

赵华章, 杨宏伟, 蒋展鹏, 等. 2006. 利用凝胶层析分离测定胶体态铝和溶解态铝的研究 [J]. 环境科学学报, 26(10): 1683 - 1687

Zhao H Z, Yang H W, Jiang Z P, et al. 2006. Study on the separation and determination of colloidal aluminum and soluble aluminum by gel chromatography [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(10): 1683 - 1687

利用凝胶层析分离测定胶体态铝和溶解态铝的研究

赵华章^{1, 2}, 杨宏伟¹, 蒋展鹏^{1, *}, 师绍琪¹

1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084

2. 北京大学环境学院环境工程系, 北京 100871

收稿日期: 2005-12-28

修回日期: 2006-07-04

录用日期: 2006-07-26

摘要: 利用凝胶层析柱分别对高浓度 ($5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 和低浓度 ($0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的聚合氯化铝溶液和氯化铝溶液进行了层析分离, 测定了洗脱流出液的电导率和 pH 值, 并采用 Al-Ferron 逐时络合比色分析了洗脱流出液中的铝形态分布. 结果表明, 高浓度和低浓度铝水样中的胶体态铝和溶解态铝浓度均可采用凝胶层析法进行分离测定. 利用凝胶层析装置对 2.5 mL 铝水样以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度进行洗脱, $40 \sim 60 \text{ mL}$ 间的洗脱流出液即为胶体态铝, 剩余部分为溶解态铝.

关键词: 凝胶层析; 胶体态铝; 溶解态铝; 分离测定

文章编号: 0253-2468(2006)10-1683-05

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

Study on the separation and determination of colloidal aluminum and soluble aluminum by gel chromatography

ZHAO Huazhang^{1, 2}, YANG Hongwei¹, JIANG Zhanpeng^{1, *}, SHI Shaoqi¹

1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

2. Department of Environmental Engineering, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871

Received 28 December 2005;

received in revised form 4 July 2006;

accepted 26 July 2006

Abstract: The polyaluminum chloride (PAC) solution and aluminum chloride solution with high ($5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) and low ($0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Al concentrations were chromatographed by gel-filtration column, respectively. The conductivity and pH value of the eluted fractions were measured and the aluminum species distribution of the eluted fractions was also analyzed by Ferron assay. The experimental results show that the separation and determination of colloidal aluminum and soluble aluminum in the water samples with high or low Al content can be achieved by gel chromatography. Under the condition that 2.5 mL of the studied sample is eluted at a rate of $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ with the gel-filtration device, the eluted fraction from 40 mL to 60 mL corresponds to the colloidal aluminum and the rest part corresponds to the soluble aluminum. The concentrations of the colloidal aluminum and the soluble aluminum can be achieved by measurement with inductively coupled plasma (ICP) spectrometer plus further conversion.

Keywords: gel chromatography; colloidal aluminum; soluble aluminum; separation and measurement

1 引言 (Introduction)

自 20 世纪 70 年代以来, 铝的毒性逐渐引起人们的关注. 铝的毒性不仅取决于其浓度, 还与其形态密切相关 (Berthon, 2002). 天然水体中的铝一般按铝在水中的分散方式或配体进行分类 (Srinivasan et al., 2002), 如悬浮态铝、胶体态铝、溶解态铝、有机态铝和无机态铝. 胶体态铝和溶解态铝的区别在

于它们在水中的粒径和溶解度不同. 通常认为铝混凝剂中的 Al_3 为溶解态铝, Al_2 和 Al_1 为胶体态铝 (栾兆坤等, 1995). 许多研究表明, 铝形态的毒性随溶解性的增大而增强 (Clarkson, 1980; Sullivan et al., 1986), 因此, 了解胶体态铝和溶解态铝在水体中的浓度和比例对于研究水体中铝对水质安全的影响具有重要意义. 与铝混凝剂相比, 天然水体和饮用水中铝的配体复杂且铝浓度较低 (我国饮用水中铝

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (No. 50238020)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50238020)

作者简介: 赵华章 (1974—), 男, 讲师 (博士), E-mail: zhaohuazhang@iee.pku.edu.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: jzp@tsinghua.edu.cn

Biography: ZHAO Huazhang (1974—), male, lecturer (Ph. D.), E-mail: zhaohuazhang@iee.pku.edu.cn; * Corresponding author, E-mail: jzp@tsinghua.edu.cn

的最高允许浓度为 $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),因此,铝形态的实际检测非常困难 (Sutheimer *et al* , 1995).用于研究铝混凝剂中铝形态的方法一般为 Al-Ferron逐时络合比色和 ^{27}Al NMR法,然而由于这 2种方法的铝检测限较高 ($>10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)已不再适用 (冯利等, 1993; 章福平等, 2000).通常采用间接手段 (如分离后测定)对这些铝形态进行检测 (Sullivan *et al* , 1986),但目前尚没有用于测定低浓度胶体态铝和溶解态铝含量的方法.

凝胶层析是以多孔性凝胶填料为固定相,按分子体积大小顺序分离样品中各个组分的液相色谱方法.样品中分子较大的组分,在凝胶颗粒中扩散的程度较小,在层析柱中经历的流程较短,因此被先洗脱出来.按照这一原理,样品中各组分会按分子体积从大到小的顺序依次从层析柱中流出,从而达到分离的目的 (Akitt *et al* , 1981; Changui *et al* , 1990; 初永宝等, 2004, 2005a, 2005b).本文采用凝胶层析方法,通过收集不同洗脱时间的组分,并结合电导率、pH值等的测定,以确定胶体态铝和溶解态铝的分离测定方法,希望为进一步研究不同铝形态对水质安全的影响奠定方法基础.

2 实验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验仪器与材料

仪器:BT01-100型恒流泵,DDS-307型电导率仪,pH计 (ORDN 710A型),RIS Intrepid 型全谱直读等离子发射光谱仪 (ICP),HACH DR/4000U型紫外-可见分光光度计,层析柱 (内径 26mm,长 250mm).

材料:聚合氯化铝 (PAC,实验室合成) (赵华章等, 2004), $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,具体指标见表 1. Sephadex G-10凝胶、Ferron试剂 (Sigma-Aldrich产品)、NaOH、盐酸、邻菲罗啉、醋酸钠、盐酸羟胺均为分析纯.

表 1 铝样品的指标

Table 1 Character of the aluminum samples

铝样品	铝浓度 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	碱化度 (B)	铝形态分布		
			Ala	Alb	Alc
PAC	5400	2.4	6.5%	82.1%	11.4%
AlCl_3	5400	0	95.2%	1.8%	3.0%

2.2 实验方法

层析柱的准备和层析操作方法:取 Sephadex G-10凝胶 50g,置于去离子水中在室温下润胀 48h,采

用真空泵脱气后进行装柱 (Changui *et al* , 1990).层析柱采用内径为 26mm的石英玻璃柱,凝胶层高度为 222mm.装柱过程一定要保持连续不断,以免凝胶分层.吸取 2~5 mL待试溶液小心均匀地滴加在柱头凝胶表面,然后打开柱下端阀门.当液面恰好渗入凝胶床时,关上出口阀.用最少量的淋洗液洗下残留在柱壁上的待试溶液,同样使淋洗液刚好渗入凝胶表面后关上出口阀.各项工作准备好后,用恒流泵以 $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 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.必要时利用电导仪或 pH计在线检测流出液的电导率或 pH值.

铝含量测定方法:所有样品中的铝浓度均采用 ICP测定.

Al-Ferron逐时络合比色法参照文献 (高宝玉等, 2000; Burrows, 1977).

3 结果 (Results)

3.1 洗脱液电导率和 pH值的变化

选用表 1中的 PAC和 AlCl_3 作为待分离样品来确定胶体态铝和溶解态铝的分离条件.在较高浓度下,PAC和 AlCl_3 中的优势铝形态分别为胶体态铝和溶解态铝.但在较低浓度下,由于稀释的作用,铝会沿着溶解态→胶体态→悬浮态的方向进一步水解,从而使 PAC和 AlCl_3 中原来的铝形态分布发生改变 (栾兆坤等, 1997).为尽量避免形态分布发生改变,淋洗液及用于稀释 PAC和 AlCl_3 的去离子水均用稀盐酸调节 pH值为 4. Sephadex G-10凝胶在同系列产品中具有最小的分离范围 (排阻相对分子量为 700,排阻分子半径为 0.7nm),因此可选用 Sephadex G-10凝胶用于铝形态层析分离 (Changui *et al* , 1990).首先将 PAC和 AlCl_3 的铝浓度稀释至 $0.27\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行实验,结果如图 1所示.

从图 1中可以看出,洗脱体积达到 40mL以后,PAC和 AlCl_3 洗脱液的电导率均逐渐升高,说明样品中的离子已被逐渐洗脱出来. PAC中存在着悬浮态铝、胶体态铝、溶解态铝、 Cl^- ,另外还有 PAC在合成过程中引入的 Na^+ .由于悬浮态铝主要是中性的氢氧化铝沉淀,它被洗脱出来不会引起电导率的升高,因此,PAC洗脱液出现的 3个电导率峰依次代表胶体态铝、溶解态铝和 Na^+ (Akitt *et al* , 1981);而 Cl^- 由于电荷平衡的原因会随胶体态铝、溶解态铝和 Na^+ 一起流出.理论上 AlCl_3 洗脱后的电导率应

出现一个峰,而在图 1 中却出现 2 个峰,分别代表胶体态铝和溶解态铝.虽然 AlCl_3 溶液的 pH 值已调至 4,在一定程度上抑制了 Al^{3+} 的水解,但由于其铝浓度较低, AlCl_3 溶液中仍有部分 Al^{3+} 水解成了胶体态.在此情况下, AlCl_3 溶液和 PAC 溶液中的铝形态分布具有相似性,不能借此确定低浓度胶体态铝和溶解态铝层析分离条件.因此,可以考虑使用较高浓度的 PAC 溶液和 AlCl_3 溶液来确定胶体态铝和溶解态铝层析分离条件,然后以低浓度的 PAC 溶液对分离条件进行验证,从而最终确定低浓度胶体态铝和溶解态铝层析分离条件.

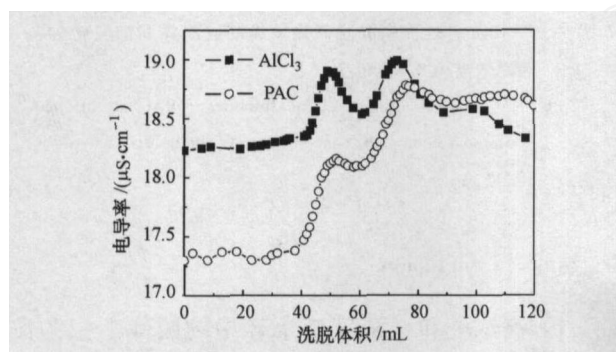


图 1 洗脱液电导率随洗脱体积的变化 (样品铝浓度为 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig 1 Conductivities of eluted fraction at different eluted volume (Al concentration of the studied samples is $0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

图 2 是铝浓度为 $5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAC 和 AlCl_3 洗脱后的电导率测定结果.可以看出,随着铝浓度提高, AlCl_3 出峰的洗脱体积由图 1 中的 40 mL 变成了 60 mL,电导率峰也由两峰变成了单峰.这说明 AlCl_3 浓度的提高抑制了铝的水解,其溶液中的铝形态主要以溶解态存在.而 PAC 的电导率峰由三峰变成两

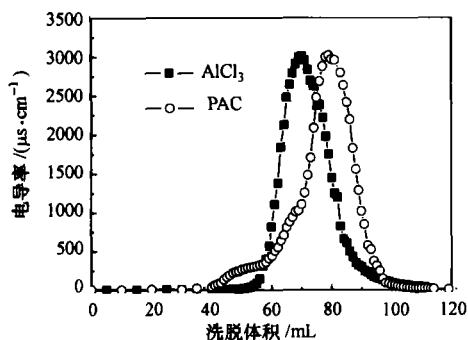


图 2 洗脱液电导率随洗脱体积的变化 (样品铝浓度为 $5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig 2 Conductivities of eluted fraction at different eluted volume (Al concentration of the studied samples is $5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

峰,第一个峰仍然在洗脱体积为 40 mL 处,为胶体态铝峰;第二个峰则代表溶解态铝和 Na^+ .从图 2 初步判断,上述操作条件下洗脱体积 40 ~ 60 mL 间的组分为胶体态铝.

图 3 是铝浓度为 $5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAC 和 AlCl_3 洗脱后的 pH 值测定结果.一般情况下胶体态铝的存在不会导致 pH 值的明显下降;而溶解态铝则不然,流出液中溶解态铝含量越高,其 pH 值愈低.图 3 中 PAC 的流出液并不是在洗脱体积为 40 mL 时出现 pH 值的下降,而是和 AlCl_3 相同,均在洗脱体积为 60 mL 时出现 pH 值的下降.同时, AlCl_3 洗脱流出液的 pH 值明显低于 PAC 洗脱流出液的 pH 值.这说明 PAC 洗脱液 40 ~ 60 mL 间的组分应为胶体态铝. pH 值的测定结果在一定程度上也证明了上述操作条件对胶体态铝和溶解态铝分离是有效的.

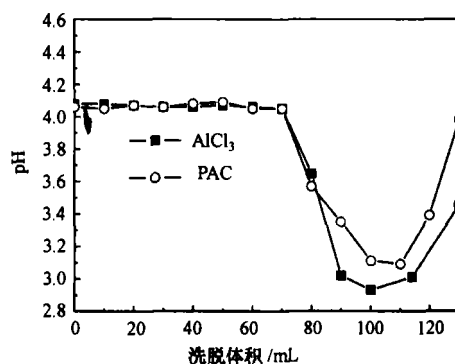


图 3 洗脱液 pH 值随洗脱体积的变化 (样品铝浓度为 $5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig 3 pH values of eluted fraction at different eluted volume (Al concentration of the studied samples is $5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

3.2 洗脱液中铝浓度和形态的分布

为进一步验证此方法的有效性,在分别对 PAC 和 AlCl_3 (铝浓度为 $5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 洗脱时,从洗脱体积为 40 mL 开始收集流出液,每 10 mL 作为一个样品,并测定其中的总铝浓度和铝形态分布 (图 4 图 5).由图 4 可见,在洗脱体积为 40 mL 时 PAC 的铝组分开始被洗脱出来,而 AlCl_3 在洗脱体积为 60 mL 时其铝组分才被洗脱出来.按照凝胶层析的原理, PAC 中被较早洗脱出的组分应该是胶体态铝.图 5 给出了 PAC 洗脱流出液 (洗脱体积为 40 ~ 90 mL) 中的铝形态分布.由图 5 可以看出,在最初洗脱出的铝组分中 Al_1 含量最高,其次是 Al_2 , Al_3 含量最低.随着洗脱的进行, Al_1 和 Al_2 含量逐渐下降, Al_3 含量逐渐上升.一般认为 Al_1 和 Al_2 为胶体态铝而 Al_3 为溶解态铝,因此推测,通过凝胶层析可有效地将较高铝浓度 ($5.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) PAC 中的胶体态铝和溶解态铝分离

开来.

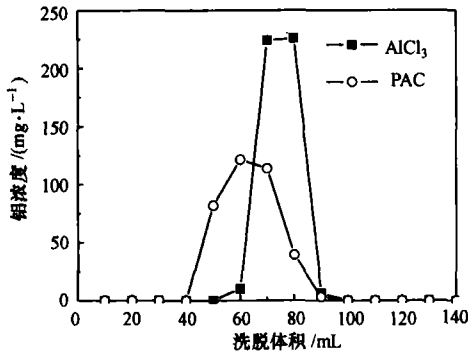


图 4 洗脱液中总铝浓度随洗脱体积的变化 (样品铝浓度为 $5.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig 4 Al concentrations of eluted fraction at different eluted volume (Al concentration of the studied samples is $5.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

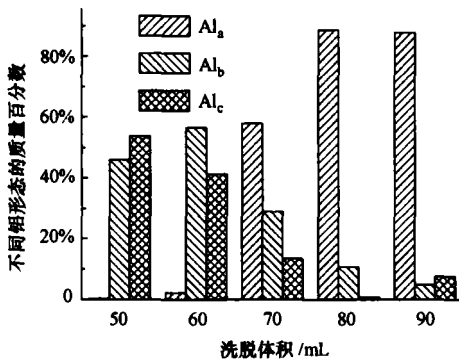


图 5 洗脱液中铝形态分布随洗脱体积的变化 (样品铝浓度为 $5.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig 5 Al species distribution of eluted fraction at different eluted volume (Al concentration of the studied sample is $5.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

应用上述操作条件对较低铝浓度 ($0.27\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 PAC 进行洗脱, 按同样操作流程收集流出液, 并测定所收集样品中的总铝浓度 (由于 Al-Ferron 逐时络合比色法的检测限太高不能进行铝形态测定), 结果如图 6 所示. 比较图 6 和图 4 可以看出, 在一定的层析条件下, 铝浓度对样品的洗脱影响不大. 较低铝浓度和较高铝浓度 PAC 的洗脱峰基本一致, 位于洗脱体积 $40\sim 100\text{ mL}$ 之间. 因此可以认为, 上述的凝胶层析方法不仅可有效用于较高浓度的胶体态和溶解态铝的分离, 同样可用于较低浓度胶体态铝和溶解态铝的分离. 对胶体态铝和溶解态铝混合液按上述条件进行洗脱, 收集 $40\sim 60\text{ mL}$ 间的洗脱流出液即为胶体态铝, 剩余部分即为溶解

态铝. 通过 ICP 测定并进一步换算可得出原溶液的胶体态铝和溶解态铝浓度.

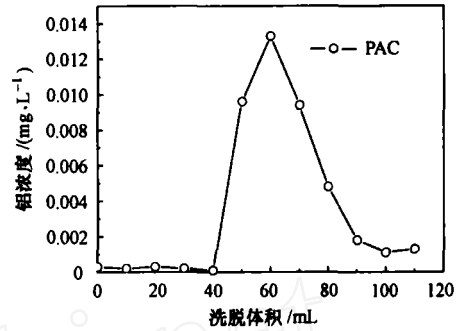


图 6 PAC 洗脱过程中洗脱液铝浓度随洗脱体积的变化 (样品铝浓度为 $0.27\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig 6 Al concentration of eluted fraction of PAC at different eluted volume (Al concentration of the studied sample is $0.27\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

4 结论 (Conclusions)

1) 高浓度和低浓度铝水样中的胶体态铝和溶解态铝含量均可采用凝胶层析法进行分离测定.

2) 采用本文中的凝胶层析装置和操作条件对铝样品进行洗脱, $40\sim 60\text{ mL}$ 间的洗脱流出液即为胶体态铝, 剩余部分为溶解态铝.

责任作者简介: 蒋展鹏 (1938—), 男, 教授, 博士生导师. 主要从事水处理理论与技术、环境工程化学与监测方面的研究. E-mail: jzp@tsinghua.edu.cn

References:

- Akitt J W, Farthing A. 1981. Aluminium-27 NMR studies of the hydrolysis aluminium (III) [J]. J Chem Soc Dalton Trans, Part 2, 7: 1606—1608
- Berthon G. 2002. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity [J]. Coordination Chemistry Reviews, 228 (2): 319—341
- Bunows M D. 1977. Aquatic aluminum chemistry, toxicology and environmental prevalence [J]. CRC Critical Reviews in Environmental Control, 7: 167—216
- Changui C, Stone W E E, Vielvoye L. 1990. Characterisation of a partially neutralized aluminium solution using gel-filtration chromatography [J]. Analyst, 115: 1177—1180
- Chu, Y B, Gao, B Y, Yue, Q Y, et al. 2004. Purification and characterization of nano Al_{13} species in polyaluminum chloride [J]. Environmental Science, 25 (5): 75—79 (in Chinese)
- Chu, Y B, Gao, B Y, Yue, Q Y, et al. 2005a. Purification of Al_{13} species in polyaluminum chloride (PAC) by column chromatography and the character of the fractions [J]. Environmental Science, 26 (3): 87—91 (in Chinese)

- Chu, Y B, Gao, B Y, Yue, Q Y, *et al* 2005b Properties of Al_3 species separated from polyaluminum chloride by column chromatography [J]. China Science (B), 35 (5): 385—389 (in Chinese)
- Clarkson D T. 1980. The effect of aluminum and some other trivalent metal cations on cell division in the root apices of *Allium cepa* [J]. Annu Rev Plant Physiol, 31: 239—298
- Feng L, Luan Z K, Tang H X. 1993. The study on speciation analysis methods for hydrolysis polymerization of aluminum [J]. Environmental Chemistry, 12 (5): 373—379 (in Chinese)
- Gao B Y, Yue Q Y, Wang Z S, *et al* 2000. Study on the species distribution and transformation of polyaluminum silicate chloride (PASC). The species distribution and transformation of pasc determined by al-feron complexation timed spectrophotometric method [J]. Environmental Chemistry, 19 (1): 1—7 (in Chinese)
- Luan Z K, Feng L, Tang H X. 1995. Studies on quantitative model for species distribution of hydroxy polyaluminum chloride [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 15 (1): 39—47 (in Chinese)
- Luan Z K, Tang H X, Yu C F. 1997. Dynamic transformation and stability of hydrolyzed alum and polyaluminum in the coagulation and flocculation processes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 17 (3): 321—327 (in Chinese)
- Srinivasan P T, Viraraghavan T. 2002. Characterisation and concentration profile of aluminium during drinking-water treatment [J]. Water SA, 28 (1): 99—106
- Sullivan T J, Seip H M. 1986. A Comparison of Frequently Used Methods for the Determination of Aqueous Aluminum [J]. Intern J Environ Anal Chem, 26: 61—75
- Sutheimer S H, Cabaniss S E. 1995. Aqueous $Al(III)$ speciation by high-performance cation-exchange chromatography with fluorescence detection of the aluminum-lumogallion complex [J]. Anal Chem, 67 (14): 2342—2349
- Zhang F P, Bi S P, Yu J, *et al* 2000. Development of electroanalytical methods for determination of aluminum and its species in environmental and biological systems [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 28 (8): 1029—1036 (in Chinese)
- Zhao H Z, Peng F X, Luan Z K. 2004. The improvement on the microinjection of base method for synthesizing polyaluminum chloride (PAC) and the discussion on the formation mechanism of Al_3 species [J]. Environmental Chemistry, 23 (2): 202—207 (in Chinese)
- 中文参考文献:**
- 初永宝, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 2004. 聚合氯化铝中纳米 Al_3 形态的分离纯化及形态表征 [J]. 环境科学, 25 (5): 75—79
- 初永宝, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 2005a. Al_3 形态的凝胶层析分离及分级分对比 [J]. 环境科学, 26 (3): 87—91
- 初永宝, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 2005b. 凝胶色谱法分离聚合氯化铝中 Al_3 形态的特性研究 [J]. 中国科学 B 辑, 35 (5): 385—389
- 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄. 1993. 铝的水解聚合形态分析方法研究 [J]. 环境化学, 12 (5): 373—379
- 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 等. 2000. 聚硅氯化铝 (PASC) 的形态分布及转化规律. Al-feron 逐时络合比色法研究 PASC 溶液中铝的形态分布及转化规律 [J]. 环境化学, 19 (1): 1—7
- 栾兆坤, 冯利, 汤鸿霄. 1995. 水解聚合铝溶液中形态分布的定量模拟研究 [J]. 环境科学学报, 15 (1): 39—47
- 栾兆坤, 汤鸿霄, 于忱非. 1997. 混凝过程中铝与聚合铝水解形态的动力学转化及其稳定性 [J]. 环境科学学报, 17 (3): 321—327
- 章福平, 毕树平, 俞炯, 等. 2000. 电分析方法测定环境和生物样品中铝含量及其形态分布研究进展 [J]. 分析化学, 28 (8): 1029—1036
- 赵华章, 彭凤仙, 栾兆坤, 等. 2004. 微量加碱法合成聚合氯化铝的改进及 Al_3 形成机理探讨 [J]. 环境化学, 23 (2): 202—207