

**Thesis Title** Development of an Analytical System Combining Field-Flow  
Fractionation and Flow Injection Analysis

**Author** Rattikan Chantiwas

**Ph.D.** Chemistry

**Examining Committee**

Associate Professor	Dr. Kate Grudpan	Chairman
	Dr. Ronald Beckett	Member
	Dr. Jaroon Jakmunee	Member
Assistant Professor	Dr. Mongkon Rayanakorn	Member
Associate Professor	Dr. Ian D. McKelvie	Member
Associate Professor	Dr. Udom Sriyotha	Member
Assistant Professor	Dr. Yuthsak Vaneesorn	Member

**ABSTRACT**

There is currently considerable interest on size-based elemental speciation. This can be achieved by combining a separation technique with an analytical detection system. Gravitational field-flow fractionation (GrFFF) is an FFF subtechnique in which fractionation can be carried out using a gravitational field. Flow injection analysis with chemiluminescence detection (FIA-CL) is a promising detection system. In this work, systems combining GrFFF with a reverse FIA-CL (rFIA-CL) or electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) were investigated for size based iron speciation.

A simple GrFFF was developed and the performance was tested using two model samples, one was a broad size range silica gel divided into two size fractions (<10  $\mu\text{m}$  and 10-20  $\mu\text{m}$  diameter) and the other was monodisperse chromatographic silica (5  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ ). The parameters investigated were the channel flow rate,

relaxation time and sample loading. It was found that the channel flow rate plays an important role in retention. Since lift forces are stronger at higher flow rates, this elevates the particles further away from the accumulation wall and experiences into the higher velocity flow streams leading to lower retention volume. The relaxation time had a small effect on the retention of particles. The amount injected of sample loading was found to be not greater than 40  $\mu\text{g}$ .

The simple GrFFF system developed was used for size separation of micron sized silica particles (5 and 10  $\mu\text{m}$  diameter) coated with hydrous iron oxide (goethite). The amount of iron on the particles was monitored either on-line by rFIA-CL using luminol or off-line by ETAAS. It was found that the rFIA-CL method detects only a small proportion of the total Fe in the sample particles. In the case of the 10  $\mu\text{m}$  and 5  $\mu\text{m}$  particles, this is only about 1% and 5%, respectively of the total Fe obtained after aqua regia digestion. The average thickness of the goethite layer was calculated to be 5 nm.

GrFFF was used for separation of clay particles (kaolin clay, red clay, and ball clays). Calibration of particle size was obtained by using chromatographic silica particles (5  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ ). An on-line system for interfacing GrFFF with ETAAS was manufactured. Evaluation of the effectiveness of the slurry ETAAS analysis was carried out and it was found to be reasonably efficient for atomizing the Fe in the samples.

The Fe content of the clay particles increased as particle size decreased. This was particularly prominent for particles  $<5$   $\mu\text{m}$  in diameter and may be due to an increased Fe coating density on the surfaces of the smaller particles. Alternatively the proportion of iron rich minerals may be greater in the smaller particles.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์      การพัฒนาระบบวิเคราะห์ที่รวมฟิลต์โพลีฟลักชันเนชันและโพลีอิน-  
เจกชันอะนาไลซิส

ชื่อผู้เขียน                      นางสาวรัตติกาล จันทิวาสน์

วิทยาศาสตร์คณศึกษาศาสตร์ สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

รศ.ดร. เกตุ	กรุดพันธ์	ประธานกรรมการ
ดร. โรนัลด์	เบคเคท	กรรมการ
ดร. จรูญ	จักร์มณี	กรรมการ
ผศ.ดร. มงคล	รายะนาคร	กรรมการ
รศ.ดร. เอียน ดี	แมคเคลวี	กรรมการ
รศ.ดร. อุดม	ศรีโยธา	กรรมการ
ผศ.ดร. ยุทธศักดิ์	วุฒิสอน	กรรมการ

### บทคัดย่อ

การทำสเปซอิออนเพื่อหาปริมาณธาตุบนฐานของขนาดอนุภาคได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน ซึ่งสามารถทำได้โดยการใช้เทคนิคการแยกขนาดอนุภาคร่วมกับระบบการตรวจหาปริมาณธาตุนั้นๆ กราวิเทชันแนลฟิลต์โพลีฟลักชันเนชันเป็นเทคนิคหนึ่งในเทคนิคฟิลต์โพลีฟลักชันเนชันซึ่งเป็นเทคนิคการแยกขนาดอนุภาค โดยอาศัยแรงโน้มถ่วงของโลกเป็นแรงกระทำ เทคนิคโพลีอินเจกชันอะนาไลซิส-เคมีลูมิเนสเซนซ์ เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่ใช้ในการหาปริมาณเหล็กได้อย่างมีประสิทธิภาพ งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาระบบกราวิเทชันแนลฟิลต์โพลีฟลักชันเนชันต่อเชื่อมกับรีเวอร์สโพลีอินเจกชันอะนาไลซิส-เคมีลูมิเนสเซนซ์ หรือ อิเล็กโทรเทอร์มอลอะตอมมิกแอปซอร์ปชันสเปกโทรเมตรี เพื่อทำสเปซอิออนหาปริมาณเหล็กบนฐานของขนาดอนุภาค

ได้พัฒนาระบบกราวิเทชันแนลฟิลต์โพลีฟลักชันเนชันอย่างง่าย และทดสอบประสิทธิภาพของระบบโดยใช้ตัวอย่างต้นแบบของซิลิกา 2 ชนิด คือ ซิลิกาเจล ที่มีขนาดหลากหลาย (ขนาดอนุภาคน้อยกว่า 10 ไมโครเมตร และ 10-20 ไมโครเมตร) และ โครมาโทกราฟีซิลิกา (ขนาดอนุภาค 5 และ 10 ไมโครเมตร) ได้ทำการศึกษาสภาวะต่างๆ ของระบบ คือ อัตราการไหล เวลารีแล็กซ์เซชัน และปริมาณตัวอย่างที่ใช้ พบว่า อัตราการไหลในแขนเนลมีความสำคัญต่อการรีเทนของอนุภาค โดยเมื่ออัตราการไหลใน

แขนงสูงขึ้นไป มีผลให้แรงลอยเลื่อนต่ออนุภาคสูงขึ้นไป และทำให้อนุภาคถูกพาออกจากแอ็กคอมมูเลชันวอลและจะเข้าสู่กระแสตัวพาที่มีอัตราการไหลสูง ส่วนเวลาเรเล็กซ์เซชันนั้น มีผลกระทบน้อยต่อการรีเทนของอนุภาค ควรใช้ปริมาณตัวอย่างที่ฉีดเข้าไปน้อยกว่า 40 ไมโครกรัม

ระบบกราวิทาชันแนลฟิลด์โพลแฟรกชันเนชันอย่างง่ายที่ได้ถูกพัฒนาขึ้น สามารถใช้ในการแยกขนาดอนุภาคของซิลิกาที่เคลือบด้วยไฮดรอสไอรอนออกไซด์ (เกอไทต์) ซึ่งขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงระดับไมโครเมตร และวิเคราะห์ปริมาณเหล็กบนอนุภาคอย่างต่อเนื่องด้วยวิธีรีเวอร์สโพลอินเจกชันอะนาไลซิส-เคมีลูมิเนสเซนซ์โดยใช้ลูมินอล หรือวิเคราะห์ปริมาณเหล็กแบบไม่ต่อเนื่องด้วยอิเล็กโทรเทอร์มอลอะตอมมิกแอปซอร์ปชันสเปกโทรเมตรี พบว่าการวิเคราะห์ด้วยระบบโพลอินเจกชันอะนาไลซิส-เคมีลูมิเนสเซนซ์นั้นตรวจพบปริมาณเหล็กในปริมาณที่เป็นสัดส่วนน้อยของปริมาณเหล็กทั้งหมด เพียง 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณเหล็กทั้งหมดหลังจากการย่อยด้วยวิธีการกัดทอง ในเกอไทต์เคลือบอนุภาคขนาด 10 และ 5 ไมโครเมตร ตามลำดับ และจากการคำนวณ พบชั้นของเกอไทต์ที่เคลือบบนอนุภาคมีความหนาเฉลี่ย 5 นาโนเมตร

นอกจากนี้ ยังได้ใช้กราวิทาชันแนลฟิลด์โพลแฟรกชันเนชัน สำหรับการแยกขนาดอนุภาคของดินเหนียว (ดินกาลิน ดินแดง และ ดินบอล) การทำมาตรฐานของขนาดอนุภาค นั้นโดยใช้โครมาโทกราฟีซิลิกา (ขนาดอนุภาค 5 และ 10 ไมโครเมตร) ได้สร้างระบบออนไลน์ของกราวิทาชันแนลฟิลด์โพลแฟรกชันเนชันกับอิเล็กโทรเทอร์มอลอะตอมมิก-แอปซอร์ปชันสเปกโทรเมตรี เพื่อใช้แยกขนาดอนุภาคของดินเหนียว และได้ทดสอบประสิทธิภาพของระบบสเลอร์รี่อิเล็กโทรเทอร์มอลอะตอมมิกแอปซอร์ปชันสเปกโทรเมตรี พบว่าวิธีสเลอร์รี่ดังกล่าวมีประสิทธิภาพสำหรับการทำให้เป็นอะตอมเหล็กในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ปริมาณเหล็กในอนุภาคของตัวอย่างดินเหนียวเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคลดลง โดยเฉพาะอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 5 ไมโครเมตร โดยอาจเนื่องจากการเพิ่มความหนาแน่นของเหล็กที่เคลือบที่พื้นผิวของอนุภาคขนาดที่เล็กกว่า หรือ อาจเกี่ยวกับการที่มีส่วนของแร่เหล็กมากในอนุภาคที่มีขนาดเล็กก็ได้