第5卷第6期 1997年12月 环境科学进展 ADVANCES N ENV IRONM EN TAL SCIENCE

Vol. 5, No. 6 Dec., 1997

A li3形态的研究进展

冯 利 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心,北京 100085)

摘要

本文就 A li3形态的研究进展作了概述,为以后的研究提供了较为详实的材料。 关键词: A li3形态 研究进展

一、前 言

A 1 的水解聚合反应及其产物的研究已有一个世纪之久。Jander 和W inkel^[1]是最早提 出A 1 的水解聚合产物中存在聚合物类的研究者之一。研究者们推测的结构可以概括为 $[A \downarrow_{p} (OH)_{q}]^{(3p-q)^{+}}$,其中 1 $p \le 54$, $1 \le q \le 144^{[2]}$ 。到目前为止,为实验所证实的聚合形态 有: A $\downarrow_{p} (OH)_{2}^{4+}$, A $\downarrow_{p} (OH)_{5}^{5+}$, A $\downarrow_{p} (OH)_{12}^{5+}$, A $\downarrow_{p} (OH)_{12}^{5+$

尽管水解聚合形态方面的研究很多,但至今仍未有定论。众多具有争议性的结论主要 是由于研究者们所采用的实验方法及分析、测试手段有所差异。A l₁₃O₄ (OH)₂₄ (H₂O)⁷/₂ (A l₁₃) 的研究更是如此。由于A l₁₃在水处理、植物和动物的环境效应中具有特殊的意义, 因此详细了解它的各个方面是极其必要的。

下面我们将分几个方面进行详细说明。

二、实验室和工业制备A1溶液的方法

实验室和工业制备A1溶液的方法有以下几种:

(1)A1盐在水中的稀释^[3];

-7

(2) 高浓度的A1溶液的释释^[4];

(3)碱投加到A1溶中:强碱液或固体碱^[5];

(4) 氢氧化铝溶胶或无强酸时金属A1的稀释。

方法(1)、(2)是实验室或水处理中用作传统凝聚剂的方法,方法(3)是实验室制备 PAC的方法,方法(4)多用于工业制备 PAC,其条件是高温高压。

三、形态分析方法

形态分析方法分为直接分析法和间接分析法。间接分析的方法有: 电导法 (conduc-

45

tom etry), 电势法(potentiom etry), 光散射法(light scattering), 小角 X-ray 衍射法(sm all angle X-ray diffraction), 超离心法(ultracentrifugation), 离子交换法(ion exchange), 渗 析技术(dialysis technique)以及以铝和某种络合剂相互作用为基础的各种动力学方法(kinetic methods)。直接分析的方法是核磁共振法(NM R), 尤以²⁷A NM R 为主。目前较常用的方法是后两种方法, 即以动力学为基础的分光光度法(spectrophotom etric methods)和²⁷A NM R 法。因此本文就研究者们采用这两种分析方法测得的结论作一说明。

1. 分光光度法

(1)O kura 及其合作者^[6]提出用 8-quino lino late 来分析A1的形态。认为通过此法可以定量地区分单体和聚合体。

(2) Turner^[7]进一步精确了这种分析方法,把A1类分为三种形态:与 8-hydroxyquino line 瞬时反应的部分是A1单体 (mononuclear species) (A la),其中包括A1 (H₂O)³⁺,A1(OH)²⁺,A1(OH)^{1/2},及高 pH 值时,A1(OH)^{1/4},有时也可能包括二聚体 (dimer);与 8-hydroxyquino line 发生慢反应的A1类是聚合体 (polynuclear species) (A la),不反应的A1类是A la,包括一种或几种胶体状的固相。

(3) Sm ith^[8]及 Sm ith & H em^[9]采用另一种络合剂 ferron (8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid) 来标定部分被中和的A1溶液,结果同Turner 的研究结果基本一致。也 把A1类分为三类:与 ferron 瞬时反应的部分是A1单体;中等聚合度的聚合体与 ferron 反应速度较慢,具有 p seudo-first-order 反应动力学的特性;而事实上那些与 ferron 具有 几乎觉察不到的反应速度的部分被认为是非常大的聚合体或最初出现的固相。

(4) 之后, Sm ith & Hem^[9]以及 Hem & Roberson^[4]运用电子显微镜 (electron m icroscopy)进一步研究 A l_e中那些不能透过 0.1μm 滤膜的部分,认为它们是微晶 gibb site 颗粒,那些可以透过 0.1μm 滤膜的大的聚合体具有类似的分子结构。

(5)Bersillon 等^[10]在原有 ferron 法的基础上发展了一种新的 ferron 法。他们用同前 者形式上不同的方法来区分A1类: 一是采用了一种修正的 ferron 过程来估算A1单体; 二是用一种为动力学所控制的具有选择性吸附过程来估算低聚物; 三是借用发生的一种 沉淀反应过程来估算"中 '和"高 "羟基A1聚合物。但是²⁷A NMR 法直接测定的结果对这 种分析方法和结果提出了质疑。

(6)Jardine & Zelazny^[11]用同步的一级反应函数来区分单体和聚合体。他们认为只要 反应速率系数差别足够大,这种办法就可以更为准确地定量A1类。他们也认为有必要保 持一个大的 ferron/A1摩尔比(> 50)。这样反应动力学就可以以p seudo-nth-order 反应来 分析了。他们进一步的报告^[12]又指出单体和聚合体与 ferron 的反应可以以p seudo-2thorder 反应加以描述。

(7) Parker 等^[13-15]采用同上述类似的方法,得出单体A1与 ferron 反应可以更为准确地描述为p seudo-2th-order,而聚合体与 ferron 反应可以描述为p seudo-1th-order。他们所用的方法相对 Sm ith 等的方法(与 ferron 反应瞬时或 lm in 内的形态是A la,反应 120m in 之内的形态是A la,而几乎不反应的部分是A la)在反应时间上有所差异,相对较短(分别取< 3m in, 30m in 之内,几乎不反应的部分)。

但本文作者认为,如果采用不同的反应率模型,计算出的反应率有差别。而且仅以各 © 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

7

种形态与 ferron 反应率在数量级上的差别(每一级的差别有时不足 10) 来定量区分各种 形态似不严格。因此, 以反应率常数来区分它们, 仍有待进一步完善。

此外, Parker 等采用的方法同 Sm ith 等的方法本质上没有差别, 可以说是异曲同工。 因为他们所基于的原理都是一致的: ferron 缓冲液的配制都是使 ferron 试剂的溶解度最 大; ferron 缓冲液的 pH 作用范围是 5.2~5.4; ferron 缓冲液配好后静置 5~6 天后使用, 且确保在 25 天内使用; ferron 与A1充分络合。由于 ferron 缓冲液中各种试剂的配比以及 与铝的配比有差别, 因此各种形态与 ferron 的反应在时间上必有差异。但是他们均定义 最快反应的部分为A L, 中等缓慢反应的部分为A L, 几乎不反应的部分为A L。因此, 本文 作者认为, 在用分光光度法区分A L, A L 和A L 时, 有必要制作吸光值与时间的关系图, 视 吸光值随时间的变化情况, 来准确地区分这三种形态。这是一种较为可取的方法。

2. ²⁷AI NM R 法

众多研究者运用²⁷A NM R 法研究不同浓度范围的A 1 的形态分布,都发现存在一些A 1 聚合体^[2, 16-18]。通常认为在 0 0ppm 处的共振峰是A 1 (H $_{20}$)³⁺,A 1 (OH) (H $_{20}$)²⁺,A 1 (OH) ($_{2}$ (H $_{20}$)⁴⁺¹⁹; 4 5ppm 处的共振峰是A 1 (OH) ($_{2}$ (H $_{20}$)⁴⁺¹⁹; 63 0ppm (±0 5ppm) 处 代表的共振峰是A D 4A l₁₂(OH) 24 (H $_{20}$)^{7+19,20}。

所有这方面的研究主要是围绕A li₃的研究。尽管许多研究者提出了多种A li₃结构,即 有人认为它的电荷数是从+3 + $7^{[17]}$,但认为A li₃的电荷数是+7的居多。有研究表明 A li₃是部分被中和的A l 溶液中的优势形态,甚至在相对较低的浓度下也存在(当总A l 浓 度为 10^{-5} m o l/L 时)^[21]。

其他研究者把²⁷A №M R 法与其它分析方法结合起来分析A h₃,如与¹⁷ONM R 法和 ⁷¹Ga NM R 的结合,研究结果进一步支持了 63 0ppm (±0 5ppm)是指A h₃类^[22,23]。

许多研究者讨论了水解铝溶液中那些为NMR法测不出来的A1部分,认为它们是大的聚合物、胶体状和/或已沉淀的A1^[2,18,24,25]。

众多研究结果支持了²⁷A NM R 法中观察到的 63 0ppm (±0 5ppm)峰是A l₁₃核心结构—四面体A $D_{4/4}^+$ 表现出来的峰, 而该核心为 12 个八面体的A $D_{1/4}$ (OH) $_{4/2}$ (H₂O)^{0 5+} 所包围。该结果被称为 Keggin 结构, 可用图 1 表示^[26]。该结构也为 X-衍射法所证 实^[27-29]。

A kitt 等^[24,30]在较高温度下制备的铝溶液(A lr> 0 lm o1 dm⁻³)中发现了"A l₁₃类"聚 合物,即A lP₁(64 5ppm),A lP₂(70ppm),A lP₃(76ppm),认为它们很可能是A l₁₃单元不同 形式的组合产物。因为测量表明,四面体A 1 共振峰在实验过程中基本上是常数,推测认 为在这样的制备条件下由A l₁₃ A lP₁ A lP₂ A lP₃ A lP₁ 可能是A l₁₃失去 1 个A 1 即A l₁₂ O ₃₉,A lP₂ 是两个A lP₁ 即A l₂O ₇₂,A lP₃ 是三个A lP₁ 单元。

总之,²⁷A NM R 法都证明了A lı₃的存在。

3. 分光光度法与²⁷A 1NM R 法的结合使用

有些研究者把分光光度法与²⁷A NM R 法结合起来,对比研究它们的研究结果,认为 A h (分光光度法) = A h₃ (²⁷A NM R 法)^[31-35]。

Parker & Bertsch^[35]计算出来的反应率 k_b 与 ferron 浓度存在对数关系。因此, 他们提出, 如果合理地计算 k_b 值, k_b 就比以前所认为的更为恒定, 而且可测。并且, 以动力学为基



图 1 Al3 核心结构—四面体 A D 4/4

三、A li3的形成机制

众多研究者对Alig进行了详细的研究.

础的 ferron 方法就可以准确地用 A l_e 值来标 识和定量 A l₁₃,包括低浓度(总铝)时 A l₁₃的 量(因为当总铝浓度很低时,²⁷A l NM R 法不 容易分析到 A l₁₃),这样就相对较为方便而价 廉。

47

另一些研究者^[19,36]也把²⁷A1NMR法与 分光光度法及电势法结合起来使用,分析认 为Alb和All3之间还是存在一定差异的。

但是本文作者提出质疑: 既然 ferron 法 的精确使用到目前为止仍有争论, 那么把 A la 和A la等同起来也应有所怀疑。如果发现 采用不同的 ferron 缓冲液配比方式测得A la 和A la一致的话,反过来也应该能够说明即 便 ferron 缓冲液配比方式有所差异,但其反 应的机理应一致,测量的结果也应一致。

那么它到底是如何形成的?什么因素促使了它的形成(相对更为稳定的氢氧化物固相来 说)?又是在什么条件下可以产生最大量的Alis呢?

到目前为止,研究者们就Ali3的形成提出了两种模型:

1.A lis的形成是一个酸的含A l 溶液与碱之间形成的界面不平衡的结果

有的研究者认为Alia是一种合成过程的人为制品,它要求在碱加入点处,正在溶解的 固相或正在发生氧化作用的金属Al固液界面上具有非均匀pH条件^[37,38]。他们进一步认 为Al(OH)4 是形成Alia的初级粒子(precursor),也就是说某些Al必须在四面体的配位 中预先存在。当Al(OH)4 同 12 个八面体配位的Al离子相互作用时,Alia快速而不可逆 转地形成了。这种观点也为Bottero^[19]、Bertsch^[32,38,40]等所认可。他们认为Alia并不是在 形成任何其它中间聚合体之后才形成的,象Baes &Mesmer 所认为的那样^[39]。Akitt & Farthing 在此基础上提出了另一种观点^[37],认为Alia虽然同样是以Al(OH)4 为中心,但 围绕它的却是六个二聚体核子作用(nucleate)的结果,该观点从OO 距离来说似乎较为 合理,但至今仍未为严格的实验或理论证实。

2.A lis的形成是以热力学为基础的, 当达到按A l 浓度和 pH 所划分的临界过饱和度时, 就会产生A lis

有些研究者把Alia的形成看作是一种络合物的形成反应,用一个估算的与之相对应 的稳定常数来说明Alia形成的临界条件^[39,41,42]。他们认为gibbsite 沉淀最初为动力学所 控制,但Alia有一个更为低的活化能,促使Alia快速形成。他们提出了一个离子活度商的 概念(AQ),即 $AQ = (H^+)^3 / (A l^{3+})$

由此推测出,在无附加酸或碱的条件下,不会出现聚合体,也不会出现固相。他们计算 了不同 pH (3 6~ 6 3)不同 A $\ln(3 \times 10^{-7} ~ 3 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3})$ 时的情况,研究表明当溶液 达到一个过饱和浓度时,会出现任何聚合体的络合物。Hem & Roberson^[43]提出,当 $\log(AQ)$ 低于- 10 0时,可以形成 A \ln_8

本文作者认为后一种模型似有不完全之处。因为它不能说明Alis的形成也受制备条件等因素的影响(这将在下面详细说明),只能说明受总铝浓度及碱化度的影响。况且,第 二种模型也是建立在加酸或碱的基础上的,即形成界面不平衡。因此,第一种模型较为全面而准确。

遗憾的是,到目前为止,还不能肯定地说明A1(OH)4 是形成All3的先决条件。

四、与Alia的形成及其含量相关的因素

有研究表明A l₁₃ (= A l₂)及A l₂ 的含量随碱化度的增加而增加, 而A l₂ 含量呈线性减 少, 甚至当A l₇ = 0 01~0 lm ol dm⁻³, 且高碱化度时, A l₁₃含量可达70%~ 95%^[8,12,32,38,40]。有些研究者在此基础上进一步严格了这种说法:在一给定的系列溶液中, 随碱化度的增加A l₁₃线性增加, 直到高碱化度时A l₁₃开始减少^[19,32,38]。

有一种观点认为Ala含量与众多因素有关: 总铝浓度, 加碱方式, 加碱速率, 合成过程 中的混合条件, 搅拌速率, 甚至反应器的形状^[40]。

而 Parker & Bertsch^[35]认为羟铝比是控制 A li3含量的最主要因素,他们总结了一个 计算式: A li3=(羟铝比/2 46)×100,即 A li3与羟铝比有着简单的线性函数关系;而 A la= A lr-A li3optimalo 为此他们提供了两种解释:当 A lr 低时,稀溶液不利于低聚物的形成,使 A la 先于A li3形成,即使A li3形成,也会慢慢地转化成A la 的;稀溶液中,当 pH 控制水解平 衡时, pH 的增加会使A li3所带的7个正电荷减少,使得A li3向A la 转化。

A kitt 研究了水解过程中加热有助于使浑浊溶液澄清,有助于A li3的形成,但只有在 冷却状态下才能保持稳定^[44]。

许多研究者认为缓慢" neutralization "有利于A li3的形成而快速" neutralization "则更 趋向于A la 生成^[25,38]。但 Parker & Bertsch 却有报告指出, 20m l/h 加碱速率产生的A li3却 比 2 或 0 2m l/h 加碱速率产生的A li3要高^[16]。

本文作者认为在这种情况下,加碱速率并不是唯一的内在控制因素,因为所投加的碱浓度也是一个不可忽视的因素,而对于一个给定的碱化度来说,所要求的加碱量就有所不同;此外,越来越慢的加碱速率,对生成的Ala来说更类似于一个静置热化处理(aging treatment),这样随时间的增加,Ala就会向Al。方向转化。因此,就存在这样的争议:是以加碱速率还是以达到预定碱化度的总时间为最终控制因素呢?

Bertsch & Parker 在"THE ENV RONM ENTAL CHEM ISTRY OF ALUM NUM" 一书(1996 by CRC Press, Inc)中根据各种文献总结了铝溶液水解聚合反应的途径。图 中A 是指A lis的外环境(outer-sphere)的聚集体。

途经 I 是指当溶液稀释或加碱速率过快,容易出现过饱和现象,这样基本上不会生成 © 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

7

或只生成极少量的 A lia, 而且这种情况下成核过程也很快, 熟化几天或几周就会出现 "gibbsite "晶体。

途径 II 和途径III都包括了A lis的形成。途径 II 中的A lis是水解过程中形成的, 或以溶 解态形式出现。途径III指A lis通过离子的架桥作用, 以聚集体的形式出现, 如果投碱或酸 速率较快, 这种聚集体会很快出现, 并成为优势形态; A l¹³的聚集与熟化 行为可能与特殊 的实验条件有关。

如果在水解过程中主要生成A li3而[A li3]n不出现的话,那么A li3单元就有可能分解 成八面体的单核类(IIa);或极缓慢地转化为聚集体(IIb),此时A li3类就长期(几个月甚 至几年)保持间稳状态(m etastability)。

如果[A lia] 症最初水解过程中出现的话,A lia就会在这样的核上沉积,在几周或几月 内很快消失;由[A lia] 转化为几乎无序(主要取决于加碱或制备条件,离子特点和浓度) 的固相。



图 2 铝溶液水解聚合反应的途径

四、A li3的环境效应

80 年代后期, 人们就提出是A li3引起聚合类铝毒性的特殊原因, 甚至A li3对小麦根部 毒性(rhizotoxic)比A l³⁺大 5~ 10 倍^[15]。Parker & Bertsch^[16]也发现A li3对鱼类(鱼鳃)有 毒性。

总之, 尽管到目前为止, 对A ha的研究已经很多, 但仍需进一步深入了解, 为水处理和 植物, 生物等的研究提供更为详实的材料。

参考文献

[1]Jander, G. and Winkel, A., Z A norg. Chem., 200, 257(1931)

[2]A kitt, J. W. and Elders, J. M., J. Chem. Soc Dalton Trans , 347, 1988

[3]Frink, C. R. and Peech M., Inorg. Chem., 2, 473(1963)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [4]Hem, J. D. and Roberson, C. E., U. S. Geol surv. Water Supply Paper, 1827- A, 1967
- [5]Bertsch, P. M., G. Sposito (Eds.) CRC Press, pp87-115, 1989
- [6]Okura, T., Goto, K. and Votuyanagi, T., Anal Chem., 34, 581 (1962)
- [7]Turner, R. C. and Ross, G. J., Can J. Chem. , 48, 723(1970)
- [8]Sm ith, R. W., A dv. Chem. Ser., 106, 250(1971)
- [9]Sm ith, R. W., Hem, J. D., U. S. Geol Surv. W ater Supply Paper, 1827- D, 1972
- [10]Bersillon, J. L., Hsu, P. H., Fiessinger, F., Soil Sci Soc Am. J., 44, 630(1980)
- [11]Jardine P. M. , Zelazny, L. W. , Soil Sci Soc Am. J. , 51, 895(1986)
- [12]Jardine P. M., Zelazny, L. W., Soil Sci Soc Am. J., 51, 889(1987)
- [13]Parker, D. R., Zelazny, L. W., Kinraide, T. B., Soil Sci Soc Am. J., 52, 67(1988)
- [14]Parker, D. R., Kinraide, T. B., Zelazny, L. W., Soil Sci Soc Am. J., 52, 438(1988)
- [15]Parker, D. R., Kinraide, T. B., Zelazny, L. W., Soil Sci Soc Am. J., 55, 789(1989)
- [16]Parker, D. R., Bertsch, P. M., Environ Sci Technol, 20, 914(1992)
- [17]Bottero, J. Y., Cases, J. M., Fiessinger, F., Poirier, J. D., J. Phys Chem., 84, 2933 (1980)
- [18]Bertsch, P. M., Barnhisel, R. I, Thomas, G. W., Layton, W. J., Smith, S. L., Anal, Chem., 58, 2583 (1986)
- [19]Bottero, J. Y., J. Phys Chem., 84, 2933(1980)
- [20]A kitt, J. W., J. Chem. Soc Dalton Trans , 604, 1972
- [21]Parker, D. R., Bertsch, P. M., Environ Sci Technol, 26, 921 (1992)
- [22] Thompson, A. R., Kunwar, A. C., Gutowsky, H. S., Oldfeld, E., J. Chem. Soc Dalton Trans , 2317, 1987
- [23]Bradley, S.M., Kydd, R.A., Yam dagni, R., J. Chem. Soc Dalton Trans , 2653(1990)
- [24]A kitt, J. W., Prog NMR Spectrosc, 21, 1(1989)
- [25]Bertsch, P. N., Thomas, G. W., Barnhisel, R. L., Soil Sci Soc Am. J., 50, 825(1986)
- [26]Furrer, G., Ludwig, C., Schindler, P. W., J. Colliod Interf. Sci, 149, 1(1992)
- [27]Johansson, G, Acta Chem. Scand, 14, 771(1960)
- [28]Johansson, G , Acta Chem. Scand, 16, 403(1962)
- [29]Johansson, G., Ark. Kemi, 20, 321(1963)
- [30]Akitt J.W., Farthing, A., J. Chem. Soc Dalton Trans, 1626, 1981
- [31]Turner, R. C., Can J. Chem., 54, 1910(1976)
- [32]Bertsch, P. M., Layton, W. J., Barnhisel, R. I, Soil Sci Soc Am. J., 50, 1449(1986)
- [33]T sai, P. P., H su, P. H., Soil Sci Soc Am. J., 48, 59(1984)
- [34]T sai, P. P., H su, P. H., Soil Sci Soc Am. J., 49, 1060(1985)
- [35]Parker, D. R., Bertsch, P. M., Environ Sci Technol, 26, 908(1992)
- [36]Biffle, J., Parthasarathy, N., Haerdi, W., Water Res, 19, 7(1985)
- [37]Akitt, J. W., Farthing A., J. Chem. Soc Dalton Trans , 1617, 1981
- [38]Bertsch, P. M., Soil Sci Soc Am. J., 50, 825(1986)
- [39]Baes, C. F., Mesmer, R. E., John Wiley & Sons New York, 1976
- [40]Bertsch, P. M., Soil Sci Soc Am. J., 51, 825(1987)
- [41]Brown, P. L., Sylva, R. N., Batley, G. E., Ellis, J., J. Chem. Soc Dalton Trans , 1967, 1985
- [42]Bottero, J. Y., Tchoubar, D., Cases, J. M., Fiessinger, F., J. Phys Chem., 86, 3667 (1982)
- [43]Hem, J. D., Roberson, C. E., In chemical modeling of aqueous systems, Vol z, Melchior, D. C., Bassett, R. L.,
- Eds ,ACS symp. Ser 416 American Chemical Society,Washington,D. C.,Vol. 2,Melchior,D. C. ,Chap. 3, 1990 [44]Akitt,J.W., Prog NMR Spectrosc , 21, 1(1989)

THE RESEARCH PROGRESS OF A l13 SPECIES

Feng L i Tang Hongxiao

(The research center of Eco-Envir., A cademy China, Beijing 100085)

ABSTRACT

This paper mainly introduced various research results of A l_{13} , it provides the detail materials for forward research.

Keywords: A l13 species; research progress