

铝的水解聚合形态分析方法研究

冯 利 栾兆坤 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

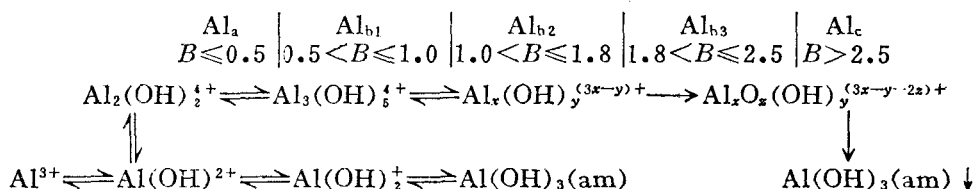
摘 要

本文主要探讨了铝的水解聚合形态的两种测定方法, 即 Al-Ferron 逐时络合比色法和 ^{27}Al NMR核磁共振法. 扼要地说明了 Al-Ferron 逐时络合比色法中不同比色-缓冲溶液的配制及其测定结果, 以及 ^{27}Al NMR法中大、小管测量方法及其测定结果. 最后对这两种铝的水解聚合形态分析方法的相关性作了对比.

关键词: 铝, 水解, 聚合形态.

聚合氯化铝 (PAC) 是一种无机高分子絮凝剂, 70年代以来已在日本、我国及其它一些国家广泛用于水和废水处理. 铝盐作为混凝剂被投加水中后, 发生水解聚合作用. 水解生成的多核羟基络合物及高分子聚合物被认为是促使胶体颗粒凝聚及絮凝的主要形态^[1, 2, 3].

许多研究认为, 在 $\text{Al}(\text{III})$ 的水解聚合过程中, 水解与聚合反应交错进行, 结果趋向于生成具有高电荷的聚合羟基络离子, 其生成形态结构的变化随 $B(\text{OH}/\text{Al})$ 值的增加而逐步按线型 $\rightarrow$ 环型 $\rightarrow$ 体型转化, 此反应及形态转化过程可用下列模式表达^[4] ($\text{Al}(\text{III})$ 水解-聚合-沉淀过程及形态转化模型).



由于 $\text{Al}(\text{III})$ 水解聚合过程中生成的形态复杂多变, 究竟存在哪些形态目前其说不一, 尤其是聚合羟基络离子, 大多数研究都是依据实验结果推测的, 直接鉴定较少. 目前较为常用的研究方法是采用经 Smith改进的 Al-Ferron 逐时络合比色法^[5] 和 Akitt 等提出的 ^{27}Al NMR法^[6]. 前者可定量地将 Al 的水解聚合形态分为 Al_a , Al_b , Al_c 三种形态, 后者可定量地测定溶液中某些羟基离子的形态, 如 Al_a , Al_2 , Al_3 ^[6, 7]. 本文主要探讨了这两种测定方法, 并对它们之间的相关性进行了对比讨论. 目的是为更好地研究 $\text{Al}(\text{III})$ 的水解聚合形态提供可靠的实验依据.

实 验 方 法

1. PAC的制备

1.1 微量滴碱法 取一定量 AlCl_3 溶液, 采用 655 Dosimat 型微量滴定仪缓慢滴加 NaOH 溶液至预定的碱化度 (OH/Al), 滴定速率为 $0.04\text{ml}/\text{min}$.

1.2 一次加碱法 取一定量 AlCl_3 溶液一次性加入 NaOH 溶液至预定的碱化度(OH/Al), 然后加热, 搅拌直至溶解。所制的PAC溶液均熟化24 h后测定。

2. Al-Ferron逐时络合比色法

2.1 分加比色-缓冲液法^[5] 分别配制 0.2% Ferron, 0.01% 邻菲罗啉(掩蔽 $\text{Fe}(\text{II})$), 35% NaOAc , 10% $\text{NH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (内含一定量1:1浓 HCl) 等溶液。测定时分取一定量的上述溶液按顺序投加。

2.2 合加混合比色-缓冲液法^[7] 一次配制 500ml 混合缓冲液, 其中包括 250ml 0.2%的 Ferron (内含0.01%的邻菲罗啉), 100ml 35%的 NaOAc , 100ml 10%的 $\text{NH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (内含4ml 1:1浓 HCl)。配好的混合液静置 4—5 d 后使用, 最好在一个月内存用。测定时只需取一定量的混合比色-缓冲液即可。

分加比色-缓冲液与合加比色-缓冲液法均要求测试溶液的pH值在5.2左右, 即刚果红试纸变红。

3. ^{27}Al NMR法

测试是在 FX90Q 的脉冲富里叶变换核磁共振仪上进行, 共振频率为 23.31 MHz。PAC样品管中插入一毛细管, 内装铝酸钠背景样, 其浓度与所测PAC浓度相近。采样累加次数视铝含量不等, 一般来说, Al含量越低, 采样次数就越多。

测量方法分两种: 大管测量法, 即背景样与PAC样品分别注入5mm, 10mm口径管中; 小管测量法, 即背景样与PAC样品分别注入毛细管、5mm口径管中。

结 果 与 讨 论

1. Al-Ferron逐时络合比色法中分加比色-缓冲液与合加混合比色-缓冲液法的比较

1.1 标准曲线的制作

在定量的酸化铝标准溶液中加入适量的比色-缓冲液, 同时以水作空白, 用岛津UV-120-02型分光光度计在370nm波长测定Al-Ferron溶液的吸光值(A), 以Al浓度(mol/l)为横坐标, 以与其相对应的吸光值 A 为纵坐标制得标准曲线。两种比色-缓冲液的标准曲线对比结果如图1所示。

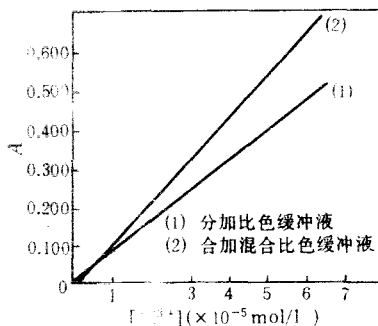


图1 Al-Ferron逐时络合比色标准曲线
Fig. 1 Standard curves of Al-Ferron
timed complex colorimetric method

图1中曲线关系为: (1) 分加比色-缓冲液法: $Y = 0.009460 + 0.075821X$, $r = 0.9996$; (2) 合加混合比色-缓冲液法: $Y = -0.0001754 + 0.10753X$, $r = 0.9999$ 。其中 X : 铝浓度, Y : 吸光值, r : 相关系数。

1.2 工作曲线的制作

以一次加碱制备的PAC溶液 ($\text{Al}_T = 0.1 \text{ mol/l}$, $B = 2.0$) 为例。将配好的Al-Ferron溶液在分光光度计上, 以370nm波长逐时测定吸光度的变化。通过时间 t 和吸光值 A 的变化, 制作工作曲线。如图2所示。然后结合标准曲线, 求得 Al_a , Al_b , Al_c 三种形态的

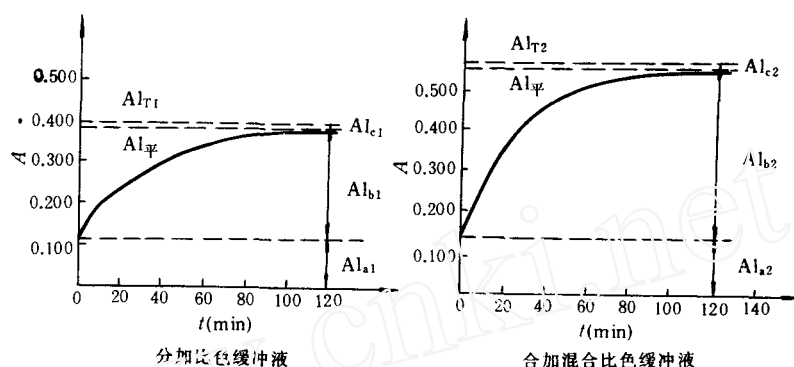


图 2 Al-Ferron逐时络合比色工作曲线

(1) 分加比色-缓冲液, (2) 合加混合比色-缓冲液

Fig. 2 Curves of complex between polymeric aluminum and Ferron

含量, 结果如表 1 所示。

这三种形态是根据水解铝形态与Ferron试剂络合速度的不同而划分的。 Al_a 是指PAC在1min内即与Ferron反应的部分, 一般认为主要是由单核羟铝络合物组成, 如 Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$; Al_b 是1min之后到120min之间与Ferron反应的部分, 认为是由多核羟铝络合物或聚合物组成, 如 $Al_2(OH)_4^{2+}$, $Al_{13}(OH)_4^{5+}$ 等, 有些研究又把 Al_b 分为 Al_{b1} , Al_{b2} , $Al_{b3}^{(4)}$; Al_c 是120min内未与Ferron反应的部分, 如假定为 $Al(OH)_3(am)$ 形态。

从图 1 的标准曲线可以看出, 合加混合比色-缓冲液法所测的吸光值高于分加比色-缓冲液法所测的吸光值, 表明合加混合比色-缓冲液较分加比色-缓冲液法能使Al与Ferron较快速地进行络合。

从表 1 的测量结果可以看出, 对于 Al_a 来说, 合加混合比色-缓冲液所测的结果低于分加比色-缓冲液所测的结果, 而 Al_b 测量结果正好相反。据文献所述, Al与Ferron络合1min内出现的吸光值计算而得的含量为 Al_a 含量, 由于分加比色-缓冲液法所需比色-缓冲液的投加时间较长, 并不能完全反映瞬间反应的 Al_a 含量, 因而可能导致所测的 Al_a 含量偏高, 而 Al_b 含量偏低。合加混合比色-缓冲液所需投加时间较短, 可能较分加比色-缓冲液能及时地检测出 Al_a 的含量, Al_b 含量相对较高。因此合加混合比色-缓冲液法可能是一种较为简单、快捷的测量方法。

2. ^{27}Al NMR法的图谱分析及形态分布的定量计算

2.1 图谱分析

不同制备方法、不同碱化度的PAC溶液 ($Al_T = 0.1 mol/l$) 的核磁图谱如图 3 所示。

表 1 Al-Ferron逐时络合比色

测定PAC溶液中铝的形态分布

Table 1 Aluminum species measured by Al-Ferron colorimetric method

方法	$Al_a(\%)$	$Al_b(\%)$	$Al_c(\%)$
分加比色-缓冲液法	26.77	66.35	6.48
合加比色-缓冲液法	21.94	74.20	3.86

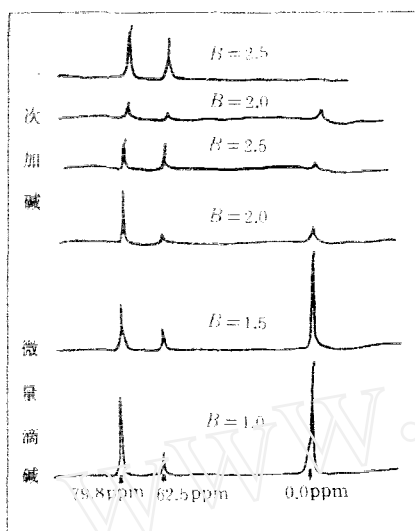


图3 不同制备方法的 ^{27}Al NMR谱峰
(一次加碱 $B=2.0, 2.5$, 微量滴碱 $B=1.0-2.5$)

Fig. 3 ^{27}Al NMR spectra for
different PAC solutions

图3明显可见有三个共振峰, 0.0ppm共振峰是单核铝络离子共振峰, 如 Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 等^[8]; 62.5ppm共振峰是多核羟铝络离子共振峰, 被假定为 $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_4^{7+}$ 结构^[7-9], 该原子团在结构上是由12个六配位铝原子围绕1个四配位铝原子通过羟桥连接而成的, 其中仅有处于对称环境中的四配位铝离子能产生共振峰, 而处于非对称环境中的六配位铝离子不能产生可见峰。因此在定量计算中求 $\text{Al}_{13}\%$ 时, 需以峰面积乘以13; 79.8ppm共振峰代表四配位 AlOH_2^+ 组分^[8], 这是毛细管内背景样品所产生的, 据文献[10]所述, ^{27}Al NMR法除了能较容易地分辨出 Al_6 和 Al_{13} 共振峰外, 还存在4.50ppm的 Al_2 络离子的共振峰, 但对于高碱化度的PAC溶液($B>2.0$)来说, 由于生成的 Al_2 络离子含量较少, 故难以分辨。为了便于与Al-Ferron法所测结果进行对比,

本文定量计算中仅以 ^{27}Al NMR法所测的 Al_6 和 Al_{13} 形态的相对含量为例。

2.2 形态分布的定量计算法

设背景样浓度、体积分别为: $C_0(\text{mol/l})$, $V_0(\text{ml})$; PAC样总浓度、总体积分别为: $C_T(\text{mol/l})$, $V_T(\text{ml})$; 背景样: Al_6 , Al_{13} 峰面积分别为 S_0 , S_6 , S_{13} 。

$$\begin{aligned}\text{则: } \text{Al}_6\% &= (C_0 \cdot V_0 \cdot S_6 / S_0) / (C_T \cdot V_T) \times 100\% \\ \text{Al}_{13}\% &= (13 \times C_0 \cdot V_0 \cdot S_{13} / S_0) / (C_T \cdot V_T) \times 100\% \\ \text{其它组分}\% &= 1 - \text{Al}_6\% - \text{Al}_{13}\%\end{aligned}$$

3. ^{27}Al NMR法中大、小管测量法的比较

3.1 大管测量法的测量结果 (见表2)

表2 Al-Ferron逐时综合比色法、 ^{27}Al NMR法 (大管测量) 测定铝的形态分布 (微量滴碱)

Table 2 Aluminum species measured by Al-Ferron colorimetric method and ^{27}Al NMR method (big tube measurement)

$\text{Al}_T(\text{mol/l})$	B	$\text{Al}_0(\%)$	$\text{Al}_6(\%)$	$\text{Al}_2(\%)$	$\text{Al}_{13}(\%)$	$\text{Al}_c(\%)$	$\text{Al}_{13}/\text{Al}_6$
0.100	1.0	66.83	64.15	32.68	43.64	0.48	1.34
0.125	1.5	48.92	44.40	50.42	60.11	0.66	1.19
0.111	2.0	22.81	4.72	73.39	79.87	3.80	1.09
0.109	2.5	12.48	4.00	82.85	90.18	4.67	1.09

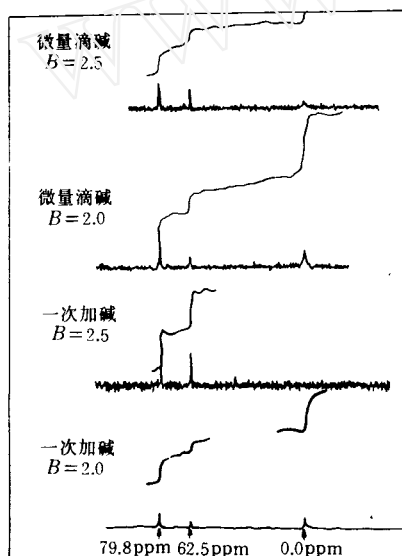
3.2 小管测量法的测量结果 (表3)

从表2测量结果可以看出, 当 $B=1.0, 1.5$ 时, ^{27}Al -NMR法测量结果 $\text{Al}_6\% + \text{Al}_{13}\%$

表 3 Al-Ferron逐时络合比色法、 ^{27}Al NMR (小管测量) 测定铝的形态分布 (微量滴碱)Table 3 Aluminum species measured by Al-Ferron colorimetric method and ^{27}Al NMR method (small tube measurement)

$\text{Al}_\text{T}(\text{mol/l})$	B	$\text{Al}_\text{a}(\%)$	$\text{Al}_\text{m}(\%)$	$\text{Al}_\text{b}(\%)$	$\text{Al}_\text{is}(\%)$	$\text{Al}_\text{c}(\%)$	$\text{Al}_\text{is}/\text{Al}_\text{b}$
0.100	1.0	66.83	61.43	32.68	32.88	0.49	1.01
0.125	1.5	48.92	39.23	50.42	51.18	0.66	1.01
0.111	2.0	22.81	16.46	73.39	74.76	3.80	1.02
0.100	2.5	12.48	9.75	82.85	82.92	4.67	1.00

* 表中 $\text{Al}_\text{a}\%$, $\text{Al}_\text{b}\%$, $\text{Al}_\text{c}\%$ 均指 Al-Ferron 逐时络合比色法的测量结果; $\text{Al}_\text{m}\%$, $\text{Al}_\text{is}\%$ 均指 ^{27}Al NMR 法的测量结果; $\text{Al}_\text{is}/\text{Al}_\text{b}$ 是指 ^{27}Al NMR 法测量结果与 Al-Ferron 逐时络合比色法测量结果的对比。

图 4 ^{27}Al NMR 图谱Fig. 4 ^{27}Al NMR spectra

均大于 100%, 因而可信度较低, 从 $\text{Al}_\text{is}/\text{Al}_\text{b}$ 来看, 其相对比值均大于 1. 而从表 3 测定结果可以看出, 当 $B=1.0-2.5$ 时, $\text{Al}_\text{a}\% + \text{Al}_\text{is}\%$ 均未超过 100%, 且 $\text{Al}_\text{is}/\text{Al}_\text{b}$ 的相对比值均接近于 1. 由此可见采用大管测量时, 测量误差可能较大, 而采用小管测量时, 灵敏度较高, 可信度也较高. 因此 ^{27}Al NMR 法如要达到定量测试的目的, 似应采用小管测量法。

4. Al-Ferron 逐时络合比色法与 ^{27}Al NMR 法测量结果的比较

以微量滴碱法和一次加碱法制备的 PAC 溶液为例. 图 4 是采用 ^{27}Al NMR 小管测量法定量地测定由两种制备方法所得 PAC 溶液的水解聚合形态的核磁共振图谱. 采用 ^{27}Al NMR 法与 Al-Ferron 逐时络合比色法测量结果的对比情况见表 3 (微量滴碱法), 表 4 (一次加碱法)。

表 4 Al-Ferron逐时络合比色法、 ^{27}Al NMR 法 (小管测量) 测定铝的形态分布 (一次加碱)Table 4 Aluminum species measured by Al Ferron colorimetric method and ^{27}Al NMR method (small tube measurement)

$\text{Al}_\text{T}(\text{mol/l})$	B	$\text{Al}_\text{a}(\%)$	$\text{Al}_\text{m}(\%)$	$\text{Al}_\text{b}(\%)$	$\text{Al}_\text{is}(\%)$	$\text{Al}_\text{c}(\%)$	$\text{Al}_\text{is}/\text{Al}_\text{b}$
0.1	2.0	26.77	20.35	66.35	66.96	6.48	1.01
0.1	2.5	15.36	—	55.38	59.59	29.26	1.07

从表 3、表 4 可以看出, 两种制备方法所得的 PAC 溶液, 当 $B=1.0-2.5$ 时, 采用 Al-Ferron 逐时络合比色法所得的 $\text{Al}_\text{a}\%$ 均高于采用 ^{27}Al NMR 法所得的 $\text{Al}_\text{m}\%$ 约 5—9%, 而 Al-Ferron 法所测的 $\text{Al}_\text{b}\%$ 与 ^{27}Al NMR 法所测的 $\text{Al}_\text{is}\%$ 十分接近, 相对差值仅为 1% 左

右。此外,若从表3中的 $Al_{14}\% + Al_{13}\%$ 与 $Al_4\% + Al_6\%$ 对比来看,前者约为90—94%,后者约95—99%,两者相差约5%。这些差别可能在于这两种不同测试方法之间的差别,Al-Ferron 逐时络合比色法是根据 Ferron 与水解羟铝离子之间的络合反应速度人为地划分为三类形态,而 ^{27}Al NMR法是具有针对性地测量各种形态。尽管Al-Ferron 逐时络合比色法是依据反应时间而人为地区分各类形态具有一定的随意性,但从本文的测量结果来看,120min的Al-Ferron 逐时络合比色法中所测的 $Al_6\%$ 大约相当于 ^{27}Al NMR法所测的 $Al_{13}\%$,而Al-Ferron法所测的 $Al_4\% + Al_6\%$ 明显高于 ^{27}Al NMR法所测的 $Al_{14}\% + Al_{13}\%$,因此可以推测,除了 ^{27}Al NMR法不可测组份,导致上述情况的原因可能是由于本文中 ^{27}Al NMR法未能定量测试 $Al_2\%$,而Al-Ferron 逐时络合比色法所测的 $Al_2\%$ 可能包含了 $Al_2\%$ 。由于 $Al(III)$ 水解聚合过程中究竟生成哪些形态,尚难以确切表达,因此并不能肯定Al-Ferron法所测的 Al_6 就是 ^{27}Al NMR法所测的 Al_{13} ,而 Al_4 就是 Al_{14} 或包括 Al_2 ,但就目前提出的这两种 $Al(III)$ 的水解聚合形态测定结果对比来看,采用这两种测定方法分析 $Al(III)$ 的水解聚合形态具有一定的相关性,尤其对于定量确定水解聚合形态具有较好的一致性。因此采用这两种方法可以从不同角度定量地反映出水解羟基聚合铝溶液中的形态分布。

参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄, 1990. 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 9(3): 1
- [2] Stumm W, O'Melia C R, 1968. *J. AWWA*. 60: 514—539
- [3] O'Melia C R, 1975. Coagulation in Waste Water Treatment, In the Scientific Basis of Flocculation, Ives K J ed., 2
- [4] 栾兆坤, 汤鸿霄, 1988. 聚合铝形态分布特征及转化规律. 环境科学学报, 8(2): 146
- [5] Smith R W, 1971. Nonequilibrium Systems in Natural Water Chemistry. *ACS, Advances in Chem. Series*, 106: 250
- [6] Akitt J W, Greenwood W N, Lester S G J, 1969. ^{27}Al NMR Studies of Acidic Solutions of Aluminum Salt. *Chem. Soc.*, 803
- [7] Akitt J W, Greenwood W N, Khandelwal B L, 1972. ^{27}Al NMR Studies of the Hydrolysis and Polymerization of the Hexa-Aquo-Aluminum(III) Cation: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 604
- [8] Bottero J Y et al., 1980. Studies of Hydrolyzed Aluminum Chloride Solutions. *J. phys. Chem.*, 84: 2933
- [9] Akitt J W, Farthing A, 1981. ^{27}Al NMR Studies of the Hydrolysis of $Al(III)$. Part 2. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1606
- [10] Bottero J M et al., 1980. Nature of Aluminum Species and Composition of Aqueous Solutions. *J. phys. Chem.*, 84: 2933

1993年4月20日收到.

THE STUDY ON SPECIATION ANALYSIS METHODS FOR HYDROLYSIS POLYMERIZATION OF ALUMINUM

Feng Li Luan Zhaokun Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental
Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

This paper studied two kinds of analysis methods for aluminum species resulted in hydrolysis-polymerization processes: Al-Ferron timed complex colorimetric method and ^{27}Al NMR spectroscopy method. For the colorimetric method, the different colorimetric reagent preparation methods were compared. Some differences were found between their determined results, but the combined method can be used as a simplified procedure. For the ^{27}Al NMR method, the big and small tube measure methods were compared. The small tube method was more accurate. Then the result of two kinds of analysis methods were compared and discussed. The Al_{13} of ^{27}Al NMR results were compared to the Al_6 of colorimetric method.

Keywords: polymeric species of Al, ^{27}Al NMR, Al-Ferron colorimetric method.