

凝胶层析 荧光分光光度法联用分析饮用水中铝的形态^{*}

王文东 杨宏伟^{**} 祝万鹏 蒋展鹏 师绍琪

(清华大学环境科学与工程系, 北京, 100084)

摘 要 将凝胶层析与荧光分光光度法相结合进行饮用水中铝形态的分析. 结果表明, 凝胶层析对胶体态铝和溶解态铝有较好的分离效果. 依据衍生试剂 8-羟基喹啉 (8-HQ) 和铬蓝黑 R (EBBR) 与不同铝形态结合强度的差异, 通过荧光分光光度法可分析饮用水中的单核铝、无机单核铝, 再结合硝酸消解可测定饮用水中的总铝、溶胶态铝和胶体态铝. 对饮用水中铝形态的分析表明: 清华大学地区的地下水和北京市给水管网末端水的总铝含量均在 $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 无机单核铝为饮用水中铝的主要存在形态.

关键词 饮用水, 荧光分光光度法, 铝, 凝胶层析.

近几十年来, 人们对铝的形态分析方法进行了大量研究, 基于反应动力学或物理特性差异进行形态分析的方法主要有荧光法和分光光度法 (Ferron 逐时络合比色法、8-羟基喹啉-5-磺酸光度法及邻苯二酚紫光度法等). 联用技术是将一种或数种分离方法和高灵敏检测手段相结合的形态分析方法, 分离方法主要有离子交换 (IEC)、高效液相色谱 (HPLC)、凝胶层析 (SEC), 毛细管电泳 (CE) 等; 检测技术主要有电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 和石墨炉原子吸收法 (ET-AAS) 等. 在水处理过程中, 由于铝盐混凝剂特别是聚铝混凝剂的使用, 使得多核铝在过滤出水中占有一定比重; 因此, 用上述方法进行饮用水铝形态分析将产生较大误差, 有必要建立一个适合多核铝分析的形态分析方法.

本文采用凝胶层析-荧光分光光度法联用技术, 建立了适合饮用水水质特点的铝形态分析方法.

1 实验方法

1.1 凝胶层析柱的制备及分离

称取 Sephadex G-10 凝胶 50g 置于去离子水中, 在室温下润胀 48h, 真空脱气后进行装柱. 凝胶柱稳定后, 吸取 2.5 ml 待分离溶液小心均匀地滴加在柱头的凝胶表面, 打开柱下端阀门, 液面恰好渗入凝胶床, 关上出口阀. 用最少量的淋洗液洗下残留在柱壁上的残留溶液, 同样使淋洗液刚好渗入凝胶表面后关上出口阀. 用恒流泵以 $1.66\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度进行洗脱, 同时打开出口阀开始用量筒收集洗脱流出液进行分析测试. 必要时采用计时方式利用电导仪在线检测流出液的电导率.

1.2 单核铝的荧光分光光度测定

8-羟基喹啉 (8-HQ) 和铬蓝黑 R (EBBR) 能与水中特定形态的铝发生配合反应, 并形成具有荧光特性的物质, 根据其配合能力的差异可以确定水样中单核铝、无机单核铝和有机单核铝的含量, 操作步骤见文献 [1].

水样以 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 用于测定单核铝及无机单核铝. 过滤水样以浓硝酸调节 $\text{pH} = 1$, 消化 24h, 用于测定溶胶态铝和无机溶胶铝. 溶胶态铝通过凝胶层析分离, 收集 80—100 ml 间的流出液并消解, 用于测定胶体态铝. 其它形态的铝含量可由上述已知铝形态的含量通过质量平衡间接计算得到: $[\text{溶解铝}] = [\text{溶胶铝}] - [\text{胶体铝}]$, $[\text{有机溶胶铝}] = [\text{溶胶铝}] - [\text{无机溶胶铝}]$, $[\text{多核铝}] = [\text{溶胶铝}] - [\text{单核铝}]$.

2 凝胶层析流出液中铝的形态分布特征

取 2.5 ml $0.25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入层析柱中, 洗脱速度控制在 $1.66\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 实时监测流出

中国化学会“第八届水处理化学大会暨学术研讨会”论文 (2006 年 8 月 10 日).

^{*} 国家自然科学基金 (NSFC50238020) 和美国铝业基金资助项目. ^{**} 通讯联系人.

液电导率的变化情况. 结果如图 1 所示, 流出液分别在 80—100ml, 100—120ml 和 120—130ml 范围内出现了电导率峰. 由于胶体态铝分子量相对较大, 分子带电荷少, 因而导电能力较弱; 根据凝胶层析的特点可以初步确定 80—100ml 处的电导率峰是由胶体态铝引起的, 而 100—120ml 和 120—130ml 间的电导率峰则分别对应溶解态铝和其它小分子带电离子.

为验证以上结论, 用荧光分光光度法测定流出液中不同形态的铝含量. 加入层析柱的水样量为 2.5ml, 铝浓度为 $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 流速控制在 $1.6\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. 实验结果见图 2. 由图 2 可知, 在 80—100ml 之间流出液中单核铝的含量较低, 在 $0.04\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 左右; 而总铝含量较高, 峰值接近 $0.2\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 说明在此范围内多核铝为主要铝形态. 而在 100—120ml 范围内, 单核铝浓度与总铝浓度相当; 说明多核铝含量较少, 溶解态铝为主要铝形态. 因此, 通过收集 80—100ml 的流出液可以实现溶解态铝与胶体态铝的分离.

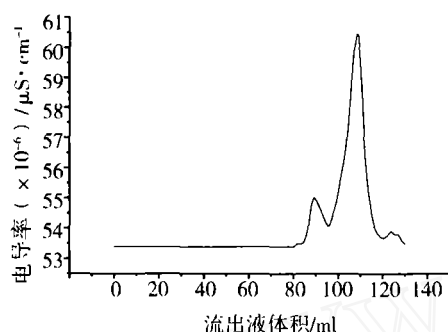


图 1 凝胶层析流出液的电导率随流出体积的变化

Fig. 1 The curve of electrical conductance versus gel separation chromatogram effluent solution volume

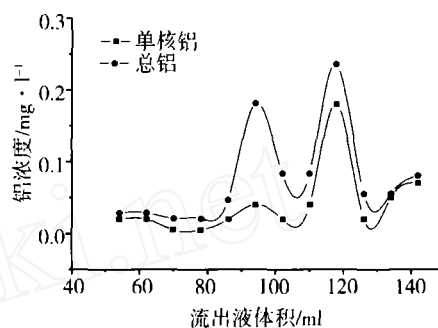


图 2 凝胶层析流出液中单核铝和总铝的浓度

Fig. 2 The concentration of monomeric Al and total Al in gel separation chromatogram effluent

3 饮用水中铝的形态分析

取清华大学地区的地下水和北京市水源九厂的管网末端水, 对水样进行预处理并测定各种形态的铝含量. 由图 3 可知, 清华大学地下水总铝浓度较低, 约为 $10\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 溶解态铝主要由单核铝组成, 占总铝含量的 50%, 有机铝与无机铝浓度相当, 基本不含多核铝. 北京市水源九厂的管网水中总铝含量相对较高, 约为 $35\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (见图 4), 但都远低于国家饮用水水质标准对饮用水中铝含量的要求 ($<200\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). 这主要是因为水源九厂采用了铁盐及铝残留量相对较小的聚合氯化铝 (PAC) 作为混凝剂; 同时, 在氯化消毒前增加了活性炭过滤工艺, 在活性炭的吸附截留作用下, 使出水的铝含量大大降低. 溶解态铝是管网水中铝的主要存在形态, 占总含量的 80% 以上; 其中, 溶解态铝和胶体态铝浓度差别不大, 分别为 $20\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $10\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. 胶体态铝除了包含部分多核铝外, 还可能包含单核铝与水中的大分子或颗粒通过物理或化学作用形成的物质; 而溶解态铝则主要由无机单核铝及部分多核铝组成.

研究表明, 在混凝过程中铝盐混凝剂起主要作用的是聚合度较高的中聚铝和高聚铝, 它们与水中的胶体物质结合并形成稳定性较差的矾花絮体, 在沉淀池固液分离及砂滤与炭滤池的截留作用下从水中被去除; 而分子量较小的单核铝和部分低聚铝则可能穿透过滤装置进入管网系统. 由图 4 可知, 在水源九厂管网水中无机单核铝与多核铝浓度相当, 均为 $15\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 而有机单核铝含量较低 (实验中未检出), 与实际情况相符. 一般认为, 无机单核态为铝的主要致毒形态, 有较强的生物毒性; 有机态铝毒性较低. 实验表明, 饮用水中的无机单核铝含量最高, 占总铝含量的 50% 以上; 多核铝和有机铝含量较低. 因此, 管网水中的铝具有较高的生物利用性及生物毒性.

对比图 3 和图 4 可知, 采用 PAC 作为混凝剂的管网水 (地表水水源) 与地下水在铝形态方面的明显区别是: 管网水中多核铝含量在总铝中占有较大比重, 而地下水中几乎不含多核铝; 管网水的有机单核铝与无机单核铝浓度相当, 而地下水则以无机单核铝为主. 造成上述差别的主要原因在于铝盐混凝剂的使用和地表水水源的有机污染使管网水中的低聚铝及小分子有机物含量相对地下水偏高, 进而导致铝在形态分布上的差异.

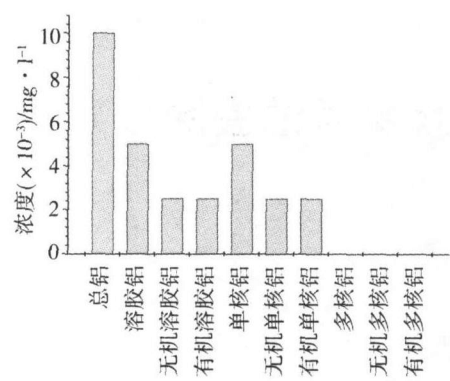


图3 清华地下水中铝的形态分布

Fig.3 Aluminum form distribution in the underground water of Tsinghua university

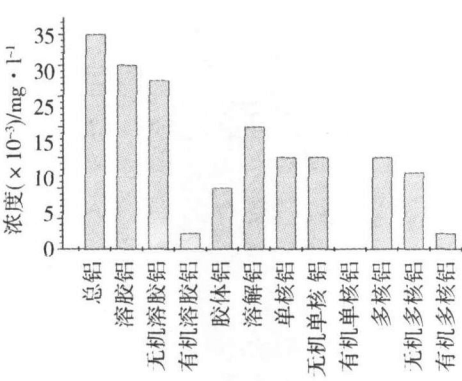


图4 北京市管网水中铝的形态分布

Fig.4 Aluminum form distribution in the water distribution system of Beijing

4 结论

- (1) 凝胶层析能够实现胶体态铝和溶解态铝的有效分离. 流出液体积在 80ml—100ml 时, 溶液中的铝主要以胶体形式存在, 通过收集此体积范围内的溶液可以测定胶体态铝的浓度.
- (2) 清华大学地区的地下水和北京市管网水中总铝含量较低, 均在 50 μ g $\cdot$ L $^{-1}$ 以下, 无机单核铝为其主要存在形态.
- (3) 管网水中含有一定量的有机铝和多核铝. 多核铝除了来自单核铝的水解聚合外, 主要来自混凝剂的残留.

参 考 文 献

[1] 练鸿振, 康玉芬, 艾尔肯·牙森等, 荧光分光光度法分析天然水中铝形态的研究. 光谱学与光谱分析, 2004, 24 (11) : 1391—1394

THE UNION OF GEL-SEPARATION CHROMATOGRAM AND FLUOREMETRY TO DETERMINE DIFFERENT AL FORMS IN DRINKING WATER

WANG Wen-dong YANG Hong-wei ZHU Wan-peng JIANG Zhan-peng SHI Shao-qi
(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

ABSTRACT

In this paper, gel-separation chromatogram and fluoremetry were applied to analyse different forms of aluminum in drinking water. The results show that gel separation chromatogram has a good separation effect on colloidal Al and soluble Al. According to the binding ability difference between 8-hydroxylquinoline/EBBR and different Al forms, monomeric Al, inorganic monomeric Al, colloidal Al, soluble Al and total Al in drinking water were analysed. Experiment results show that the total Al in Tsinghua university underground water and Beijing municipal drinking water are both below 50 μ g $\cdot$ L $^{-1}$ and that monomeric Al is the main aluminum form.

Keywords: drinking water, fluoremetry, aluminum, gel separation chromatogram.