

การตรวจหาปริมาณ อลูมินา ซิลิกา และเหล็กออกไซด์ ในดินแดงและดินขาว
โดยวิธีวิเคราะห์แบบฟลูออรีนเจกชัน



นาย อนุชิต พรราวพันธ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

ISBN 974-577-505-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016628

i 10310848

DETERMINATION OF ALUMINA, SILICA AND IRON OXIDE IN
LATERITIC SOILS AND KAOLINS BY FLOW INJECTION ANALYSIS



Mr. Anuchit Prownpuntu

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1990

ISBN 974-577-505-3

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University



Thesis Title Determination of Alumina, Silica and Iron Oxide in
Lateritic soils and Kaolins by Flow Injection Analysis
By Mr. Anuchit Prownpuntu
Department Chemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Umaporn Titapiwatanakul, Ph.D.

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

Thavorn Vajrabhaya
..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

M. Amorasit
..... Chairman
(Associate Professor Maen Amorasit)

U. Titapiwatanakul
..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Umaporn Titapiwatanakul, Ph.D.)

Rucha Phongbetchara
..... Member
(Rucha Phongbetchara, Ph.D.)

Charanai Panichajakul
..... Member
(Assistant Professor Charanai Panichajakul, Ph.D.)



อนุชิต นราวพันธ์: การตรวจหาปริมาณ อลูมินา ซิลิกา และเหล็กออกไซด์ ในดินแดง และดินขาวโดยวิธีวิเคราะห์แบบฟลว์อินเจคชัน (DETERMINATION OF ALUMINA, SILICA AND IRON OXIDE IN LATERITIC SOILS AND KAOLINS BY FLOW INJECTION ANALYSIS) อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. อุมารณ์ จีตาภิวัฒน์กุล, 135 หน้า. ISBN 974-577-505-3

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการวิเคราะห์หาปริมาณ อลูมินา ซิลิกา และเหล็กออกไซด์ในดินแดง และดินขาว โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์แบบฟลว์อินเจคชัน เพื่อให้การวิเคราะห์สามารถทำได้สะดวก รวดเร็วและมีความถูกต้องแม่นยำ

ตัวอย่างดินแดงและดินขาวเตรียมได้โดยการหลอมด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วละลายในสารละลายของ 1 โมลาร์กรดไฮโดรคลอริก ผลของความยาวของท่อ ปริมาตรสารละลาย ตัวอย่างที่ฉีดเข้าไป อัตราการไหลของรีเอเจนต์และการรบกวนของอนุมูลอื่นๆได้ทำการศึกษากับวิธีวิเคราะห์แบบฟลว์อินเจคชันประกอบด้วยท่อชนิดเดี่ยวสำหรับพารีเอเจนต์ วิธีการได้นำมาใช้ในการวิเคราะห์ 3 อนุมูล ได้แก่ (1) การหาปริมาณอลูมินาโดยใช้โซลิซารินเรดเอสเป็นรีเอเจนต์ วิธีการนี้สามารถวิเคราะห์หาอลูมิเนียมที่มีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 3.0 ถึง 25.0 ส่วนในล้านส่วน และสามารถวิเคราะห์ได้ 120 ตัวอย่างในเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 1.31 % (2) การตรวจหาปริมาณเหล็กออกไซด์โดยวิธีการวิเคราะห์แบบฟลว์อินเจคชัน โดยให้ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมไทโอไกลโคลเรต ในสถานะที่เป็นต่างการตกตะกอนของโลหะออกไซด์ป้องกันได้โดยการเติมแอมโมเนียมซีเตรต วิธีนี้สามารถวิเคราะห์ได้ 180 ตัวอย่างในเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 2.40 % และสามารถวิเคราะห์เหล็กได้ในช่วงความเข้มข้น 1.0 ถึง 40.0 ส่วนในล้านส่วน (3) การหาปริมาณซิลิกาโดยวิธีทำปฏิกิริยาให้เกิดสีเหลืองของซิลิโกโมลิบดิกเอซิด การวิเคราะห์แบบฟลว์อินเจคชันสามารถวิเคราะห์ซิลิกอนได้ 120 ตัวอย่างต่อชั่วโมง โดยมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 1.95 % และสามารถวิเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มข้น 5.0 ถึง 200 ส่วนในล้านส่วน วิธีการวิเคราะห์โดยฟลว์อินเจคชันนี้ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการหาอนุมูลทั้งสามตัวนี้ในดินแดงและดินขาวในประเทศไทย ซึ่งให้ผลการวิเคราะห์ที่ตีเหมือนการวิเคราะห์ด้วยวิธีคลาสสิก

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา 2532

ลายมือชื่อนิติกร
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม

พิมพ์ที่มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน จังหวัดนครปฐม



ANUCHIT PROWPUNTU : DETERMINATION OF ALUMINA, SILICA AND IRON OXIDE IN LATERITIC SOILS AND KAOLINS BY FLOW INJECTION ANALYSIS.
THESIS ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR UMAPORN TITAPIWATANAKUL,
Ph.D. 135 PP. ISBN 974-577-505-3

The purpose of this research was focused on the determination of alumina, silica and iron oxide in lateritic soils and kaolins by using flow injection analysis in order to get the feasibility, accuracy and precision in analysis.

A sample was prepared by fusion with sodium hydroxide and subsequent dissolution of the cake in 1 M hydrochloric acid. Effect of mixing-coil length, sample injection volume, flow rate, reagent concentration and interfering species were investigated. The flow injection system was consisted of one channel which carried the colorimetric reagent solution. The procedure of this approach was illustrated by three species: (1) The flow injection analysis procedure was described for the determination of alumina, based on its complex with calcium-alizarin red S. The proposed procedure allowed the determination of aluminium concentrations in the range 3.0-25.0 ppm at a rate up to 120 samples per hour with 1.31 % RSD. (2) The determination of iron oxide by the flow injection analysis was based on its complex with ammonium thioglycolate in basic medium. The precipitation of metal hydroxide was prevented by using ammonium citrate. This system can operate at up to 180 samples per hour with 2.40% RSD. The working range was 1.0-40.0 ppm of iron . (3) The determination of silica was based on the method of yellow silicomolybdic acid. The flow injection system permitted a high sampling rate, up to 120 samples per hour with 1.95 % RSD. The working range was 5.0-200 ppm of silicon. These flow injection procedures had been applied to determine these three species in kaolins and lateritic soils of Thailand and gave satisfactory agreement with the classical method.

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา 2532

ลายมือชื่อผู้พิมพ์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาช่วย.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his deepest gratitude to his dear parents, his sisters and his brother for their help, and understanding throughout the entire study. He is also express his deepest graditude to his advisor, Assistant Professor Dr. Umaporn Titapiwatanakul, for her generous guidance, understanding, and encouragement throughout the course of this research. He is grateful to Associate Professor Maen Amorasit for his permission of using instruments in this research. He would like to thank the thesis committee for their comments. Thanksare due to Miss Suchin Ruengcharus at the Department of Science Service, Ministry of Science Technology and Energy for her helpful and encouragement.

He is also indepted to the Department of Science Service for providing the laboratory and library facilities.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction to kaolins.....	1
1.2 Introduction to lateritic soils.....	5
1.3 Flow analysis.....	7
1.3.1 Flow injection system.....	11
1.4 Aim of The Thesis.....	23
CHAPTER II EXPERIMENTAL.....	25
2.1 Instrumentation.....	25
2.1.1 Instrumentation for Flow Injection Analysis.....	25
2.1.2 Other instrumentations.....	29
2.2 Reagents and Stock Solutions.....	29
2.2.1 Reagents for alumina analysis.....	30
2.2.2 Reagents for silica analysis.....	30
2.2.3 Reagents for iron oxide analysis.....	31
2.2.4 Stock standard solutions.....	31
2.3 Procedures.....	32
2.3.1 Synthetic composition of kaolin.....	32
2.3.2 Synthetic composition of lateritic soil.	33
2.3.3 Sample preparation for classical analysis.....	33
2.3.4 Sample preparation for flow injection analysis.....	38

2.3.5	Response studies.....	39
2.3.6	Measurement of flow rate.....	39
2.3.7	Measurement of peak height.....	39
2.3.8	Measurement of carry-over.....	40
2.3.9	Measurement of reproducibility.....	40
2.3.10	Measurement of detection limit.....	40
2.3.11	Measurement of the percentage of recovery	41
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....		42
3.1	Comparison of The Designed Flow-through Cell to The Commercial Flow-through Cell.....	42
3.2	Determination of Alumina.....	45
3.2.1	Optimization studies on the Al-alizarin red S complex in batch analysis.....	45
3.2.2	Optimization of experimental parameters in the flow injection analysis.....	52
3.2.3	Determination of alumina in kaolins and lateritic soils.....	72
3.3	Determination of Iron Oxide.....	77
3.3.1	Optimization studies on the Fe-thiogly- colate complex in batch analysis.....	77
3.3.2	Optimization of experimental parameters in the flow injection analysis.....	79
3.3.3	Flow injection analysis of iron.....	87
3.3.4	Determination of iron oxide in kaolins and lateritic soils.....	94
3.4	Determination of Silicon.....	98
3.4.1	Optimization studies on the silicomolyb- date complex in batch analysis.....	98
3.4.2	Optimization of experimental parameters in the flow injection analysis.....	101

3.4.3 Determination of silicon in kaolins
and lateritic soils..... 115

CHAPTER IV CONCLUSIONS..... 119

REFERENCES..... 129

VITA..... 135



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Results of investigation on colorimetric reagents.....	20
1.2 Properties of some reagents for the colorimetric determination of iron.....	22
3.1 Effectiveness of sodium thiosulfate as an inhibitor for iron interference.....	51
3.2 Effectiveness of thioglycolic acid as an inhibitor for iron interference.....	52
3.3 Effect of flow rate on recorded signal, peak tails and reproducibility of aluminium.....	56
3.4 Effect of sample injection volume on peak height and tailing of aluminium.....	57
3.5 Effect of sampling rate on reproducibility and carryover of aluminium.....	67
3.6 Effect of cations and anions on the determination of 20 ppm aluminium.....	72
3.7 The determination of alumina in synthetic samples by flow injection analysis and by the classical method.....	73
3.8 Description of kaolins and lateritic soils in Thailand.....	75
3.9 Comparison of procedures for the determination of total alumina in kaolins and lateritic soils.....	76
3.10 Effect of pH on the formation of iron-thioglycolate.....	79
3.11 Effect of flow rate on peak height, precision and sampling rate after manual injection of iron.....	85
3.12 Precision, Carryover and Reagent consumption of different sampling rate of iron.....	90

3.13	Effect of cations and anions on the determination of 15 ppm iron.....	95
3.14	The determination of iron in synthetic samples by flow injection analysis and by the classical method.....	96
3.15	Determination of total iron oxide in kaolins and lateritic soils.....	98
3.16	Effect of flow rate on peak height, precision and sampling rate after manual injection of silicon.....	107
3.17	Effect of sampling rate on reproducibility and carryover of silicon.....	113
3.18	Effect of cations and anions on the determination of 100 ppm silicon.....	115
3.19	Determination of total silicon in synthetic samples by flow injection and classical method.....	117
3.20	Comparison of procedures for the determination of total silica in kaolins and lateritic soils.....	118

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Schematic diagram of continuous flow analysis.....	9
1.2 Distribution of the detection principles used in conjunction with flow injection analysis.....	16
2.1 The experimental flow injection analysis used in this thesis	26
2.2 The diagram of complete flow injection system.....	26
2.3 Injection port for flow injection system.....	27
2.4 The designed flow-through cell for flow injection system....	28
3.1 The sample peak of designed flow-through cell and commercial flow-through cell.....	43
3.2 The sample peak for 10 replicates of designed flow-through cell and commercial flow-through cell.....	44
3.3 Absorption spectra of alizarin red S and its aluminium complex.....	46
3.4 Effect of pH on the absorption spectrum of the aluminium complex.....	47
3.5 Effect of pH on the rate of complex formation of aluminium and alizarin red S.....	48
3.6 Effect of temperature on the rate of complex formation of aluminium and alizarin red S	49
3.7 Effect of calcium on the complex formation of alizarin red S and aluminium	50
3.8 Effect of flow rate on sample peak of aluminium	54
3.9 Effect of flow rate on peak heights of aluminium	55
3.10 Effect of sample injection volume on sample peak of aluminium	58

3.11	Effect of sample injection volume and peak heights of aluminium.....	59
3.12	Effect of the coil length on sample peak of aluminium	60
3.13	Effect of the length of mixing coil on peak heights of iron.	61
3.14	Effect of coil diameter on sample peaks of aluminium.....	63
3.15	Effect of reagent concentration in the flow injection system of aluminium.....	64
3.16	Effect of temperature on linear range of aluminium	65
3.17	Effect of thioglycolic acid on the protection of iron by adding in reagent and standard solution	67
3.18	Effect of sampling on reproducibility and carryover at 60 and 90 samples per hour of aluminium.....	68
3.19	Effect of sampling on reproducibility and carryover at 120 and 180 samples per hour of aluminium	69
3.20	Calibration plot for aluminium	71
3.21	Determination of aluminium in some kaolins and lateritic soils by flow injection analysis.....	74
3.22	Ultraviolet spectrum of iron-thioglycolate complex	77
3.23	The rate of formation of iron-thioglycolate complex	78
3.24	Effect of sample injection volume on sample peak of iron	80
3.25	Effect of sample injection volume on peak height of iron....	81
3.26	Effect of flow rate on sample peak of iron	83
3.27	Effect of the length of mixing coil on peak heights of iron.....	84
3.28	Effect of coils diameter on sample peak of iron	86
3.29	Effect of the precipitation of metal hydroxide on sample peak and prevented by using ammonium citrate	88

3.30	Effect of reagent concentration in flow injection system....	89
3.31	Carryover and precision of 10 replicates of iron at 60 and 90 samples per hour of iron.....	91
3.32	Carryover and precision of 10 replicates of iron at 120 and 180 samples per hour of iron.....	92
3.33	Calibration plot for iron.....	93
3.34	Determination of iron in some kaolins and lateritic soils by flow injection analysis.....	97
3.35	Ultraviolet spectrum of silicomolybdic acid	99
3.36	The rate of formation of silicomolybdate complex	100
3.37	Effect of sample injection volume on sample peak of silicon	102
3.38	Effect of sample injection volume on response heights of silicon	103
3.39	Effect of flow rate on sample peak of silicon	104
3.40	Effect of flow rate on peak heights of silicon	105
3.41	Effect of the length of coil on sample peak of silicon	106
3.42	Effect of coils length on peak heights of silicon	108
3.43	Effect of coils diameter on sample peaks of silicon	109
3.44	Effect of reagent concentration on calibration plot	111
3.45	Carryover and precision of 10 replicate determination of silicon.....	112
3.46	Calibration plot for silicon.....	113
3.47	Effectiveness of phosphate to the determination of silicon..	116