พอรัสซิลิกาโดปด้วย 1-ฟีนิล-3-เมทิล-4-สเตียโรอิล-5-ไพราโซโลน สำหรับใช้ในการสกัดโลหะจากสารละลายเอเควียสด้วยเฟสของแข็ง

ร้อยเอก เรืองศักดิ์ อยู่ชา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3429-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1-PHENYL-3-METHYL-4-STEAROYL-5-PYRAZOLONE DOPED POROUS SILICA FOR SOLID PHASE EXTRACTION OF METAL FROM AQUEOUS SOLUTION

Capt. Ruangsak Yucha

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2003

ISBN 974-17-3429-8

Thesis Title	1-Phenyl-3-Methyl-4-Stearoyl-5-Pyrazolone Doped Porous Silica for Solid Phase Extraction of Metal From Aqueous Solution
By	Capt. Ruangsak Yucha
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Amarawan Intasiri, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Amarawan Intasiri, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Kanyarat Kalampakorn, M.Sc.)

.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Thammarat Aree, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรืองศักดิ์ อยู่ชา : พอรัสซิลิกาโดปด้วย 1-ฟีนิล-3-เมทิล-4-สเตียโรอิล-5-ไพราโซโลน สำหรับใช้ในการสกัดโลหะจากสารละลายเอเควียสด้วยเฟสของแข็ง (1-PHENYL-3-METHYL-4-STEAROYL-5-PYRAZOLONE DOPED POROUS SILICA FOR SOLID PHASE EXTRACTION OF METAL FROM AQUEOUS SOLUTION)
อาจารย์ที่ปรึกษา : ดร. อมราวรรณ อินทศิริ 61 หน้า. ISBN 974-17-3429-8

เมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วย 1-ฟีนิล-3-เมทิล-4-สเตียโรอิล-5-ไพราโซโลน (HPMSP) เตรียมได้ในขั้นตอนเดียว โดยการเติมลิแกนด์เข้าไปในโครงร่างของซิลิกาในระหว่างการสังเคราะห์โดยมีสารต้นแบบร่วมอยู่ด้วย ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณของ HPMSP ที่มีต่อการสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วย HPMSP พบว่าเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ในการสังเคราะห์ HPMSP สามารถละลายได้ง่ายและการตกตะกอนของซิลิกาเป็นไปอย่างรวดเร็ว การสังเคราะห์ลักษณะนี้สามารถใส่ HPMSP เข้าไปในโครงร่างของซิลิกาได้มากที่สุด 0.09 โมล และลิแกนด์ทั้งหมดสามารถสัมผัสกับสารละลายเอเควียสได้ วัสดุที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปศึกษาคุณลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค TGA, XRD และ BET ผลการทดลองพบว่าเมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วย HPMSP ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ หลังจากทำการเผาไล่สารอินทรีย์ออกจากวัสดุดังกล่าว พบว่าซิลิกาที่ได้มีรูพรุนขนาดกลาง การศึกษาสมบัติด้านการสกัด Cu(II) ของเมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วย HPMSP จากสารละลายที่มี $NaNO_3$ 0.1 โมลาร์อยู่ด้วย พบว่าเมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วย HPMSP นี้ สามารถสกัด Cu(II) ได้ดีแม้ในช่วง pH ต่ำ (pH 0.7) การศึกษาผลกระทบของ KNO_3 และ $Ca(NO_3)_2$ ต่อการสกัด Cu(II) ของเมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วย HPMSP พบว่าไอออนเหล่านี้ไม่รบกวนพฤติกรรมการสกัด นอกจากนั้น เมโซพอรัสซิลิกาชนิดดังกล่าวยังสามารถสกัด Co(II) และ Ni(II) ได้เป็นอย่างดีในช่วง pH ที่มากกว่า 4 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการสกัดได้แสดงให้เห็นว่า การสกัดโลหะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ยิ่งไปกว่านั้นการคายโลหะออกจากเมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วย HPMSP สามารถกระทำได้อย่างสมบูรณ์โดยใช้ HNO_3 เข้มข้น 1 โมลาร์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....เรืองศักดิ์ อยู่ชา.....
สาขาวิชา.....เคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2546..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

437 23836 23 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD : MESOPOROUS SILICA / DOPED SILICA / SOLID PHASE EXTRACTION

RUANGSAK YUCHA : 1-PHENYL-3-METHYL-4-STEAROYL-5-PYRAZOLONE DOPED POROUS SILICA FOR SOLID-PHASE EXTRACTION OF METAL FROM AQUEOUS SOLUTION. THESIS ADVISOR: AMARAWAN INTASIRI, Ph.D., 61 pp. ISBN 974-17-3429-8.

1-Phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-pyrazolone (HPMSP) doped mesoporous silica was prepared in a one-step synthesis by encapsulation of a pyrazolone ligand in surfactant templated silica. The influence of NaOH concentration used as catalyst and quantity of HPMSP on the doped mesoporous silica synthesis were investigated. When 0.1 M NaOH was used in the synthesis, the doping molecules were easily dissolved and the silica precipitation was rapidly occurred. This route of synthesis was capable of incorporating HPMSP into the doped mesoporous silica for the maximum amount of 0.09 mol, associated with complete accessibility of the ligand to the aqueous phase. The obtained materials were characterized by XRD, TGA and BET. The results showed that the crystal structure of HPMSP doped mesoporous silica was obtained from the synthesis. After removal of organic species by calcination, the sol-gel doped silica prepared by this technique was mesoporous silica. The extraction ability of HPMSP doped mesoporous silicas with respect to Cu(II) in 0.1 M $NaNO_3$ medium was investigated. It was found that these sorbents had an excellent Cu(II) extraction capacity even at low pH values (pH 0.7). The effect of KNO_3 and $Ca(NO_3)_2$ on copper extraction by HPMSP doped mesoporous silica was also studied and it was shown that these ions did not interfere its sorption behavior. In addition, the excellent extraction capacity of the sorbents for Co(II) and Ni(II) was occurred above pH 4. The studies of extraction time revealed that the extraction was extremely rapid. Furthermore, quantitative desorption of metals from HPMSP doped mesoporous silica was accomplished using a 1 M HNO_3.

Department.....Chemistry..... Student's signature.....Ruangsak Yucha
Field of study.....Chemistry..... Advisor's signature.....Intasiri Amarawan
Academic year.....2003..... Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank my academic advisor, Dr. Amarawan Intasiri, for her invaluable advice, forbearance and encouragement during my master degree study at Chulalongkorn University. Also, I would like to thank and pay my respect to Assoc. Prof. Dr. Siri Varothai, Assist. Prof. Kanyarat Kalampakorn, Assist. Prof. Dr. Warinthorn Chavasiri, and Assist. Prof. Dr. Thammarat Aree as committees and thesis examiners.

I also deeply thank to Ratchadaphisek Somphot Grant for the financial support. Moreover, I am grateful to the Military Explosives Factory, Defence Industry Department, Defence Industry and Energy Center, Ministry of Defence for supporting time through my master degree study.

Finally, I am grateful and thankful to my parents, who understand my situation and always encourage me to overcome all difficulties during my study. In addition, I would like to extend special thanks to the members of the solid phase extraction research group of Chulalongkorn University. I would not been successful in my study without their encouragement and emotional support.

Ruangsak Yucha

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) iv
ABSTRACT (IN ENGLISH) v
ACKNOWLEDGEMENTS vi
CONTENTS vii
LIST OF TABLES x
LIST OF FIGURES xi
LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS xiii
CHAPTER I : INTRODUCTION 1
CHAPTER II : THEORY AND LITERATURE REVIEW 3
1. Solid-phase extraction 3
1.1. Principle 3
1.2. Adsorption mechanisms 4
2. Silica 5
2.1. Generality 5
2.2. Synthesis 6
2.3. Mesoporous silica 7
2.4. Functionalization of silica 8
3. Characterization of materials 9
3.1. Characterization of porous structure 9
3.1.1. Generality 9
3.1.2. Adsorption Isotherm 10
3.1.3. Application of BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation for specific surface area measurement 11
3.1.4. Mesoporosity 12
3.1.4.1. Adsorption hysteresis 12
3.1.4.2. Computation of mesopore size 13
3.1.5. Method for determination of adsorption isotherm 13

CONTENTS (Cont.)

PAGE

3.2. X-ray diffraction analysis..... 14
3.2.1. Principle..... 14
3.2.2. Apparatus and measurement..... 15
3.3. Thermogravimetry..... 16
3.3.1. Principle..... 16
3.3.2. Apparatus and measurement..... 16
3.4. Particle size measurement..... 17
3.4.1. Principle..... 17
3.4.2. Apparatus and measurement..... 17
4. Doping molecules..... 18
5. Research objectives..... 19
CHAPTER III : EXPERIMENTS..... 20
3.1. Reagents..... 20
3.2. Apparatus..... 20
3.3. Experimental..... 20
3.3.1. Synthesis of materials..... 21
3.3.2. Characterization..... 22
3.3.2.1. Organic matters..... 22
3.3.2.2. Accessible HPMSP..... 23
3.3.2.3. Mesoporosity, surface area, pore size, crystallinity, and particle size..... 23
3.3.2.4. Extraction properties..... 24
CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION..... 25
4.1. Synthesis of HPMSP doped mesoporous silica..... 25
4.1.1. Effect of catalyst concentration..... 25
4.1.1.1. Characterization of materials..... 25
4.1.1.2. Copper extraction property..... 29
4.1.2. Effect of doping molecule 30
4.1.2.1. Characterization of materials..... 31

CONTENT (Cont.)

PAGE

4.1.2.2. Copper extraction property..... 39
4.2. Extraction behaviors of HPMSP doped mesoporous silica..... 40
4.2.1. Effect of medium..... 40
4.2.1.1. Copper extraction..... 41
4.2.1.2. Cobalt extraction..... 43
4.2.1.3. Nickel extraction..... 44
4.2.2. Effect of concentration of metals solution..... 45
4.2.3. Effect of pH..... 46
4.2.4. Extraction time..... 49
4.2.5. Effect of amount of material..... 49
4.2 6. Effect of foreign metal ions present in solution..... 50
4.2.7. Metal desorption study..... 51
4.2.7.1. Copper desorption..... 51
4.2.7.2. Cobalt desorption..... 52
4.2.7.3. Nickel desorption..... 52
CHAPTER V : CONCLUSIONS..... 53
REFERENCES..... 54
APPENDICES..... 57
Appendix A Synthesis of 1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-pyrazolone (HPMSP)..... 58
Appendix B Calculation of organic matter contents in doped mesoporous silica 59
Appendix C Extraction data..... 60
CURRICULUM VITAE..... 61

LIST OF TABLES

TABLES **PAGE**

4.1 Organic matter contents in HPMSP doped mesoporous silica determined by calcination..... 26

4.2 Organic matter contents in HPMSP doped mesoporous silica determined by calcination and calculation 26

4.3 Accessible HPMSP contents in doped mesoporous silica..... 27

4.4 The specific surface area and pore size of calcined HPMSP doped mesoporous silica 28

4.5 Particle size of as-synthesized HPMSP doped mesoporous silica..... 29

4.6 Organic matter contents in HPMSP doped mesoporous silica determined by calcination..... 31

4.7 Organic matter contents in HPMSP doped mesoporous silica determined by calcination and calculation 31

4.8 Accessible HPMSP contents in doped mesoporous silica..... 35

4.9 The specific surface area, pore size and particle size of calcined HPMSP doped mesoporous silica 37

4.10 The XRD characteristics of as-synthesized HPMSP doped mesoporous silica..... 37

4.11 The amount of copper extracted by HPMSP doped mesoporous silica resulting from the same synthesis..... 42

4.12 The amount of copper extracted by HPMSP doped mesoporous silica resultig from different synthesis..... 43

B Starting materials' data of a synthesis of HPMSP doped mesoporous silica..... 59

C Copper extraction property of HPMSP doped mesoporous silica synthesized from different catalyst concentrations..... 60

LIST OF FIGURES

FIGURES **PAGE**

2.1 Three types of hydroxyl groups on the amorphous silica surface..... 6
2.2 Different types of pores..... 9
2.3 Six types of adsorption isotherm..... 10
2.4 Four types of hysteresis loops..... 12
2.5 Diffraction of X-rays by a crystal..... 14
2.6 Schematic diagram of Debye-Scherrer powder camera..... 15
2.7 Components of a thermal balance..... 17
2.8 The chemical structure of 1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-pyrazolone... 18
3.1 The synthesis procedure for HPMSP doped mesoporous silica..... 22
3.2 Thermal profile for calcination of material..... 23
4.1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of calcined HPMSP doped mesoporous silica 28
4.2 Amount of copper extracted on HPMSP doped mesoporous silica synthesized using various NaOH concentrations..... 30
4.3 TGA profile and the corresponding differential thermogravimetry (DTG) profile for non-doped mesoporous silica prepared with 0.1 M NaOH..... 33
4.4 TGA profile and the corresponding differential thermogravimetry (DTG) profile for HPMSP doped mesoporous silica prepared with 0.1 M NaOH and 0.06 mole HPMSP/TEOS..... 34
4.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of calcined HPMSP doped mesoporous silica prepared using different HPMSP/TEOS mole ratios.... 36
4.6 X-ray diffraction patterns of as-synthesized HPMSP doped mesoporous silica 38
4.7 X-ray diffraction patterns of non-doped mesoporous silica before and after calcination at 540 °C (10 hours)..... 39
4.8 Amount of copper extracted on HPMSP doped mesoporous silica synthesized using different HPMSP/TEOS mole ratios..... 40
4.9 Influence of the $NaNO_3$ concentration on copper extraction..... 41

LIST OF FIGURES (Cont.)

FIGURES **PAGE**

4.10 Influence of medium on cobalt extraction..... 44
4.11 Influence of medium on nickel extraction..... 45
4.12 Influence of metals concentration on extraction property..... 45
4.13 Influence of pH on metals extraction..... 46
4.14 Relation between log D and pH of copper extraction..... 48
4.15 The effect of extraction time on metals extraction..... 49
4.16 Influence of amount of HPMSP doped mesoporous silica used on copper extraction..... 50
4.17 Influence of $NaNO_3$, KNO_3 and $Ca(NO_3)_2$ on copper extraction..... 50
4.18 Effect of time on copper desorption..... 51
4.19 Influence of HNO_3 concentration on copper desorption..... 52

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CMC	critical micelle concentration
CTAB	cetyltrimethylammoniumbromide
DTG	differential thermogravimetry
H_2PMP	1-phenyl-3-methyl-pyrazolone
HPMSP	1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-pyrazolone
LCT	liquid crystal templating
PSD	pore size distribution
SPE	solid-phase extraction
TEOS	tetraethylorthosilicate
TG	thermogravimetry
TGA	thermogravimetric analysis
TMOS	tetramethylorthosilicate
XRD	X-ray diffraction

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย