การเตรียมสารแข็งรองรับจากไดอะตอมไมต์ในประเทศไทยสำหรับโครมาโตกราฟีกคอลัมน์

นางสาวอริยา บวรวัฒนานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2527

ISBN 974-563-958-3

Preparation of the Solid Support from Diatomite in Thailand for Chromatographic Columns

Miss Aticha Borvornwattananont

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1984

Thesis Title	Preparation of the Solid Support from Diatomite in Thailand for Chromatographic Columns
By	Miss Aticha Borvornwattananont
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Proespun Kleosakul, Ph.D.
Thesis Coadvisor	Mrs. Pornpun Udomkanjananan

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

S. Bunnag .....Dean of Graduate School

(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Tesis Comittee

Maen Amorasit .....Chairman

(Associate Professor Maen Amorasit)

Charussri Sombuthawee .....Member

(Assistant Professor Charussri Sombuthawee, Ph.D.)

Prasert Kumanchan .....Member

(Mr. Prasert Kumanchan)

Proespun Kleosakul .....Member

(Associate Professor Proespun Kleosakul, Ph.D.)

Pornpun Udom .....Member

(Mrs. Pornpun Udomkanjananan)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมสารแข็งรองรับจากไดอะตอมไมต์ในประเทศไทยสำหรับโครมาโตกราฟีกคอลัมน์
ชื่อนิสิต	นางสาวอริยา บวรวัฒนานนท์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. เพริศพรรณ เกรียวสกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์พรพรรณ อุดมกาญจนนันท์
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2527

บทคัดย่อ

ไดอะตอมไมต์ในประเทศไทยจากจังหวัดลำปาง ได้พบว่าเป็นไดอะตอมชนิด Melosira granulata ซึ่งเป็นชนิดเดียวกับที่พบในกาซ โครม คิว ไดอะตอมไมต์จากแหล่งแม่ทะประกอบด้วย ซิลิกา 71.09%, อะลูมินา 11.83%, เหล็กออกไซด์ 2.86%, แมกนีเซียมออกไซด์ 0.44%, แคลเซียมออกไซด์ 0.20%, โซเดียมออกไซด์ 1.16%, โปตัสเซียมออกไซด์ 1.55%, ออกไซด์อื่นๆ 4.52% และน้ำหนักที่สูญเนื่องจากการเผาเป็น 6.35% วิธีการแต่งแร่ไดอะตอมไมต์จากลำปางเพื่อใช้เป็นประโยชน์โดยวิธีกล ได้แก่ การล้างไดอะตอมไมต์ด้วยน้ำกลั่น (อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเป็น 1:5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) 4ครั้ง การแยกแร่ขนาดใหญ่และแยกดินด้วยวิธีดีแคนเตชั่น ไดอะตอมไมต์ที่สะอาดได้ทำการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก 10% โดยปริมาตร (อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเป็น 1:5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) 1 ครั้ง ไดอะตอมไมต์ที่ได้นำมาเผากับโซเดียมคาร์บอเนต 8.55% ที่ 1000^{o}ซ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ไดอะตอมไมต์ที่เผาแล้วนำไปบดเป็นผงตามขนาดที่ต้องการ และนำไปทำปฏิกิริยากับสารละลายดีเอ็มซีเอส (ไดเมทิลไดคลอโรไซเลน) ในโทลูอีนเข้มข้น 5% โดยปริมาตร สารแข็งรองรับที่เตรียมได้ปรากฏว่ามีพื้นที่ผิวและคุณสมบัติของการดูดซับมากกว่ากาซ โครม คิว เมื่อใช้ โอ วี 101 ปริมาณ 5% เคลือบ คุณลักษณะทางโครมาโตกราฟีสำหรับการแยกสารประกอบนอนโพลาเหมือนกัน อย่างไรก็ดี ในการแยกสารประกอบโพลาปานกลางและโพลา พบว่าสารแข็งรองรับให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์ดีกว่ากาซ โครม คิว ความสามารถในการวิเคราะห์สารไฮโดรคาร์บอน เอสเทอร์ และแอลกอฮอล์ จากคอลัมน์ที่ใช้สารแข็งรองรับที่เตรียมได้มีค่าเช่นเดียวกันกับค่าที่ได้จากคอลัมน์ของกาซ โครม คิว ดังนั้นสารแข็งรองรับที่เตรียมได้ได้ถูกเสนอให้เป็นสารแข็งรองรับที่มีคุณภาพเยี่ยมสำหรับกาซโครมาโตกราฟี และสารที่ได้ถูกตั้งชื่อว่า "ไดอะโตโครม แอล"

Thesis Title	Preparation of the Solid Support from Diatomite in Thailand for Chromatographic Columns
Name	Miss Aticha Borvornwattananont
Thesis Advisor	Associate Professor Proespun Kleosakul, Ph.D.
Thesis Coadvisor	Mrs. Pornpun Udomkanjananan
Department	Chemistry
Academic Year	1984

ABSTRACT

The microstructure of Thai diatomite from Lampang was found as diatoms named Melosira granulata which was the same as that of Gas Chrom Q. The diatomite from the Mae Tha deposit contained 71.09% SiO_2, 11.83% Al_2O_3, 2.86% Fe_2O_3, 0.44% MgO, 0.20% CaO, 1.16% Na_2O, 1.55% K_2O, 4.52% other oxides and 6.35% loss on ignition. The method of benefication of Lampang diatomite by mechanical means was 4-stage washing with H_2O (at a solid:liquid ratio of 1:5 w/v), isolating coarse minerals and clay by decantation. The clean diatomite was 1-stage extracted with 10% v/v HCl (at a solid:liquid ratio of 1:5 w/v). The acid treated diatomite was flux-calcined with 8.55% Na_2CO_3 at 1000^{o}C for 3 hours. The flux-calcined product was crushed into the required particles and silanized with 5% v/v DMCS (dimethyl dichlorosilane) in toluene solution. The prepared support showed more surface area and more adsorptive effect on the coating of 5% OV-101 than those of Gas Chrom Q. The chromatographic characteristics for separation of non-polar compounds were the same. However, for the separation of intermediately polar and polar compounds, it provided better column efficiency than Gas Chrom Q. The sensitivity for analysis of hydrocarbons, esters and alcohols from the prepared support column was the same as that from the Gas Chrom Q column. Therefore,this prepared

support was proposed as an excellent solid support for gas chromatography and it was named as "Diatochrom L".

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis will not be successful without the kindness, guidance and assistance from those people such are Associate Professor Dr. Proespun Kleosakul, her advisor; Mrs. Pornpun Udomkanjananan, her co-advisor; Associate Professor Maen Amorasit from Department of Chemistry; Assistant Professor Dr. Charussri Sombuthawee from Department of Material Science; Mr. Prasert Kumanchan and Mr. Kosol Suksaard from Department of Mineral Resources, Ministry of Industry, who supplied the Lampang diatomite; Mr. Surapun Borisut from Department of Scientific Service, Ministry of Science, Technology and Energy, who provided some platinum crucibles, Assistant Professor Dr. Piyasan Prasertham and his graduate students Mr. Surapong Supajanya and Miss Boonsri Wangmaneerat from Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, who facilitated the use of a Gas Chromatograph and a vacuum pump; Mr. Prasert Keopimpa from Department of Geological, who facilitated the use of sieve separator; Mr. Somkit Thongsila from Department of Material Science, who facilitated the use of a furnace; the officers from Center of Scientific Research Instruments and Technology, Chulalongkorn University, who facilitated the use of those instruments such as ICPS, AAS and SEM and other people at Department of Chemistry, who encouraged and assisted in all cases. The author felt very thankful to whom mentioned above especially her dear advisor and co-advisor for leading her to complete this research; Department of Chemistry for providing the laboratory, chemicals and equipments; as well as Graduate School, Chulalongkorn University for financial support for this thesis. She also thanked to Dr. Thienchai Thongsinthusak from Chia Tai Co. Ltd., who provided

information and samples of phosphorus pesticides; and Dr. Maitri Kongsawat from the National Institute of Fresh Fishery, Ministry of Agriculture and Coorporation, who facilitates of the use of another Gas Chromatograph.

CONTENTS

		PAGE
ABSTRACT (IN THAI)		iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)		v
ACKNOWLEDGEMENTS		vii
LIST OF TABLES		ix
LIST OF FIGURES		xii
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
II	THEORY	26
	2.1 Types of Chromatography	26
	2.2 Gas Chromatographic System	28
	2.3 Chromatographic Theory	32
	2.4 Deactivation of the Support Surface	47
	2.5 Column Preparation	53
	2.6 Application of Gas Chromatography	60
	2.7 Other Techniques Used in thie Research	61
III	EXPERIMENTS	69
	3.1 Chemicals and Reagents	69
	3.2 Instruments	69
	3.3 Procedures	70
IV	RESULTS AND DISCUSSIONS	91
	4.1 Structure of Lampang Diatomite	91
	4.2 Chemical Analysis of Lampang Diatomite	91
	4.3 Benefication of Lampang Diatomite	94
	4.4 Preparation of the Solid Support	99
	4.5 Surface Structure of the Solid Support	109

PAGE

4.6 Chemical Analysis of the Supports..... 112

4.7 Physical Properties of the Supports..... 112

4.8 Chromatographic Behaviors of the Supports..... 112

V CONCLUSION AND RECOMMENDATION..... 132

APPENDIX..... 135

REFERENCES..... 137

VITA..... 142

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Chemical analyses of diatomite from some reserves..	5
1.2	Typical physical properties of diatomite supports..	8
1.3	Typical chemical analysis of diatomite supports....	9
1.4	Showing diatomite reserves of the Lampang basin....	22
1.5	Chemical analyses of Lampang diatomite.....	24
2.1	Showing degree of tailing of compounds with non-inert support.....	48
2.2	Amount of solvent to use with supports.....	55
2.3	Factors for calculating solution percentages.....	57
4.1	Chemical analysis of Lampnag diatomite.....	92
4.2	The yields of clean diatomite after mechanical separation.....	95
4.3	Chemical analysis of clean diatomite after mechanical separation.....	96
4.4	Chemical analysis of coarse minerals from mechanical separation.....	98
4.5	Chemical analyses of the HCl-treated diatomite.....	99
4.6	Surface study of the flux-calcined diatomite at various temperatures and periods of calcination using raw diatomite and the clean diatomite from mechanical separation.....	102
4.7	Surface study of the flux-calcined diatomite at $1000^{o}C$ and various periods of calcination using the acid-treated diatomite, 1-time, 1000 cm^3 20% HCl, warmed for 3 hours.....	103

TABLE PAGE

4.8 Surface study of the flux-calcined diatomite at 1000°C and various periods of calcination using the acid-treated diatomite, 1-time, 1000 cm^3 10% HCl, warmed for 3 hours..... 104

4.9 Surface study of the flux-calcined diatomite at various temperatures of calcination for 3 hours using the acid-treated diatomite, 4-time, 1000 cm^3 20% HCl, warmed for 3 hours..... 105

4.10 Surface study of the flux-calcined diatomite at 1000°C for 3 hours using the acid-treated diatomite, 1-time, 10% HCl with various volumes of acid and perioded of extraction..... 106

4.11 Surface study of the flux-calcined diatomite at 1000°C for 3 hours using the acid-treated diatomite, 1-time, 500-1000 cm^3 20% HCl, warmed for 3 hours... 107

4.12 Surface study of the flux-calcined diatomite at 1000°C for 3 hours using the acid-treated diatomite, 1-time, 1000 cm^3 concentrated HCl and let to stand at the ambient temperature overnight..... 108

4.13 Surface study of the flux-calcined diatiomite with 5.00% flux at 1000°C for 3 hours using the acid-treated diatomite, 4-time, 1000 cm^3 20% HCl, warmed for 3 hours..... 110

4.14 Chemical analysis of Gas Chrom Q and the prepared support..... 113

4.15 Physical properties of Gas Chrom Q and the prepared support..... 114

TABLE PAGE

4.16 Retention times of the compounds which had equivalent boiling points but different polarity on the columns of the non-coated supports..... 118

4.17 Tailing factors of the compounds having different polarity on the columns of 5% OV-101..... 122

4.18 Relationship between sample size and retention time of methanol under the same condition as in Figure 4.4 (c)..... 124

4.19 Comparisons of resolutions of Peak No. 1 and Peak No. 2 and column efficiencies for the separations of hydrocarbons, ethyl esters and alcohols between Column A (Gas Chrom Q) and Column B (the prepared support)..... 129

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Photomicrograph of a number of typical diatom skeletons	3
1.2	Flow diagram of the benefication of diatomite	12
1.3	Illustration of particle distribution of diatomite	13
1.4	Results of the impurity separation from diatomite	14
1.5	Location map of diatomite deposits, Lampang Northern Thailand	20
1.6	Showing areas of diatomite deposit	21
1.7	Photomicrograph of diatomite in Lampang, Thailand	23
2.1	Types of chromatography	26
2.2	Schematic drawing of a gas chromatographic system	28
2.3	Isotherms	33
2.4	The dependence of peak shape on the form of the partition isotherm	34
2.5	Calculation of the theoretical plates	38
2.6	Van Deemter plot	39
2.7	Characteristic data of the peaks for calculation of solvent efficiency	44
2.8	Characteristic data of the peaks for calculation of resolution	46
2.9	Effect of sample size on retention time in the case of adsorption on the solid support	49
2.10	A schematic diagram of apparatus for flame emission spectroscopy	62
2.11	A typical pre-mix type of burner	64

FIGURE PAGE

2.12 A typical total consumption type of burner..... 65

2.13 A typical inductively coupled plasma source..... 67

3.1 Flow diagrams of the benefication of diatomite..... 76

4.1 Microphotographs of the required and unrequired flux-calcined products..... 101

4.2 Microphotographs of Gas Chrom Q and the prepared support..... 111

4.3 (a) Chromatograms of heptane, 2-pentanone and 2-butanol from the columns of non-coated Gas Chrom Q..... 116

4.3 (b) Chromatograms of heptane, 2-pentanone and 2-butanol from the columns of the non-coated prepared support..... 117

4.4 (a) Tailing of dodecane peaks on the columns of 5% OV-101..... 119

4.4 (b) Tailing of ethyl ethanoate peaks on the columns of 5% OV-101..... 120

4.4 (c) Tailing of methanol peaks on the columns of 5% OV-101..... 121

4.5 Chromatograms for the separation of hydrocarbons... 126

4.6 Chromatograms for the separation of esters..... 127

4.7 Chromatograms for the separation of alcohols..... 128