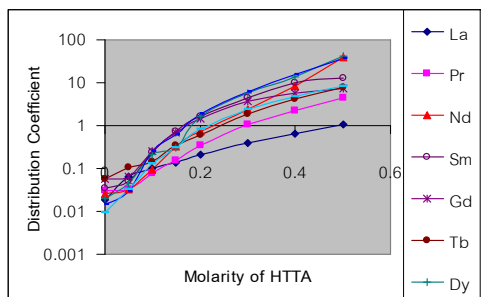
Nitric Acid (M)		$S_{La/Pr}$	$S_{Pr/Nd}$	$S_{Nd/Sm}$	$S_{Sm/Gd}$	$S_{Gd/Tb}$	$S_{Tb/Dy}$	$S_{Dy/Er}$
0.1	1	0.6033	1.2348	0.7243	0.5869	1.0017	0.9261	1.4097
	2	0.4111	0.9000	0.5455	0.7829	1.5041	1.1101	1.0634
1.5	1	0.6106	1.1408	0.7241	0.7587	1.7162	1.1008	1.9272
	2	0.6212	1.1860	0.8057	1.5303	0.9083	1.4320	1.1937
3.0	1	0.4934	0.8055	1.2851	0.6296	1.3710	1.2667	1.6620
	2	0.5362	0.9200	0.5732	1.2500	0.6133	1.4755	1.1684
6.0	1	0.6154	0.6500	0.7265	0.5474	1.4250	1.3730	0.6775
	2	0.6515	0.7953	0.6166	0.8905	0.5706	1.1460	0.8846
10.0	1	0.3560	0.8925	0.3934	0.4426	1.4789	0.8656	0.6088
	2	0.2885	0.2213	0.3772	0.5145	0.7684	1.2012	0.6812

หมายเหตุ 1 = สกัดด้วย 40%TBP/Kerosene

2 = สกัดด้วย 40%TBP/Kerosene/0.02 M HTTA

3.2 ผลของความเข้มข้นของ HTTA ในสารละลาย 40% TBP/Kerosene ที่มีต่อการสกัดธาตุแอร่อร์ท

การสกัดธาตุแอร่อร์ทที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลกรัมต่อลิตร ในสารละลายกรดไนตริก 0.1 โมลาร์ กับสารละลายอินทรีย์ 40% TBP/Kerosene ที่มีการเติม HTTA ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ได้ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 3 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของธาตุแอร่อร์ทหรือความสามารถในการสกัดเข้าไปในชั้นสารละลายอินทรีย์จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ HTTA ในสารละลายที่เพิ่มขึ้นความสามารถในการแยกธาตุแอร่อร์ทที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกันแสดงไว้ในตารางที่ 3 พบว่าสำหรับกลุ่มธาตุแอร่อร์ทชนิดเบามีแนวโน้มที่จะแยกออกจากกันได้ดีเมื่อมีความเข้มข้นของ HTTA สูงขึ้น ในขณะที่การแยกธาตุของกลุ่มธาตุแอร่อร์ทชนิดหนัก ออกจากกันได้ดีเมื่อมีความเข้มข้นของ HTTA ต่ำหรือไม่มี การเติม HTTA และความสามารถในการแยกธาตุแอร่อร์ทแต่ละธาตุออกจาก Y แสดงไว้ในตารางที่ 4 พบว่าการแยกธาตุ La, Pr, Dy, Er ออกจาก Y ได้ดีเมื่อมีความเข้มข้นของ HTTA สูงขึ้น ในขณะที่การแยกธาตุ Nd, Sm ออกจากอิตเทรียม นั้น ปริมาณ HTTA ไม่มีผลทำให้การแยกดีขึ้น ส่วนธาตุ Gd และ Tb สามารถแยกออกจาก Y ได้ดีเมื่อมีความเข้มข้นของ HTTA ต่ำ



รูปที่ 3 ผลของความเข้มข้นของ HTTA ที่มีต่อการสกัดธาตุแอร่อร์ท

ตารางที่ 3 ผลการแยกธาตุแอร่อร์ทที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกันเมื่อมีการเติม HTTA ปริมาณ ต่าง ๆ กัน

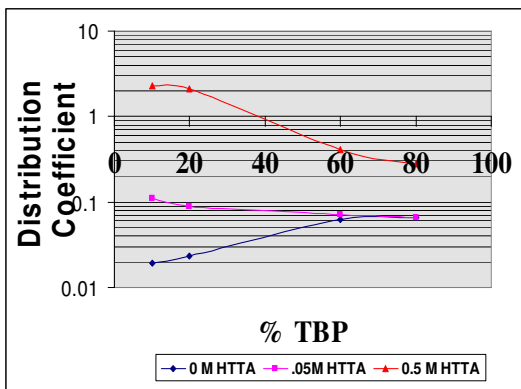
	Separation factor						
HTTA (M)	La/Pr	Pr/Nd	Nd/Sm	Sm/Gd	Gd/Tb	Tb/Dy	Dy/Er
0	0.6033	1.2348	0.7243	0.5869	1.0017	0.9261	1.4097
0.1	1.2895	0.8261	0.3833	0.9717	1.7034	0.7039	0.8306
0.15	0.9201	0.4615	0.4495	1.0807	1.9006	1.1733	0.4862
0.2	0.6207	0.4188	0.4479	0.1361	2.3836	0.3815	0.8881
0.3	0.3759	0.2755	0.5409	0.9430	1.9161	0.3256	0.9779
0.4	0.2945	0.2278	0.8271	1.6757	1.4119	0.3008	0.8768
0.5	0.2434	0.1137	3.0458	1.7440	0.9119	0.1875	1.1407

ตารางที่ 4 ผลการแยกธาตุแอร่อร์ทออกจากอิตเทรียมเมื่อมีการเติม HTTA ปริมาณต่าง ๆ กัน และ $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 0.1 \text{ M}$

	Separation Factor							
HTTA (M)	Y/La	Y/Pr	Y/Nd	Y/Sm	Y/Gd	Y/Tb	Y/Dy	Y/Er
0	0.5217	0.3147	0.3887	0.2815	0.1652	0.1655	0.4729	0.6667
0.05	0.5079	0.9697	0.9697	0.6275	0.5079	0.2963	0.7273	0.6004
0.1	1.3265	1.1711	1.4131	0.5417	0.5263	0.8966	0.6311	0.5242
0.15	2.1739	2.0001	0.9231	0.4149	0.4484	0.8522	0.5504	0.4862
0.2	3.9583	2.4569	1.1777	0.5275	0.5758	1.0021	0.5235	0.4649
0.3	6.1830	2.4183	0.9736	0.5267	0.6642	1.2727	0.4143	0.4052
0.4	7.2603	2.1384	0.5892	0.4873	0.8166	1.1531	0.3464	0.3037
0.5	7.8789	1.908	0.218	0.6641	1.1582	1.0563	0.1981	0.2259

3.3 ผลของความเข้มข้นของ TBP ในสารละลายอินทรีย์ที่มีต่อการสกัดธาตุเรอ์ท เมื่อมีการเติมและไม่เติม HTTA

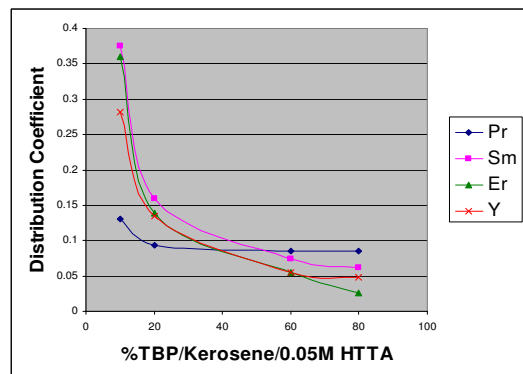
ผลของการสกัดธาตุ La ในแต่ละความเข้มข้นของสารละลาย TBP ที่มี HTTA เข้มข้น 0, 0.05 และ 0.5 โมลาร์ แสดงในรูปที่ 4 และตารางที่ 5 พบว่า เมื่อไม่เติม HTTA ลงในสารละลายความสามารถในการสกัดธาตุ La จะเพิ่มขึ้นเมื่อ %TBP สูงขึ้น แต่เมื่อมีการเติม HTTA ลงไปพบว่าความสามารถในการสกัดจะสวนทางกัน คือความสามารถในการสกัดจะเพิ่มขึ้นมากเมื่อมี %TBP ต่ำและมี HTTA เข้มข้นสูง และเมื่อทดสอบการสกัดกับธาตุเรอ์ทอื่น ๆ อีก เช่น Pr, Sm, Er และ Y ที่มีความเข้มข้น 0.1 กรัมต่อลิตรในสารละลายกรดไนตริก 0.1 โมลาร์ และทำการสกัดในสารละลายอินทรีย์ TBP ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน โดยมีความเข้มข้นของ HTTA คงที่ 0.05 โมลาร์ ได้ผลการทดลองในรูปที่ 5 พบว่าผลการทดลองคล้ายตามการสกัดธาตุ La กล่าวคือธาตุเรอ์ทถูกสกัดเข้าไปในชั้นสารละลายอินทรีย์ได้ดีขึ้นเมื่อ % TBP ลดลง



รูปที่ 4 ผลของความเข้มข้น HTTA และ TBP ที่มีต่อการสกัดธาตุ La

ตารางที่ 5 ผลการสกัดธาตุ La ที่ความเข้มข้นของ HTTA และ TBP ต่าง ๆ กัน และ $[HNO_3]_{ini} = 0.1 M$

%TBP	% EXTRACTION		
	0 M HTTA	0.05M HTTA	0.5 M HTTA
10	1.92	9.94	69.69
20	2.28	8.18	67.6
60	5.91	6.6	29.16
80	6.15	6.07	19.61

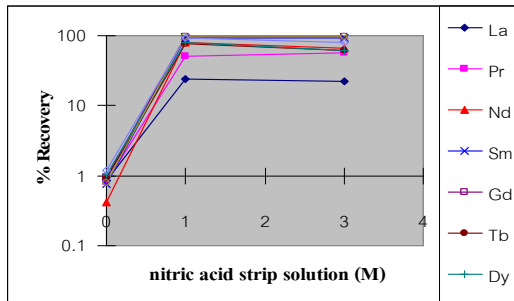


รูปที่ 5 ผลของความเข้มข้น TBP ที่มีต่อการสกัดธาตุ Pr, Sm, Er และ Y โดยมีปริมาณ HTTA คงที่ 0.05 โมลาร์

3.4 ผลของสารละลายกรดไนตริกที่ใช้ Strip ธาตุเรอ์ท ออกจากสารละลายอินทรีย์

เมื่อทำการสกัดธาตุเรอ์ทที่มีความเข้มข้น 0.1 กรัมต่อลิตร ในสารละลายกรดไนตริก 0.1 โมลาร์ กับสารละลายอินทรีย์ 10% TBP/Kerosene/0.5 M HTTA ที่มีการสมดุลกับกรดไนตริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ แล้ว พบว่าสามารถสกัดธาตุ La ได้ 69% และสกัดธาตุ Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, และ Y ได้ประมาณ 86 – 96% และเมื่อทำการ Strip ชั้นสารละลายอินทรีย์ด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 0, 1, 3, 5 โมลาร์ ได้ผลการ Strip ในรูปที่ 6 พบว่ากรดไนตริก

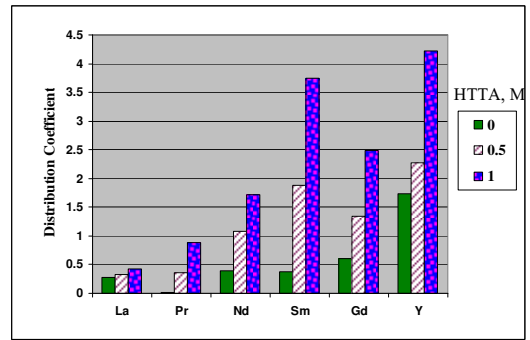
ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 1.0 โมลาร์ขึ้นไป สามารถ Strip ธาตุแร่เอิร์ทออกจากสารละลายอินทรีย์ได้ดีที่สุด และ strip ได้ดีกว่าน้ำกลั่นมาก ทั้งนี้อาจขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายเริ่มต้นด้วย



รูปที่ 6 ผลของสารละลายกรดไนตริกที่ใช้ Strip ธาตุแร่เอิร์ท ออกจากสารละลายอินทรีย์

3.5 ผลการศึกษาการสกัดธาตุแร่เอิร์ทจากสารละลายธาตุแร่เอิร์ทผสม

ผลการสกัดธาตุแร่เอิร์ทผสมที่มีสัดส่วนปริมาณของธาตุแร่เอิร์ทที่ใกล้เคียงกับแร่โมนาไซต์ (IGS 36) ได้แสดงในรูปที่ 7 และตารางที่ 6 และ 7 และพบว่าสามารถสกัดธาตุแร่เอิร์ทได้ดีขึ้น เมื่อมีปริมาณ HTTA สูงขึ้น กรณีที่มี HTTA เข้มข้น 1 โมลาร์ สามารถสกัดธาตุ La, Pr, Nd, Sm, Gd และ Y ได้ประมาณ 25, 47, 63, 79, 71 และ 81 % ตามลำดับ หากปริมาณธาตุแร่เอิร์ทรวมในสารละลายเริ่มต้นมีปริมาณสูง จะต้องเติม HTTA ให้มีปริมาณสูงขึ้นและเพียงพอที่จะทำปฏิกิริยากับธาตุแร่เอิร์ทได้หมด จึงจะทำให้สามารถสกัดธาตุแร่เอิร์ทรวมได้ผลเกือบ 100 % นอกจากนี้ความสามารถในการแยกธาตุแร่เอิร์ทที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกัน หรือการแยกธาตุแร่เอิร์ทออกจากอิตเทรียม เมื่อมีการเติมและไม่เติม HTTA ลงในสารละลาย ยังไม่เห็นความแตกต่างกันอย่างเด่นชัด



รูปที่ 7 ผลของความเข้มข้น HTTA ที่มีต่อการสกัดธาตุแร่เอิร์ทจากสารละลายธาตุแร่เอิร์ทผสม

ตารางที่ 6 ผลการแยกธาตุแร่เอิร์ทที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกัน จากสารละลายธาตุแร่เอิร์ทผสม เมื่อมีการเติม HTTA ปริมาณต่าง ๆ กัน

HTTA (M)	Separation factor				
	La/Pr	Pr/Nd	Nd/Sm	Sm/Gd	Gd/Y
0	1.7458	0.4137	1.0473	0.6218	0.3482
0.5	0.8916	0.3347	0.5731	1.4096	0.5882
1.0	0.4807	0.5089	0.4589	1.5109	0.5892

ตารางที่ 7 ผลการแยกธาตุแร่เอิร์ทออกจากอิตเทรียมจากสารละลายธาตุแร่เอิร์ทผสม เมื่อมีการเติม HTTA ที่มีปริมาณต่าง ๆ กัน

HTTA (M)	Separation Factor				
	Y/La	Y/Pr	Y/Nd	Y/Sm	Y/Gd
0	5.3742	10.6588	4.4099	4.6186	2.8720
0.5	5.3803	6.2889	2.1047	1.2061	1.7001
1.0	5.5828	4.5118	2.4477	1.1234	1.6972

4. สรุปผลและข้อเสนอแนะ

จากผลของกรดไนตริกในสารละลายเริ่มต้นที่มีต่อการสกัดธาตุ La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, และ Y ในสารละลาย 40%TBP/Kerosene โดยไม่ได้เติม HTTA สรุปได้ว่าธาตุเรอเรียมชนิดเบา จะถูกสกัดได้ดีในช่วงความเข้มข้นของกรดไนตริกต่ำ แต่ธาตุเรอเรียมชนิดหนักจะถูกสกัดได้ดีที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกสูง ส่วนผลของความเข้มข้นของ HTTA ในสารละลาย 40% TBP/ Kerosene ที่มีต่อการสกัดธาตุเรอเรียมพบว่า ธาตุเรอเรียม สามารถถูกสกัดเข้าไปในชั้นสารละลายอินทรีย์ได้ดีขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของ HTTA เพิ่มขึ้น

เมื่อไม่มีการเติม HTTA ลงในสารละลายธาตุเรอเรียมจะถูกสกัดได้ดีขึ้น เมื่อสารละลายอินทรีย์มีความเข้มข้นของ TBP สูงขึ้น แต่เมื่อมีการเติม HTTA ลงไป พบว่าความสามารถในการสกัดจะสวนทางกัน คือ ความสามารถในการสกัดจะเพิ่มขึ้นเมื่อมี %TBP ต่ำลง และมีความเข้มข้น HTTA สูงขึ้น และเมื่อมีการ Strip ธาตุ La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, และ Y ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ ด้วยกรดไนตริก พบว่ากรดไนตริกที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 1.0 โมลาร์ขึ้นไป สามารถ Strip ธาตุเรอเรียมออกจากสารละลายอินทรีย์ได้ดีที่สุด ทั้งนี้อาจขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายเริ่มต้นด้วย การสกัดธาตุเรอเรียมจากสารละลายธาตุเรอเรียมผสมที่มีสัดส่วนปริมาตรของธาตุเรอเรียมที่ใกล้เคียงกับแรมโมนาไซด์ (IGS 36) พบว่า ความสามารถในการสกัดธาตุเรอเรียมขึ้นอยู่กับปริมาตร HTTA ที่เติมลงไป กับปริมาณธาตุเรอเรียมในสารละลายเริ่มต้น และการเติม HTTA จะทำให้การสกัดธาตุเรอเรียมเข้าไปในชั้นสารละลายอินทรีย์ได้ดีกว่าไม่เติม HTTA มาก ซึ่งได้ผลเหมือนกับการสกัดธาตุเรอเรียมแต่ละธาตุ ส่วน

การแยกธาตุเรอเรียมที่มีเลขอะตอมใกล้เคียงกัน หรือการแยกธาตุเรอเรียมออกจากอิตเทรียม เมื่อมีการเติมและไม่เติม HTTA ลงในสารละลาย ยังไม่เห็นความแตกต่างกันอย่างเด่นชัด

ดังนั้นจะต้องหาวิธีการที่จะทำให้มีการแยกธาตุเรอเรียมแต่ละตัวออกจากกันได้ดีที่สุด เช่นวิธีการสกัดแบบ Co-current หรือ Counter-current extraction ช่วยอีกทางหนึ่ง คือมีการสกัดซ้ำหลาย ๆ ครั้ง จึงจะสามารถแยกธาตุเรอเรียมแต่ละตัวออกจากกันได้ดีขึ้น ถึงแม้ว่าการเติม HTTA ลงไปในสารละลาย สามารถสกัดธาตุเรอเรียมเข้าไปในชั้นสารละลายอินทรีย์ได้ดีกว่าไม่เติม HTTA มาก และทำให้ได้ % yield สูง เพราะ HTTA สามารถทำปฏิกิริยาเชิงซ้อนกับธาตุเรอเรียม ซึ่งเป็นกลุ่มธาตุ lanthanides (Ln) และสามารถทำปฏิกิริยากับ TBP เป็น synergistic adduct อย่างไรก็ตาม HTTA มีราคาแพง หากนำมาใช้สกัดธาตุเรอเรียมในทางอุตสาหกรรม เพื่อแยกธาตุเรอเรียมแต่ละตัวออกจากกัน จะทำให้ต้นทุนสูง เพราะต้องใช้ HTTA ในปริมาณมาก เนื่องจากในแรมโมนาไซด์มีปริมาณธาตุเรอเรียมรวมค่อนข้างสูงวิธีนี้จึงอาจเหมาะกับการแยกธาตุเรอเรียมในสารละลายที่มีปริมาณธาตุเรอเรียมไม่สูงนัก หรือการแยกธาตุเรอเรียมจากสารละลายน้ำทิ้งในขบวนการแยกแรมโมนาไซด์ เพื่อเข้าสู่ขบวนการสกัดใหม่ เป็นการลดการสูญเสียธาตุเรอเรียมจากการแยกแรม หรืออาจนำไปใช้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุเรอเรียมที่มีอยู่ปริมาณน้อยในสารละลาย

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ กระทรวงวิทยาศาสตร์

และเทคโนโลยี และขอขอบคุณคุณวรัญญา ภิบาลวงษ์
ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

เอกสารอ้างอิง

- [1] อำนาจ อรุณรุ่งอารีย์ และกรรติกา ศิริเสนา, การศึกษาวิธีการแยกแร่เรย์เธอร์ทในระดับกึ่งห้องทดลองโดยวิธีอออนเอกซ์เชนจ์, รายงานวิชาการ, พ.ศ.-85, น. 9-10, สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ, กรกฎาคม 2520.
- [2] นิตยา รัตนเลิศ, การศึกษากระบวนการผลิตเซอร์โคเนียมบริสุทธิ์ปราศจากแอสเนียมจากแร่เซอร์คอน, วิทยา นิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, น. 1-2, 2529.
- [3] GMELIN Handbook of Inorganic Chemistry., Sc, Y, La-Lu, Dy, Ion Exchanger-Solvent Extraction Organometallic Compounds, pp. 71-85, pp. 107-117, 1983.
- [4] F.Hudswell and J.M. Hutcheon, Methods of Separating Zirconium from Hafnium and their Technological Implications, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.8, United Nations, New York., pp. 566-567, 1956.
- [5] นิตยา ศุภฤทธิ และจันทร์ฉาย พูนลาภเดชา, การศึกษาความแม่นยำของการวิเคราะห์ธาตุเรย์เธอร์ทในแร่โมนาไซด์และบาสต์เนไซด์ โดยวิธี Sequential ICP-AES, การประชุมวิชาการ
- วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนิวเคลียร์ ครั้งที่ 7, น. 551-530, 1-2 ธันวาคม 2541.
- [6] E. Hesford, E.E. Jackson and H.A.C. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol.9, pp. 279-289, 1959.
- [7] Farbu, L., Alstad, J. and Augustson, J. H., J. Inorg. Nucl. Chem. Vol 36, pp. 2091-2095, 1974.
- [8] IRENE H. GEROW, J. G. HAYDEN, K. GAGGAR, and M.W.DAVIS, JR., SEPARATION SCIENCE, 12(9), pp. 511-527, 1977.
- [9] Ramakrishna, V. V. and Patil, S. K., Separation Science and Technology. Vol 14(7); pp. 571-589, 1979.
- [10] V.K. Manchanda and C. Allen Chang, Anal. Chem., Vol.58, pp. 2269-2275, 1986.
- [11] R.N. Singh, Sujatha S., G.K. Mishra, J. Radioanal. Nucl.Chem., Letters 146(6), pp. 427-436, 1990.
- [12] V. Jedinakova, P. Vanura, J. Zilkova , V. Bilex and F. Touati, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol.162, No.2, pp. 267-276, 1992.
- [13] Saeko Satake, Satoshi Tsukahara and Nobuo Suzuki, Analytica Chimica Acta, Vol.282, pp.215-220,1993.
- [14] Yoshihiro Meguro and Zenko Yoshida, Radiochimica Acta, Vol. 65, pp. 19-22, 1994.
- [15] Dongbei Wu, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46(19), pp. 6320-6325, 2007.