

# 总铝浓度对纳米 Al<sub>13</sub> 向 Al<sub>30</sub> 形态转化的影响

陈朝阳 栾兆坤\* 张忠国 李燕中 贾智萍

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085. \* 联系人, E-mail: luanzk@mail.rcees.ac.cn)

**摘要** 采用高场 <sup>27</sup>Al NMR 技术和 Al-Ferron 逐时络合比色法, 系统地研究了总铝浓度(C<sub>AlT</sub>)对水解聚合铝溶液中 Keggin 结构的纳米 Al<sub>13</sub>, Al<sub>30</sub> 形态分布及其转化过程的影响. 结果表明, 在低温(80 )及 Al<sub>13</sub> 的最佳制备碱化度(B)条件下, 高总铝浓度的聚合铝溶液中生成的纳米 Al<sub>13</sub> 形态趋于进一步聚合转化为 Al<sub>30</sub> 或更高聚合形态, 总铝浓度愈高, 转化速度越快, 当 C<sub>AlT</sub>>0.75 mol·L<sup>-1</sup> 时, Al<sub>13</sub> 含量急剧减少, Al<sub>30</sub> 含量逐步增加, 成为水解聚合铝溶液中的优势纳米聚合形态, 但 Al<sub>13</sub> 并不定量转化为 Al<sub>30</sub> 形态. 铝单体的存在是 Al<sub>13</sub> 转化为 Al<sub>30</sub> 形态的必要条件之一. 当溶液 C<sub>AlT</sub> 升高或碱化度降低时, 一方面 Al<sub>13</sub> 与铝单体水解聚合反应速率加快, 另一方面溶液 pH 值降低, 加快了 Al<sub>13</sub> 及 Al<sub>30</sub> 的酸性分解速率; 低碱化度, 高 C<sub>AlT</sub> 溶液中, 后者占主导作用, 导致 Al<sub>30</sub> 含量随 C<sub>AlT</sub> 的增大而减小. 只有在 C<sub>AlT</sub><0.5 mol·L<sup>-1</sup> 和 Al<sub>13</sub> 的最佳制备 B 值条件下, 才能制得高 Al<sub>13</sub> 含量(80%以上)的水解聚合铝溶液.

**关键词** 水解聚合铝 纳米 Al<sub>13</sub> 和 Al<sub>30</sub> 铝形态分布 <sup>27</sup>Al 核磁共振 Keggin 结构

铝的水解反应及水解聚合铝形态研究, 特别是铝水解过程中形成的具有 Keggin 结构的纳米 [AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup> (简称 Al<sub>13</sub>) 聚合形态研究, 一直是分析<sup>[1]</sup>、材料<sup>[2,3]</sup>、土壤<sup>[4]</sup>、地球化学<sup>[5-7]</sup>、环境科学<sup>[8]</sup>和生物毒理学<sup>[9-11]</sup>等众多领域研究的热点. 各个领域的研究者从不同角度对 Al<sub>13</sub> 的形成机理、结构特征、生物毒理等进行了大量的研究, 取得了丰硕的研究成果<sup>[12]</sup>. 影响水解聚合铝形态分布的因素包括总铝浓度、碱化度、反应温度、反应时间、碱化剂种类以及加碱方式和碱化速率等诸多因素<sup>[13]</sup>. 以往的研究表明, 要制得高 Al<sub>13</sub> 含量(80%以上)的水解聚合铝溶液, 必须在较低的总铝浓度(小于 0.2 mol·L<sup>-1</sup>)下进行, 总铝浓度再增大, Al<sub>13</sub> 的含量迅速减小. 对于高浓度(大于 0.2 mol·L<sup>-1</sup>)条件下纳米 Al<sub>13</sub> 形态的形成、转化规律及其转化产物, 一直没有得到确切的解释, 因而限制了纳米聚合铝在工业领域的应用和发展.

纳米 Al<sub>13</sub> 形态主要是通过 <sup>27</sup>Al 核磁共振(NMR)分析来检测, 在以往水解聚合铝溶液的 <sup>27</sup>Al NMR 研究中, 发现 <sup>27</sup>Al NMR 谱图中还存在一些不确定的核磁共振信号(δ 约为 70), 这些共振信号被推断为 Al<sub>13</sub> 的聚集体<sup>[14,15]</sup>. 但限于核磁共振谱仪的灵敏度和分辨率, 以及合成和检测方法等诸多原因, 这些 Al<sub>13</sub> 形态的聚集体长期没有得到确认. 直到 2000 年, Allouche<sup>[16]</sup>和 Nazar<sup>[17]</sup>等才分别采用原位高场 <sup>27</sup>Al NMR 和单晶 X 射线衍射确证化学位移 δ 为 70 处的共振峰是水解聚合铝溶液中另一种纳米聚合铝形

态 [(AlO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>28</sub>(OH)<sub>56</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>26</sub>]<sup>18+</sup> (简称 Al<sub>30</sub>) 的共振信号. Al<sub>30</sub> 具有 Keggin 结构和 18 个正电荷, 单元粒径约为 2.0 nm<sup>[5]</sup>. 由于 Al<sub>30</sub> 具有独特溶胶大分子结构、纳米分子尺寸和高电荷, 成为铝水溶液化学研究的热点和前沿. 研究总铝浓度对 Al<sub>13</sub> 向 Al<sub>30</sub> 形态转化的影响对于深入理解铝的水解、聚合转化规律以及高含量纳米聚合铝的制备具有重要意义, 而这方面的研究目前尚无文献报道.

本文采用高场 <sup>27</sup>Al NMR 和 Al-Ferron 逐时络合比色法定量研究总铝浓度对水解聚合铝溶液中铝形态分布以及纳米 Al<sub>13</sub> 向 Al<sub>30</sub> 转化的影响, 并对其转化过程进行分析讨论.

## 1 实验

( ) 仪器与材料. DR/4000U 型分光光度计(美国, HACH 公司), JNM-ECA600 核磁共振仪(日本, JOEL 公司), BTO1-100 型恒流泵(中国), Vista-MPX ICP-AES(美国, VARIAN 公司), H.H.S 型电热恒温加热器等; AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaOH, 盐酸, 重水, 高纯铝片等均为分析纯.

( ) 样品的制备. 向 500 mL 三口反应瓶中加入 80 mL 浓度为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 AlCl<sub>3</sub> 水溶液, 升温至 80 , 恒温快速搅拌下用恒流泵向反应瓶中加入 320 mL 浓度为 0.3 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液, 使样品达到预定碱化度(B), 反应时间 50 min, 制得总铝浓度(C<sub>AlT</sub>) 为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的高碱化度聚合铝; 按上述方法分别

制备  $C_{AlT}$  为 0.2, 0.5, 0.75 和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 4 种高碱化度样品(简称 HPAC $_{n-m}$ ,  $n, m$  分别表示样品碱化度和总铝浓度)和  $C_{AlT}$  为 0.2, 0.5, 0.75 和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 碱化度较低( $B=1.8$ )的聚合铝样品(简称 LPAC $_{n-m}$ ,  $n, m$  含义同上). 所有样品陈化 7 天后进行铝的形态分析与表征.

( ) 形态分析与表征方法. 样品的核磁共振检测温度为  $70^\circ\text{C}$ , 主磁场强度为 14.096 T, 共振频率为 156.386 MHz, 采样时间为 0.20939 s, 采样间隔为 0.50939 s, 扫描次数为 2048 次, 弛豫延迟时间为 0.3 s. 采用直径为 5 mm 的样品管, 其中心插入一根毛细管, 毛细管中注入同体积的  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  溶液和重水, 作为铝含量的内标及锁场试剂. 实验时, 标准曲线制作及样品测试均采用同一套样品管及毛细管内标, 且操作条件相同.

图 1 是 PAC 的典型高场  $^{27}\text{Al}$  NMR 谱图, 图中化学位移  $\delta$  为 80, 4(宽峰)和 0 处的峰分别代表内标物铝酸钠、二或三聚体和铝单体( $\text{Al}_m$ )的共振信号;  $\delta$  为 62.5~63.0 和 70(宽峰)分别代表  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{30}$  中铝氧四面体的共振信号;  $\delta$  为 10~12 处的宽峰代表  $\text{Al}_{13}$ ,  $\text{Al}_{30}$  及其他形态 Keggin 外壳铝氧八面体的共振信号<sup>[14,16]</sup>. 这些铝氧八面体由于所处环境极不对称, 弛豫时间短, 谱线很宽, 与  $\delta$  为 4 处的共振峰互相重叠, 难以定量积分. 另外, 水解聚合铝溶液中还存在一些其他的聚合铝形态, 采用目前的高场  $^{27}\text{Al}$  NMR 仍无法确认, 这些铝形态和  $\delta$  为 4 处的共振峰所代表的铝形态统称为  $\text{Al}_u$  形态.  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{30}$  的  $^{27}\text{Al}$  NMR 定量分析方法参照文献进行<sup>[18]</sup>.

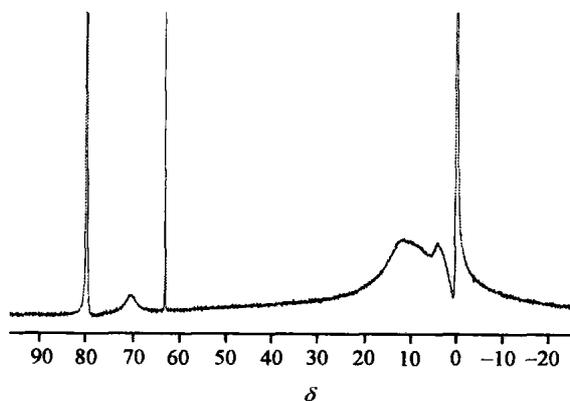


图 1 PAC 的典型  $^{27}\text{Al}$  NMR 谱图

Ferron 试剂的配制及 Al-Ferron 逐时络合比色分析方法参照文献[19]进行, 分析时保持比色液的总铝浓度为  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 根据聚合铝溶液中不同铝形态与 Ferron 试剂的解离、络合反应动力学速率不同, 将铝形态分为 3 种类型:  $\text{Al}_a$  为瞬间反应的单体形态( $<1 \text{ min}$ ),  $\text{Al}_b$  为缓慢反应的二维片状聚合形态( $1\sim 120 \text{ min}$ ),  $\text{Al}_c$  是基本不与 Ferron 试剂发生反应的三维溶胶形态( $>120 \text{ min}$ ); 参照文献 2)对 0~60 min 内 Al-Ferron 准一级络合反应速率常数( $k$ )进行估算. 聚合铝溶液的  $C_{AlT}$  和碱化度分别采用等离子原子发射光谱和化学滴定法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $^{27}\text{Al}$ NMR 定量研究

图 2 和图 3 分别为 HPAC 和 LPAC 的  $^{27}\text{Al}$  NMR 谱图, 对其  $^{27}\text{Al}$  NMR 定量分析结果列于表 1. 由表 1 可见, 在相同制备条件下, 碱化度较高的 5 种 HPAC 溶液,  $\text{Al}_{13}$  的相对含量随  $C_{AlT}$  的升高而下降, 其下降速率随  $C_{AlT}$  的升高而加快, 而  $\text{Al}_{30}$  的相对含量则随  $C_{AlT}$  的升高而增大.  $C_{AlT}$  较低的 HPAC $_{2.4-0.1}$  和 HPAC $_{2.4-0.2}$  中, 除少量的  $\text{Al}_m$  和  $\text{Al}_u$  形态外,  $\text{Al}_{13}$  的相对含量分别达到 84.08%和 80.30%, 是低浓度 HPAC 中的优势纳米聚合铝形态, 但没有检测出  $\text{Al}_{30}$  形态; 在  $C_{AlT}=0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Al}_{13}$  的相对含量下降至 53.21%, 此时检测出  $\text{Al}_{30}$  形态, 含量为 9.14%; 当  $C_{AlT}$  达到  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Al}_{13}$  相对含量迅速下降到 7.51%, 而  $\text{Al}_{30}$  的相对含量则增加到 17.03%,  $\text{Al}_{30}$  的含量超过

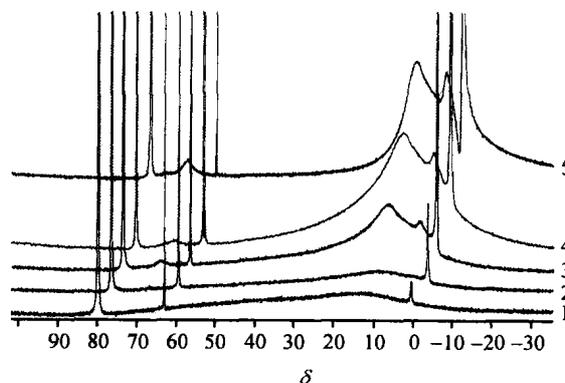


图 2 HPAC $_{n-m}$  的  $^{27}\text{Al}$  NMR 谱图

1, HPAC $_{2.4-0.1}$ ; 2, HPAC $_{2.4-0.2}$ ; 3, HPAC $_{2.4-0.5}$ ; 4, HPAC $_{2.3-0.75}$ ; 5, HPAC $_{2.3-1.0}$

- 1) 陈朝阳, 栾兆坤, 范彬, 等. 水解聚合铝溶液中 Keggin 聚合阳离子  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{30}$  的  $^{27}\text{Al}$  NMR 定量研究. 分析化学, 待发表
- 2) 栾兆坤. 无机高分子絮凝剂聚合氯化铝的基础理论与应用研究. 中国科学院生态环境研究中心博士学位论文. 1997

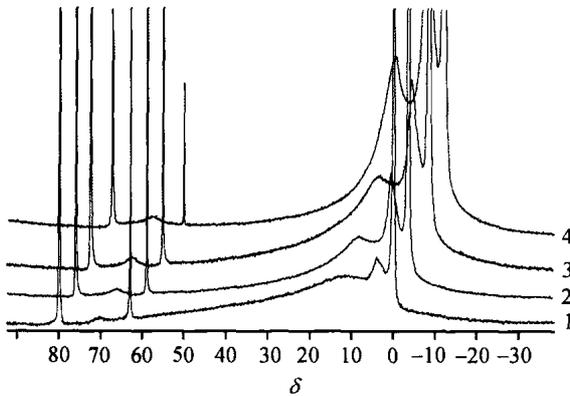


图 3 LPAC<sub>n-m</sub> 的 <sup>27</sup>Al NMR 谱图

1, LPAC<sub>1.8-0.2</sub>; 2, LPAC<sub>1.8-0.5</sub>; 3, LPAC<sub>1.8-0.75</sub>; 4, LPAC<sub>1.8-1.0</sub>

Al<sub>13</sub>, 成为高浓度 HPAC 溶液中的优势纳米聚合铝形态. 由表 1 中可见 Al<sub>13</sub> 和 Al<sub>30</sub> 的含量之和随 C<sub>AlT</sub> 的增加而减少, Al<sub>u</sub> 含量则不断增加, 说明 Al<sub>13</sub> 并不定量向 Al<sub>30</sub> 转化, 其中有一部分 Al<sub>13</sub> 直接转化 Al<sub>u</sub>, 同时部分 Al<sub>30</sub> 也会进一步聚合成 Al<sub>u</sub>.

对于 4 种 LPAC 溶液, 其 Al<sub>13</sub> 的相对含量随 C<sub>AlT</sub> 的变化规律与 HPAC 基本相同, 但其 Al<sub>13</sub> 含量均低于相同 C<sub>AlT</sub> 的 HPAC, 主要是因为 B=1.8 并不是 Al<sub>13</sub> 生成的最佳碱化度. LPAC 中, Al<sub>30</sub> 的相对含量随 C<sub>AlT</sub> 的增加而减小, 同时在 C<sub>AlT</sub>=0.2 mol·L<sup>-1</sup> 就已检测到较高的 Al<sub>30</sub> 形态, 这可能是由于低碱化度 LPAC 中 Al<sub>m</sub> 浓度较高, 一方面促进了 Al<sub>13</sub> 向 Al<sub>30</sub> 的转化, 另一方面由于碱化度较低, 溶液的 pH 值较低, 溶液酸性对 Al<sub>13</sub> 和 Al<sub>30</sub> 的分解作用随 C<sub>AlT</sub> 的增大而加强. 对比图 2 和图 3 中 δ 为 4 及 8~10 处的共振峰可见, 对于高碱

化度的 HPAC, C<sub>AlT</sub> 增大促进了 Al<sub>13</sub> 向 Al<sub>30</sub> 等更高聚合形态转化, 表现为 δ 为 8~10 处的峰面积随 C<sub>AlT</sub> 的增大而快速增大. 对于碱化度较低的 LPAC, δ 为 4 处的峰面积随 C<sub>AlT</sub> 增大而增长最快, 表明 C<sub>AlT</sub> 增大, 除促进 Al<sub>13</sub> 向 Al<sub>30</sub> 等更高聚合形态转化外, 更主要的是促进了 Al<sub>13</sub>, Al<sub>30</sub> 等分解为低聚合形态.

从表 1 中 Al<sub>13</sub> 和 Al<sub>30</sub> 的摩尔浓度来看, C<sub>AlT</sub> 增大, HPAC 和 LPAC 中 Al<sub>13</sub> 的浓度均先随 C<sub>AlT</sub> 的升高而增大, 在 C<sub>AlT</sub> = 0.5~1.0 mol·L<sup>-1</sup> 之间达到一最大值, C<sub>AlT</sub> 再增大, 其 Al<sub>13</sub> 浓度反而减小, 而 Al<sub>30</sub> 的浓度却随 C<sub>AlT</sub> 的增大而逐渐升高. 这主要是因为 Al<sub>13</sub> 和 Al<sub>30</sub> 虽然都是铝水解聚合反应过程的动力学中间产物, 但 Al<sub>30</sub> 是由两个 δ-Al<sub>13</sub> 通过 4 个铝单体结合而形成的高电荷聚合阳离子, 溶液稳定性高于 Al<sub>13</sub><sup>[16,20]</sup>. C<sub>AlT</sub> 增大一方面有利于 Al<sub>13</sub> 生成, 同时, Al<sub>13</sub> 和低聚体浓度增大, Al<sub>13</sub> 与其他形态聚合生成 Al<sub>30</sub> 等更高聚合形态的速度也会加快, Al<sub>13</sub> 的生成与消耗两种反应处于动态平衡. 在聚合铝溶液制备过程中, 碱液加入处的局部高 pH 环境中生成的 Al<sub>13</sub> 等高聚合形态会作为一种碱化剂与本体溶液中的铝单体(Al<sub>m</sub>)及低聚体发生水解聚合反应, C<sub>AlT</sub> 升高, 这种水解聚合反应加速, 同时溶液 pH 值降低, Al<sub>13</sub> 的酸性分解作用加快, 因而导致 Al<sub>13</sub> 浓度随 C<sub>AlT</sub> 增大而减小; Al<sub>30</sub> 虽然也会发生类似反应, 但其反应速率相对较小.

### 2.2 Al-Ferron 逐时络合比色研究

图 4 和图 5 分别是 HPAC 和 LPAC 的 Al-Ferron 逐时络合比色吸光度曲线, 根据吸光度曲线计算的

表 1 <sup>27</sup>Al NMR 测定的总铝浓度对 PAC 形态分布的影响<sup>a)</sup>

样品	总铝浓度 C <sub>AlT</sub> /mol·L <sup>-1</sup>	碱化度 B	铝形态分布									
			Al <sub>m</sub>		Al <sub>13</sub>		Al <sub>30</sub>		Al <sub>u</sub>		Al <sub>13</sub> +Al <sub>30</sub>	
			MCA /mol·L <sup>-1</sup>	RTA/%	MCA /mol·L <sup>-1</sup>	RTA/%						
HPAC <sub>2.4-0.1</sub>	0.103	2.4	0.0009	0.87	0.0866	84.08	un	un	0.0155	15.05	0.0866	84.08
HPAC <sub>2.4-0.2</sub>	0.200	2.4	0.0086	4.30	0.1606	80.30	un	un	0.0308	15.40	0.1606	80.30
HPAC <sub>2.4-0.5</sub>	0.498	2.4	0.0223	4.48	0.2650	53.21	0.0455	9.14	0.1652	33.17	0.3105	62.35
HPAC <sub>2.3-0.75</sub>	0.742	2.3	0.0411	5.54	0.3521	47.45	0.0789	10.64	0.2699	36.37	0.4310	58.09
HPAC <sub>2.3-1.0</sub>	1.008	2.3	0.0481	4.77	0.0757	7.51	0.1717	17.03	0.7126	70.69	0.2474	24.54
LPAC <sub>1.8-0.2</sub>	0.192	1.8	0.0432	22.50	0.1097	57.12	0.0265	13.80	0.0126	6.58	0.1362	70.92
LPAC <sub>1.8-0.5</sub>	0.506	1.8	0.0573	11.32	0.2009	39.71	0.0592	11.70	0.1886	37.27	0.2601	51.41
LPAC <sub>1.8-0.75</sub>	0.748	1.8	0.1034	13.82	0.2002	26.76	0.0786	10.51	0.3658	48.91	0.2788	37.27
LPAC <sub>1.8-1.0</sub>	0.963	1.8	0.1591	16.52	0.0309	3.21	0.0812	8.43	0.6918	71.84	0.1121	11.64

a) MCA: 摩尔浓度. RTA: 相对百分含量. un: 未检出

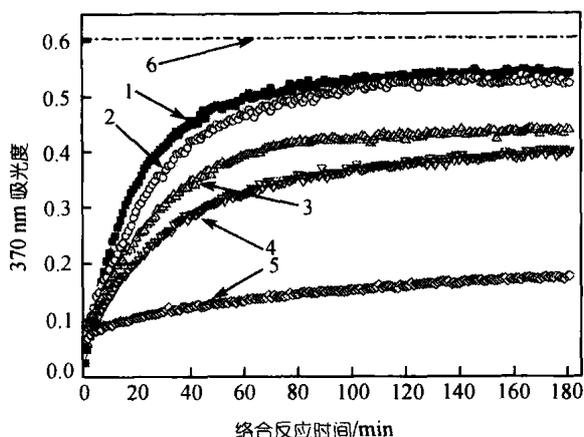


图4 不同总铝浓度的 HPAC<sub>n-m</sub> 的 Al-Ferron 逐时络合 比色曲线

1, HPAC<sub>2.4-0.1</sub>; 2, HPAC<sub>2.4-0.2</sub>; 3, HPAC<sub>2.4-0.5</sub>; 4, HPAC<sub>2.3-0.75</sub>; 5, HPAC<sub>2.3-1.0</sub>; 6,  $C_{Al_T} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

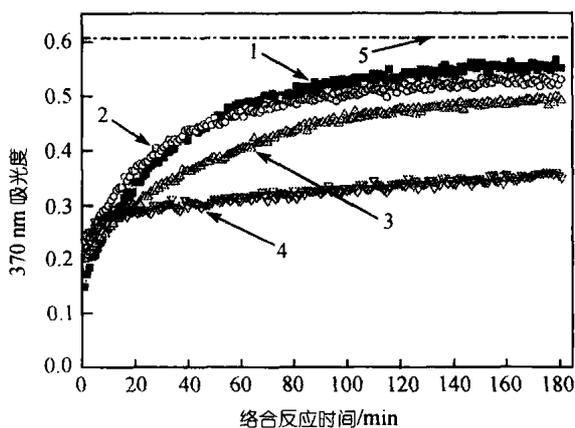


图5 不同总铝浓度的 LPAC<sub>n-m</sub> 的 Al-Ferron 逐时络合 比色曲线

1, LPAC<sub>1.8-0.2</sub>; 2, LPAC<sub>1.8-0.5</sub>; 3, LPAC<sub>1.8-0.75</sub>; 4, LPAC<sub>1.8-1.0</sub>; 5,  $C_{Al_T} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

三类铝形态分布、 $k$  及 Al-Ferron 法与  $^{27}\text{Al}$  NMR 测试结果对比列于表 2。随着  $C_{Al_T}$  的升高, 溶液中的铝形态向高聚合度、慢反应形态转化, 在 0~180 min 之内与 Ferron 试剂发生络合反应的铝形态随  $C_{Al_T}$  升高而降低,  $\text{Al}_b$  含量减小,  $\text{Al}_c$  含量增大,  $k$  值随  $C_{Al_T}$  升高而减小。两种检测方法所得的铝形态分布随  $C_{Al_T}$  变化的趋势基本一致。对于 HPAC, 只有  $C_{Al_T} = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Al}_b$  才与  $\text{Al}_{13}$  含量基本吻合; 当  $C_{Al_T} > 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Al}_b$  与  $\text{Al}_{13}$  存在较大差别,  $\text{Al}_b$  含量明显大于  $\text{Al}_{13}$ , 且小于  $\text{Al}_{13}$  与  $\text{Al}_{30}$  之和,  $\text{Al}_c/\text{Al}_u$  随  $C_{Al_T}$  的增大而减小, 说明  $C_{Al_T}$  增大,  $\text{Al}_{13}$  趋于向高聚合形态转化。对于 LPAC, 由于样品碱化度偏离  $\text{Al}_{13}$  生成的最佳碱化度太多,  $\text{Al}_b$  与  $\text{Al}_{13}$  存在较大差别。对比表 1 和表 2 可见, 高浓度条件下, LPAC 的  $\text{Al}_c$  含量低于 HPAC, 但两类样品的  $\text{Al}_u$  含量差别不大, 这说明 HPAC 中的  $\text{Al}_u$  主要由高聚合铝形态组成, 而 LPAC 中的  $\text{Al}_u$  则含有较多的低聚体, 两者存在明显区别。

### 2.3 铝单体浓度的影响

将总铝浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 碱化度为 2.2 和 2.46 的两种 PAC 溶液, 升温至 95 加热处理, 于不同的加热时间取样分析溶液中  $\text{Al}_{13}$  及  $\text{Al}_{30}$  的相对含量变化, 结果如图 6 所示。高温加热有利于  $\text{Al}_{13}$  向  $\text{Al}_{30}$  转化, 碱化度为 2.2 的 PAC 溶液中  $\text{Al}_{30}$  含量增加速度比碱化度为 2.46 的 PAC 溶液快, 这与文献报道的研究结果吻合<sup>[20]</sup>, 铝单体的存在是  $\text{Al}_{13}$  向  $\text{Al}_{30}$  形态转化的必要条件之一。主要原因是由于碱化度为 2.2 的 PAC 溶液中含有一定浓度的铝单体, 而碱化度为 2.46 的 PAC 溶液中铝单体含量较低,  $\text{Al}_{13}$  向  $\text{Al}_{30}$  转化所需的铝单体只能由  $\text{Al}_{13}$  等在高温条件下缓慢分解来提供。

表 2 Al-Ferron 逐时络合比色法测定的总铝浓度对 PAC 形态分布的影响

样品	铝形态分布			$\text{Al}_a/\text{Al}_m$	$\text{Al}_b/\text{Al}_{13}$	$\text{Al}_b/(\text{Al}_{13} + \text{Al}_{30})$	$\text{Al}_c/\text{Al}_u$	$k/\text{min}^{-1}$
	$\text{Al}_a/\%$	$\text{Al}_b/\%$	$\text{Al}_c/\%$					
HPAC <sub>2.4-0.1</sub>	2.80	85.40	11.80	3.22	1.02	1.02	0.78	0.0423
HPAC <sub>2.4-0.2</sub>	9.07	78.46	12.47	2.11	0.98	0.98	0.81	0.0352
HPAC <sub>2.4-0.5</sub>	13.50	57.00	29.50	3.01	1.07	0.91	0.89	0.0381
HPAC <sub>2.3-0.75</sub>	11.24	51.12	37.64	2.03	1.08	0.88	1.03	0.0306
HPAC <sub>2.3-1.0</sub>	11.60	14.80	73.60	2.43	1.97	0.60	1.04	0.0231
LPAC <sub>1.8-0.2</sub>	23.97	64.78	11.25	1.07	1.13	0.91	1.71	0.0310
LPAC <sub>1.8-0.5</sub>	30.15	54.75	15.10	2.66	1.38	1.06	0.41	0.0311
LPAC <sub>1.8-0.75</sub>	34.59	43.35	22.06	2.50	1.62	1.16	0.45	0.0220
LPAC <sub>1.8-1.0</sub>	36.86	18.88	44.26	2.23	5.88	1.62	0.62	0.0184

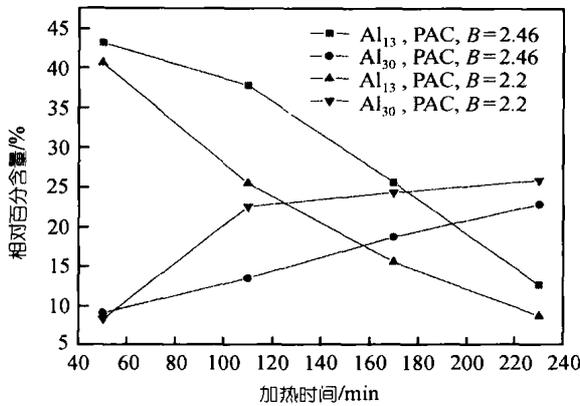


图 6 加热对不同碱化度的 PAC 中 Al<sub>13</sub> 和 Al<sub>30</sub> 含量的影响

在 Al<sub>13</sub> 向 Al<sub>30</sub> 转化过程中, ε-Al<sub>13</sub> 形态必须首先转化为 δ-Al<sub>14</sub> 异构体. 在高温条件下, 铝单体与 ε-Al<sub>13</sub> 结合, 导致 Al—O 键拉长, 键张力增大, 加速了 ε-Al<sub>13</sub> 向 δ-Al<sub>14</sub> 过渡态的快速转化<sup>[20]</sup>; 同时, 两个 δ-Al<sub>14</sub> 进一步聚合为 Al<sub>30</sub> 形态也需要铝单体的连接. 这也进一步证明了上述高浓度聚合铝溶液制备过程中由于铝单体含量较高, 加速了 Al<sub>13</sub> 向 Al<sub>30</sub> 的转化.

### 3 结论

总铝浓度对水解聚合铝溶液中铝的形态分布及 Al<sub>13</sub>, Al<sub>30</sub> 形态的形成及其转化过程具有重要的影响. 在低温(80 )及 Al<sub>13</sub> 的最佳制备 B 值条件下, 随着 C<sub>Al<sub>T</sub></sub> 的增大, 高浓度(大于 0.2 mol·L<sup>-1</sup>)的聚合铝溶液中形成的纳米 Al<sub>13</sub> 形态趋于进一步聚合转化为 Al<sub>30</sub> 以及更高聚合形态; C<sub>Al<sub>T</sub></sub> 愈高, 转化速度越快, 当 C<sub>Al<sub>T</sub></sub> > 0.75 mol·L<sup>-1</sup> 时, Al<sub>13</sub> 含量急剧减少, Al<sub>30</sub> 含量逐步增加, 成为水解聚合铝溶液中的优势纳米聚合形态, 但 Al<sub>13</sub> 并不定量转化为 Al<sub>30</sub> 形态. 铝单体的存在是 Al<sub>13</sub> 转化为 Al<sub>30</sub> 形态的必要条件之一. 当溶液 C<sub>Al<sub>T</sub></sub> 升高或碱化度降低时, 一方面 Al<sub>13</sub> 与铝单体水解聚合反应加速, 另一方面 Al<sub>13</sub> 及 Al<sub>30</sub> 的酸性分解反应速度加快, 低碱化度, 高 C<sub>Al<sub>T</sub></sub> 溶液中, 后一种反应占优势, 导致 Al<sub>30</sub> 含量随 C<sub>Al<sub>T</sub></sub> 的增大而减小. 只有在 C<sub>Al<sub>T</sub></sub> < 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 和 Al<sub>13</sub> 的最佳制备碱化度条件下, 才能制得高 Al<sub>13</sub> 含量(80%以上)的水解聚合铝溶液.

致谢 本工作为国家“863”计划重大水专项基金(批准号: 2002AA601290)和国家自然科学基金(批准号: 50178067)资助项目.

### 参 考 文 献

1 Bi S P, Yang X D, Zhang F P, et al. Analytical methodologies for

aluminum speciation in environmental and biological samples—a review. *Fresenius J Anal Chem*, 2001, 370: 984-996

2 Wang M, Muhammed M. Novel synthesis of Al<sub>13</sub>-cluster based alumina materials. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(8): 1219-1229

3 Occelli M L, Auroux A, Ray G J. Physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum NMR and microcalorimetry results. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 39: 43-56

4 Aceman S, Lahav N, Yariv S. A thermo-XRD study of Al-pillared smectites differing in source of charge, obtained in dialyzed, non-dialyzed and washed systems. *Applied Clay Sci*, 2000, 17(3): 99-126

5 Phillips B L, Lee A, Casey W H. Rates of oxygen exchange between the Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Al<sub>28</sub>(OH)<sub>56</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>26</sub><sup>18+</sup> (aq) (Al<sub>30</sub>) molecule and aqueous solution. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67(15): 2725-2733

6 Furrer G, Phillips B L, Ulrich K U, et al. The origin of aluminum flocs in polluted streams. *Science*, 2002, 297: 2245-2247

7 Phillips B L, Casey W H, Karlsson M. Bonding and reactivity at oxide mineral surfaces from model aqueous complexes. *Nature*, 2000, 404: 379-382

8 Bertsch P M, Parker D R. *The Environment Chemistry of Aluminum*. Florida: Lewis Publishers, 1995. 117-168

9 Hunter D, Ross D S. Evidence for a phytotoxic hydroxy-aluminum polymer in organic soil horizons. *Science*, 1991, 251: 1056-1058

10 Ma J F, Zhang S J, Matsumoto H, et al. Detoxifying aluminum with buckwheat. *Nature*, 1997, 390: 569-570

11 Fuente J M, Rodriguez V R. Aluminum tolerance in transgenic plants by alteration of citrate synthesis. *Science*, 1997, 276: 1566-1568

12 Bi S P, Wang C Y, Cao Q, et al. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin-Al<sub>13</sub> model. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 441-455

13 汤鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学. *环境科学学报*, 1998, 18(1): 1-10

14 Fu G, Nazar L F. Aging processes of alumina sol-gels: Characterization of new aluminum polyoxocations by <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy. *Chem Mater*, 1991, 3: 602-610

15 Fitzgerald J J, Johnson L E. Temperature effects on <sup>27</sup>Al NMR spectra of polymeric aluminum hydrolysis species. *J Magn Reson*, 1989, 84: 121-133

16 Allouche L, Gérardin C, Loiseau T, et al. Al<sub>30</sub>: a giant aluminum polycation. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(3): 511-514

17 Nazar L F, Rowsell J J. Speciation and thermal transformation in alumina sols: Structures of the polyhydroxyoxoaluminum cluster [Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>56</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>26</sub>]<sup>18+</sup> and its δ-Keggin moiety. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 3777-3778

18 高宝玉, 岳钦艳, 王占生. 聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律. <sup>27</sup>Al NMR 法研究 PASC 溶液中铝的形态分布. *环境化学*, 2000, 19(1): 8-11

19 Parker D R, Bertsch P M. Identification and quantification of the “Al<sub>13</sub>” tridecameric polycation using Ferron. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 908-914

20 Allouche L, Taulelle F. Conversion of Al<sub>13</sub> Keggin into Al<sub>30</sub>: a reaction controlled by aluminum monomers. *Inorg Chem Commun*, 2003, 6: 1167-1170

(2005-01-11 收稿, 2005-03-25 收修改稿)