# 天然水体中铝形态分析方法研究进展

# 王文东<sup>1</sup>,杨宏伟<sup>2</sup>,蒋 晶<sup>3</sup>,王晓昌<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西西安 710055;2. 清华大学环境科学与工程系,北京 100084;3. 北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083)

摘 要 综述了近年来国内外铝形态分析方法的研究现状。对天然水体中常见的铝形态分析方法按组形态和单形态进行了归 类整理,并对各种铝形态分析方法的优缺点及使用条件进行了对比分析。 关键词 铝形态 天然水 分析方法

中图分类号:X502 文献标识码:A 文章编号:1009-0177(2009)06-0008-06

### Study Progress on Analysis Method of Aluminum Species in Natural Water

#### WANG Wen-dong<sup>1</sup>, YANG Hong-wei<sup>2</sup>, JIANG Jing<sup>3</sup>, WANG Xiao-chang<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. Department of Civil and Environmental Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract** The current research status of analysis methods of aluminum species at home and abroad were reviewed in this paper. After induction and arrangement, these analysis methods were divided into two types:fractionation techniques and individualspecies techniques. The advantages, disadvantages and application conditions of each method were compared here.

Key words aluminum species natural water analysis method

随着全球区域性酸化现象的日趋严重,使得更 多的铝由土壤进入天然水中。铝在天然水体中的形 态十分复杂<sup>[1-3]</sup>,主要有:自由铝(Al<sup>3+</sup>)、单核羟基铝 (Al(OH)<sup>2+</sup>、Al(OH)<sup>2+</sup>、Al(OH)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>)、单核氟化铝  $(AlF^{2+},AlF_{2}^{+},AlF_{3})$ 、单核硫酸铝 $(Al-SO_{4}^{+})$ 以及与有 机配体形成的络合铝(Al-Org)和聚合铝 $(Al-Poly)_{o}$ 研究结果表明、铝的生态效应与其存在形态密切相 关。在酸性环境中,单核羟基铝被认为是造成鱼类 及其它水生生物死亡的主要致毒形态<sup>[4]</sup>,而有机结 合铝则基本不具有生物毒性[5-6]。同时,铝对植物根 系生长速率的影响主要与溶液中的自由态铝离子 含量相关[7-10]。因此,在天然水铝毒性的研究过程 中,形态分析对铝的生物可给性和迁移转化有着重 要的意义。然而对天然水中的铝形态分布情况进行 准确有效的分析却存在一定困难,原因主要有以下 几个方面:(1)天然水成分复杂,能够与铝发生反应

[收稿日期] 2009-05-26 [基金项目] 本研究受国家自然科学基金重点项目(50238020),教育部

[作者简介] 主义乐(1980-),另,讲师,主要研究方问:四北城镇水资源 再生利用与水质安全保障,E-mail: wwd@xauat.edu.cn。 的物种也复杂多变;(1) 天然水中的溶解性铝含量 相对较低,采用一般方法难以进行准确测定;(3)共 存离子或物质对分析的干扰作用;(4) 铝形态之间 以及铝形态与各水质条件之间存在动态平衡。当其 中的一个因素被打破时,往往伴随着铝形态的变 化,将给铝形态的分离分析造成不利影响。因而,建 立快速高效的铝形态分析方法一直是国内外研究 的热点。

根据国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC) 和 Analyst 对元素形态概念的最新定义:过去 20 年 来,对元素的形态分析都是依据操作手段来进行的 "组形态"分析<sup>[11]</sup>。而铝形态研究的复杂性导致目前 大部分的研究都是在寻找更广泛意义上的组形态分 析技术。这些技术按照反应原理大体上可以分为两 类:(1)基于鳌合分析试剂与各种铝形态的反应动力 学的差异进行分离分析;(2)根据不同铝形态的大 小或电荷差异进行物理或化学的分离后再进行形 态分析。近几年来,随着分析技术的发展,对铝的形 态分析技术已逐渐由"组形态"分析向"单形态"分 析转化。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

<sup>&</sup>quot;长江学者与创新团队发展计划"创新团队(IRT0853)及 美铝基金资助项目支持。 [作者简介] 王文东(1980-),男,讲师,主要研究方向:西北城镇水资源

# 1 组形态分析法

## 1.1 光度分析法

根据 Al<sup>3+</sup>及其不稳定配合物与光谱试剂反应动 力学的差异来实现铝的形态分析<sup>[12-13]</sup>。Ferron 逐时络 合比色法、铬天青 S(CAS)分光光度法、邻苯二酚紫 分光光度法、8-羟基喹啉-5-磺酸分光光度法和水杨 基荧光酮氯代十六烷基吡啶分光光度法是光谱分析 中常用的几种方法。

Ferron 逐时络合比色法目前主要应用于含铝混 凝剂中铝形态分布的研究。单核铝在 pH=5.0 的条 件下与 Ferron 试剂通过配合作用形成 1:3 的配合 物,其在 366 nm 处有最大吸收,由此可以测定溶液 中单核铝的浓度。而聚合铝与 Ferron 的配合反应主 要为 Ferron 的官能团与聚合铝中的羟基基团竞争 铝离子的解离-络合反应,其逐时进展情况反映了聚 合铝的分布情况。通过测定 0~120 min 内 Al-ferron 配 合物吸光度值的变化,可将溶液中的铝分为三类[14-15]. 0~1 min 内反应部分为单核形态(Al,):1~120 min 内 反应缓慢的部分为聚合铝形态(Al,);反应十分缓慢 或基本不反应的部分为大分子溶胶聚合物或无定型 沉淀(Al.)。依据总铝浓度,可分别求得各类形态铝 的含量及其比例。Ferron 逐时络合比色法是一种不 用分离,不破坏溶液的平衡的区分铝形态的方法,但 干扰严重,灵敏度也不高。因此,采用该法进行低浓 度条件下的铝形态分析存在一定困难。

邻苯二酚紫分光光度法是另外一种广泛应用于 铝形态测定的分析方法。该法的优点是邻苯二酚紫 的水溶性好,可以在水相中直接显色测定,而且最大 吸收波长在 580 nm 处,减少了腐植酸等有机分子 的干扰,但当硅的含量较高时将存在明显干扰。采用 分光光度法进行铝形态分析的主要问题是的检测限 较高,难以进行低浓度条件下铝形态的分析测定。为 了提高灵敏度,庄玉贵等<sup>[10]</sup>采用铬天青配以十六烷 基三甲基溴化铵和 TritonX-100 与 A1<sup>3+</sup>形成蓝色稳 定多元胶束配合物,使分光光度测定的灵敏度得到 较大提高。此外,龚仁敏等<sup>[17]</sup>研究发现,在 pH=3.6 的 乙酸-乙酸钠缓冲液介质中,痕量的 Al<sup>3+</sup>对过氧化氢 氧化中性红(NR)的褪色反应有较强的催化作用,并 提出了一种新的测定痕量铝的催化动力学光度法, 方法可用于自来水样品中痕量铝的测定。

与普通分光光度法相比,荧光分光光度法的灵 敏度更高,并且对水样中铝形态的干扰小,在铝形态 的测定中已经得到了广泛的使用<sup>18-20]</sup>.8-羟基喹啉分

光光度法[21]主要利用 8-羟基喹啉与无机单核铝间 的快速反应形成含铝配合物,然后用有机试剂将该 络合物萃取到有机相中,再采用光度法测定有机相 中的铝。该法可用于快速反应铝的测定,包括 Al<sup>3+</sup>,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ 和  $Al(SO_4)^+$ 和部分弱的铝有机络 合物[22]。该方法的重现性比较好,对铝的检测限为 5 μg/L。唐辉等<sup>[23]</sup>将 Al<sup>3+</sup>与 8-羟基喹啉(8-HO)反应 生成疏水性络合物,且被乳化剂(OP) 增溶并析相富 集于该表面活性剂中,加入水杨基荧光酮(SAF)使 其转变成了增敏多元有色配合物,排除有了机物对 分析过程的干扰。8-羟基喹啉-5-磺酸荧光法则无需 采用有机相萃取便可直接进行测定。控制溶液 pH= 5.反应时间在 15 s 以内,采用流动注射法可将铝的 检测限降至 0.9 μg/L<sup>[24]</sup>。同时,李连元等<sup>[25]</sup>以醋酸盐 (pH=4.6~4.9)作为缓冲液,采用 5-氯-2,2,4-三羟基 偶氮苯-3-磺酸溶液中的铝进行反应,在隐蔽剂抗坏 血酸存在下生成荧光物质,测定铝的浓度。线性范围 为 0.01~1.00 mg/L, 回收率为 92.5 %~99.9 %, 最低 检测浓度为 0.01 mg/L,适用于生活饮用水中铝浓度 的分析。

此外,练鸿振等<sup>[20]</sup>基于衍生试剂与天然水中原 生有机质之间对铝的竞争配位,建立了用荧光分光 光度法区分天然水中铝形态的方法。以铬蓝黑 R 和 桑色素为分析试剂测定无机单核铝,而以 8-羟基喹 啉为分析试剂测定总单核铝。荧光分光光度法能够 在天然水自身 pH 条件下直接分析铝形态,几乎不 会对原始样品造成扰动,而且灵敏度高、操作简单, 是一种适合于分析天然水铝形态的方法。

1.2 色谱分离分析法

色谱分离分析方法主要是将各种色谱分离技术 与高灵敏度铝浓度测定手段相结合而建立的铝形态 分析方法<sup>[26]</sup>。铝形态分析中常用的色谱分离方法包 括:离子交换树脂、高效液相色谱、蛋白质凝胶色谱、 尺寸排阻色谱、修饰树脂、毛细管电泳色谱等。为了 使方法具有较低的检测限,常采用电感耦合等离子 体发射光谱法、质谱法或石墨炉原子吸收法进行各 种铝形态浓度的分析(表 1)。

在各种色谱分离方法中离子交换树脂应用最 多,也最早应用于环境分析和水中铝形态的研究。 Driscoll 在 1984 年建立的 8-羟基喹啉萃取-阳离子 交换法<sup>[27]</sup>是经典的铝形态分析的方法。该法将样品 通过阳离子交换柱,有机单核铝不被吸附而存于流 出液中,与 8-羟基喹啉形成络合物并用甲基异丁酮 萃取后用原子吸收分光光度法测定铝的含量。对不 经交换柱的水样用同样的方法萃取并测定水样中单 核铝的含量,无机单核铝可由差减法求得。其优点是 由于水样中铝含量甚微,分离柱可以多次测定水样 而不需再生;缺点是采用该法无法直接得到溶液中 的主要致毒铝形态—无机单核铝的含量,不可避免 会带来一定的误差,并且操作繁琐。

为提高方法的灵敏度,研究过程中对离子交换 树脂法在以下几个方面均有深入研究。在吸附剂 方面、人们分别对强酸性阳离子交换树脂、弱酸性 阳离子交换树脂、阴离子交换树脂对铝形态的区 分进行了研究。在技术方面,分别采用了常规柱、 微色谱柱和组合柱技术。此外, Takeuchi 等<sup>[28]</sup>采用柱 前 8-HQ 衍生、荧光检测法测定了河水、雨水和自 来水中的铝,检测限为 0.32 ng/L。Yang 等<sup>[29]</sup>将铝与 8-HQ 反应生成 Al(8-HQ)3 螯合物,用氯仿萃取,在 C<sub>8</sub>固定相上分离,测定了饮用水中铝的质量浓度为 20~700 µg/L。Sato 等<sup>[30]</sup>建立了用 8-HQ 作为铝的衍 生试剂、动力学差示模式的高效液相色谱的的分离 分析方法,用于饮用水中铝的测定,最小检测质量浓 度为1μg/L。该方法的最大特点是样品中除铝以外 的其他金属离子均没有响应、具有独特的选择性。 Lian 等<sup>国</sup>对高效液相色谱法的柱前 8-羟基喹啉衍生 及紫外检测法等进行了全面的优化,将其检测灵敏 度提高至 0.1 ng。

流动注射法具有重现性好及能准确控制反应时 间的优点,还可以和多种检测仪器联用<sup>[32-33]</sup>。因此, 用于铝的"组形态"分析已经引起人们的高度关注。 缺点是易受其它离子干扰。根据铝与螯合剂反应特 点,可将流动注射分析铝形态归为两大类:动力学法 和热力学法。前者利用螯合剂与毒性活性铝的反应 速度比其它形态的铝要快,通过控制反应时间来进 行铝形态分析。后者则依据不同配体对铝的结合能 力不同,通过铝在各配体之间竞争配位而进行的形 态分析。Fairman<sup>[34]</sup>将流动注射法应用于测定水样中 的致毒铝形态,该方法的检测限为 2  $\mu$ g/L。Sollars 等<sup>[35]</sup>在 FIA 管路中安置了一只体积 22  $\mu$ L 的 8-HQ 衍生的小柱反应器,预富集 650  $\mu$ L 样品,反应时间 只有 1.3 s。然后,采用铬天青 S(CAS)分光光度法 检测。

另外,可以同时将几种色谱方法联用对铝进行 检测。Milacic<sup>[36]</sup>小组提出一种结合阳离子交换、微柱 螯合离子交换色谱和和 8-HQ 衍生-分光光度法检 测铝的分析方案,用于测定土壤溶液和渗滤水溶液

#### 1.3 电化学分析法

电化学方法设备简单、步骤简便、灵敏度高、尤 其是无需分离、可直接测定天然水中的致毒铝形 态[37]。择配位能力强的配体,可用于分析总可溶形态 铝,配位能力中等的配体可用于测定有毒形态铝。可 以用同一配体控制不同 pH 值范围测定不同形态 铝。已经报道的试剂有酸性媒染紫、邻苯二酚紫、氯 磺酚S、茜素红S及钙镁试剂等。采用上述试剂和示 波计时电位法、吸附溶出伏安法和吸附计时电位法 成功地测定了天然水样中铝的形态。但电化学法也 存在以下方面的缺点。加热或通氧等操作会破坏水 样中各种铝形态之间的原始平衡。有机干扰严重时 会影响测定结果的准确性等。Tan 等<sup>[38]</sup>采用铬蓝黑 R-示波计时电位法实现了天然水中不同铝形态的 快速测定。该法的检测限为  $6 \times 10^{-7}$  mol/L. 相对标准 偏差为 4.8 % (n=10)。干宁等<sup>[39]</sup>采用钙镁试剂-示 波计时电位法、分别在中性和碱性条件下直接检 测天然水中的无机单核铝和总单核铝浓度、实现 水中五种铝形态的电化学测定。干宁等啊还用邻苯 二酚紫—示波计时电位法分别在酸性和碱性条件 下直接检测天然水中的无机单核铝和总单核铝浓 度,并用该法测定了水中的总铝,有机单核铝核和 酸溶性铝,从而实现了天然水中铝形态的电化学 测定。

离子选择型电极电位分析是另一种常见的是电 化学法。根据 F-能与 Al<sup>3+</sup>发生络合反应的特点,采用 F/ISE 进行直接电位滴定和动力学电位滴定[41-42]。氟 电极法具有操作简便、价廉等优点。但由于各级氟铝 配合物间的稳定常数差距不大、滴定过程中没有明 显的突跃,难以对反应终点进行准确判断。为产生明 显突跃,常用水和乙醇的混合液作替代溶剂。根据 F<sup>-</sup>/Al<sup>3+</sup>摩尔比法或平衡常数法来计算 Al<sup>3+</sup>浓度,检测 限为 10<sup>-5</sup>mol/L<sup>[43]</sup>。采用该方法测到的单核态铝与 8-羟基喹啉法、阳离子交换法相比将更加可靠。但是 F/ISE 法仅适用于较窄的溶液 pH 范围, 检测限高, 且易受到 Fe<sup>3+</sup>的干扰。陈玉宏等<sup>[44]</sup>采用铜离子选择 电极法间接测定天然水中的铝含量。在严格的 pH 条件下, 向体系中加入过量的 EDTA, 将铝全部络 合。然后用标准铜溶液除去与铝络合剩余的 EDTA、 继而加入 NaF。释放出与铝定量络合的 EDTA,再用 铜标准溶液滴至电位仪上出现明显的滴定突跃而达 到滴定终点。该方法的缺点是不能得出致毒铝形态 的含量,方法比较繁琐。

中的铝形态。 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House, All Agins reserved. http://www.cnki.ret

- 10 -

#### 表 1 常见"组形态"铝浓度分析方法

Tab.1 General group aluminum species analysis methods

形态分离方法	浓度测定方法	备注
膜过滤	铬天青 S 分光光度法	检测限 0.008 mg/L,回收率 94%-106%,相对标准偏差 小于 5% <sup>[45]</sup>
离子交换色谱	水杨基荧光酮氯代十六烷基吡啶分光光度法	检测限 0.02 mg/L,回收率 94%~102%,相对标准偏差 3.4%~13% <sup>[45]</sup>
高效液相色谱	8-羟基喹啉荧光分光光度法	检测限 0.015 mg/L,线性范围 0.03-0.3 mg/L,相对标准 偏差 0.68% <sup>[20]</sup>
凝胶色谱	8-羟基喹啉-5-磺酸分光光度法	检测限 0.001 mg/L,回收率 92.5%~101%
尺寸排阻色谱	无火焰原子吸收法	检测限 0.01 mg/L,干扰少[45]
	石墨炉原子吸收法	
毛细管电泳	电感耦合等离子体发射光谱法	检测限 0.01 mg/L <sup>[45]</sup>
	电感耦合等离子体质谱法	检测限 1.0 ng/L <sup>[45]</sup>
Ferron逐时络合比色法		检测限 0.05 mg/L,线性范围 0.1~1.5 mg/L
邻苯二酚紫-示波计时电位法		检测限 0.003 mg/L,相对标准偏差 6.5% <sup>[40]</sup>
钙镁试剂-示波计时电位法		检测限 0.015 mg/L,回收率 95%~107% <sup>[39]</sup>
吸附溶出伏安法		
吸附计时电位法		
离子选择性电极电位分析法		检测限 0.27 mg/L <sup>[43]</sup>

# 2 单形态分析

#### 2.1 模型计算

模型计算是研究比较简单环境中铝形态的有力 工具。它是通过对平衡体系中的铝及一些重要组分 的测定和一些热力学数据、通过模型进行计算机模 拟,求得个体铝形态的理论值和铝形态的分布。常 见的铝形态计算分析软件有GEOCHEM、BEST、 MINEO 和 PSEOUAD 等<sup>[46]</sup>。但是,这些软件都只能在 一定的条件和范围内提供有用的数据和模式。在实 际应用中还存在一些问题:(1)BEST 等所得的热力 学平衡常数是通过电位滴定平衡得到的、没有考虑 到实际体系动态变化过程以及离子强度温度变化的 差异:(2)在许多模型中往往没有考虑溶液平衡反应 中铝与铁、镁及有机质间的反应,许多未查明的有机 质在平衡中的作用仍不清楚。所有这些都造成分析 结果上难以比较。(3)对环境体系中系统研究影响水 中铝形态的影响因素(pH值、温度、配体浓度、平衡 常数)也欠缺考虑;(4)许多程序设计以分析一般水 样数据为基础,实际应用时的一般简化将带来较大 误差。因此该法虽然应用于标准体系能正常进行,但 在实际水样的计算中却有较大的误差。

干宁等<sup>[21]</sup>建立了在低离子强度下的天然水中铝 形态的计算模型(ALSCM)。该模型将天然水中天然 存在的有机酸以三元酸的形式处理并进行化学平衡 计算。考虑到如下两种情况:(1)天然水与三水铝石 是平衡的,[Al<sup>3+</sup>]总是受到固态 Al(OH)。溶解度控制; 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publis (2)偏离平衡,铝的水化学是由显著偏离 Al(OH)<sub>3</sub> 溶 解度动力学过程所控制的。计算所得到的形态结果 与实验测定以及其它模型计算相比,具有较少的模 型参数和直截了当并有预见性的显著特点。应用该 模型成功预测了北美、挪威、英国和中国大片受污染 地区不同水样中铝的形态并获得了有价值的结论。 另外 Browne 等<sup>[47]</sup>建立了天然水体中富里酸和铝的 配位模型,预测 pH 值、温度和有机物含量等各种因 素对水体中自由铝和有机结合铝含量的影响规律。 预测结果与实验结果完全一致。

### 2.2 <sup>27</sup>Al-NMR 核磁共振

<sup>27</sup>Al-NMR 波谱是一种快速、直接和非破坏性检 测聚合铝形态的手段。铝的不同物种的 <sup>27</sup>AI 信号具 有不同的化学位移和线宽,可以很方便的进行形态 分析<sup>[48]</sup>。<sup>27</sup>Al-NMR 核磁共振还能够反映出各种形态 的结构信息,并可以进行配体交换动力学测定。很多 在环境学和生物学上有重要意义的有机配体与 Al<sup>3+</sup> 水溶液相互作用的体系已应用 <sup>27</sup>Al-NMR 进行形态 分析[49]。但<sup>27</sup>A1-NMR 在复杂的环境样品分析中的应 用还是很少,因为它仅仅能检测到四种高度对称的 铝形态<sup>[49]</sup>,即[(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>A1(OH)<sub>2</sub>A1(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>和[A1<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub><sup>15+</sup>,这两种物质的检出限均在 3~5 mg/L; [AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup>即 A1<sub>13</sub>,在 62.5 mg/L;[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 在 80 mg/L。而实际水样中铝与有机配体形成的配 合物大多不具有高对称性,导致 <sup>27</sup>AI 共振线展开很 宽,从几百到数千赫兹,检测灵敏度不高。因此,<sup>27</sup>Al-NMR 核磁共振在分析天然水体铝形态的应用中受 use. All rights reserved. http:/

到了限制。

Hunter 等<sup>[50]</sup>曾用该技术在部分酸性森林土壤溶 液、溪水中检测到了聚合铝形态。Thomas<sup>[51]</sup>在乳酸、 水杨酸存在时,对铝水解过程中物种形态分布进行 研究,发现存在 1:1、2:1、3:1(配位体:中心离子)的配 合物及其它单核铝,以及 Al<sub>13</sub>聚合物,在 pH>4.5 时, 还发现有胶体生成。Hook<sup>[52]</sup>研究了腐殖质与铝作 用体系的形态分布。Karlik<sup>[53]</sup>使用 52.1MHz 的 <sup>27</sup>Al-NMR 仪对总铝浓度为 10 mmol/L,存在乳酸、柠檬 酸、EDTA 等有机配体的水样进行形态分析。

### 3 结论

随着铝的毒理学和生物学意义逐渐引起人们的 注意,环境和生物体系中铝的形态分析技术已经有 了很大的发展。目前分光光度法在分析天然水铝形 态上有着广泛的应用,该方法具有快速,扰动小等特 点,但检测限相对较高。而以 Driscoll 的方法为基础 的"组形态分析",其主要依据是"阳离子交换"技术, 缺点是无法进行主要致毒铝形态的直接测定;离子 选择电极测定准确,方便,但受 pH 的干扰较大;电 化学方法简单,灵敏,无需分离铝形态,但其受 pH 的影响程度也较大;流动注射法重现性好,并且能够 准确控制,经常与其它技术联用。核磁共振法快速、 直接,对水样扰动性小,但缺乏选择性且灵敏度较 低;建立高灵敏度的"单形态"分析方法将成为铝形 态分析的发展方向。

#### 参考文献

- 12 -

- [1] 刘文新, 栾兆坤, 李莉莉,等. 天然水体及生活饮用水中铝的含量及形态分布[J]. 环境科学学报, 1997, 17(2):167-173.
- [2] 栾兆坤. 铝的水化学反应及其形态组成 [J]. 环境科学丛刊, 1987, 8(2):1-10.
- [3] Letterman R D, Driscoll C T. Survey of residual aluminum in finished water [J]. Journal American Water Works Association, 1988, 80(4):154-158.
- [4] 赵华章. 铝在给水处理过程中的迁移转化及其对水质安全的 影响[D]. 北京:清华大学, 2005:10-11.
- [5] Pettersen R A, Vollestad L A, Flodmark L E W, et al. Effects of aqueous aluminium on four fish ectoparasites[J]. Science of The Total Environment, 2006, 369(1–3):129–138.
- [6] Reiber S, Kukull W, Standishlee P. Drinking water aluminum and bioavailability [J]. Journal American Water Works Association, 1995, 87(5):86–100.
- [7] Mahdy A M, Elkhatib E A, Fathi N O. Drinking water treatment residuals as an amendment to alkaline soils: effects on bioaccu-

Soil Environment, 2008, 54(6):234-246.

- [8] 谢正苗, 黄铭洪, 叶志鸿. 铝超积累植物和铝排斥植物吸收和 累积铝的机理[J]. 生态学报, 2002, 22(10):1653-1659.
- [9] 朱雪竹, 董斌, 谢翼飞,等. 不同形态铝对小麦抗氧化系统的影响[J]. 环境化学, 2001, 20(2):119–123.
- [10] 孔繁翔,桑伟莲,蒋新,等. 铝对植物毒害及植物抗铝作用机理[J]. 生态学报, 2000, 20(5):855-862.
- [11] 杨小弟, 毕树平. 环境中铝-有机配合物的分析研究进展[J]. 无 机化学学报, 2001, 17(2):168–180.
- [12] 李景梅, 贾宝山, 翟庆州,等. 分光光度法测定铝的进展[J]. 岩 矿测试, 2006, 25(1):64-67.
- [13] 曹金朋,董慧茹.分光光度法测定水中单核铝与多核铝的研究[J].工业水处理,2006,26(6):57-59.
- [14] 王趁义,张彩华,毕树平,等. Al-Ferron 逐时络合比色光度法测 定聚合铝溶液中 Ala, Alb 和 Alc 三种铝形态的时间界限研究
   [J].光谱学与光谱分析, 2005, 25(2):252-256.
- [15] 王趁义, 毕树平. 环境水体中聚合铝形态的分析测试技术研究 进展[J]. 分析科学学报, 2004, 20(3):317-321.
- [16] 庄玉贵,叶瑞洪,颜文强,等.饮用水中微量铝测定方法的改进[J].中国卫生检验杂志,2005,15(10):127-128.
- [17] 龚仁敏,朱升学,陈发扬.中性红-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系催化动力学光度法 测定痕量铝[J].中国卫生检验杂志,2004,14(1):12-13.
- [18] 王文东,杨宏伟,祝万鹏,等.凝胶层析-荧光分光光度法联用分析饮用水中铝的形态[J].环境化学,2007,26(1):79-81.
- [19] 赵玉霞. 荧光分光光度法测定水中铝[J]. 甘肃科技, 2001, 17(2):153-153.
- [20] 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[J].光谱学与光谱分析,2004,24(11):1391-1394.
- [21] 干宁, 毕树平, 邹公伟, 等. 离子交换/8-羟基喹啉荧光法分别测 定天然水中的无机和有机单核铝[J]. 分析化学, 2000, 28(11): 1375-1379.
- [22] 肖郁惠,王豫蓉. 8-羟基喹啉-萃取光度法测定水中铝[J].重庆 环境科学,1994,16(2):53-54.
- [23] 唐辉,周发连,罗明标,等.微量铝的析相分离富集与测定方法[J].分析试验室,2004,23(1):23-25.
- [24] 董增华,张立辉,陈守建. 7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸荧光分光光 度法测定水中铝[J].环境监测管理与技术,1996,8(1):31-34.
- [25] 李连元,张岚.荧光光度法测定生活饮用水中的铝[J].中国卫 生检验杂志,2006,16(10):1183-1184.
- [26] 陈刚,陈瑜,毕树平,等.色谱在环境/生物样品中铝形态分析中的应用进展[J]. 无机化学学报, 1998, 14(2):127–132.
- [27] Letterman R D, Driscoll C T. Survery of residual aluminum in filtered water [J]. Journal American Water Works Association, 1988, 80(4):154–158.
- [28] Takeuchi T, Inoue S, Yamamoto M. Fluorimetric determination of magnesium and aluminum via complexation with oxine in high performance liquid chromatography[J]. J. Chromatogr A., 2001, 910(2):373–376.

下转第 29 页)

加量为 2.2 mg/L,氧化接触时间为 15 min 时,当水 力负荷从 1.2 m/h 增加到 4.5 m/h 时,COD<sub>Mn</sub> 和氨氮 的去除率分别降低了 20 %和 51 %。最佳水力负荷 2.3 m/h 时,COD<sub>Mn</sub> 和氨氮的去除率分别为 53.6 %和 86.1 %。

#### 参考文献

 [1] 陈咏淑,甫成.近 20 年来湘江水质变化分析[J].湘江流域资源与 环境,2004,13(5):508-509.

(上接第 12 页)

- [29] Yang X F, Wang D S, Sun Z X, et al. Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides-water interface: role of the surface acid-base properties[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 297(1–3):84–90.
- [30] Sato M, Matsuda J, Murayama H. Determination of aluminum inbiological samples and drinking water by kinetic-differentiation mode HPLC with fluorescence detector [J]. Bunseki Kagaku, 2000, 49:429–439.
- [31] Lian H Z, Kang Y F, Bi S P, et al. Stepwise determination of aluminum and chromium in water and biomedical samples by HPLC-UV, based on their different kinetics with 8-hydroxyquinoline[J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2002, 25(19):3059–3074.
- [32] Brach-Papa C, Coulomb B, Boudenne J L, et al. Spectrofluorimetric determination of aluminum in drinking waters by sequential injection analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 457(2): 311–318.
- [33] Albendin G, Manuel-Vez M P, Moreno C, et al. Reverse flow-injection manifold for spectrofluorimetric determination of aluminum in drinking water[J]. Talanta, 2003, 60(2-3):425-431.
- [34] Fairman B, Wahlen R, Fmsenius J. Speciation analysis of organotin compounds by HPLC-ICP-MS[J]. Spectroscopy Europe, 2001, 13(5):16–22.
- [35] Sollars C J, Bragg A M, Simpson A M, et al. Aluminum in european drinking waters[J]. Environmental Technology Letter, 1989, 10(2):130–150.
- [36] Milacic R, Kozuh N, Mitrovic B. Combination of three analytical techniques for speciation of Al in environmental samples[J]. Microchim Acta, 1998, 129(1):139–145.
- [37] 章福平,毕树平,愈炯,等.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,2000,28(8):
  1029-1036.
- [38] Tan Y X, Bi S P, Gan N, et al. Fast determination of different forms of aluminum in natural waters by AC osciiloehronopotentiometry using erioehrome blue black R[J]. J Analytical Science,

- [2] 詹晓安,曹希.湘江水系水环境状况及保护对策[J],湖南水利水电,1999,6(4):35-37.
- [3] 王占生,刘文君编著.微污染水源饮用水处理[M].北京:中国建 筑工业出版社,1999.
- [4] 王宝贞. 水污染控制工程[M].北京:高等教育出版社,1990.
- [5] Odenburg M, Sekoulov I. Multipurpose filters with ion exchange for the equalization of ammonia peaks [J]. Water Science Technology, 1995,32(7):199–206.
- [6] 田文华,湘华.滤料曝气生物滤池启动性能研究[J].环境污染 治理技术与设备,2002,3(12):38-42.
- [39] 干宁, 雷建平, 李伟,等. 钙镁试剂-示波计时电位法快速测定天 然水中不同形态铝[J]. 环境化学, 2002, 21(4):397-403.
- [40] 干宁, 王先龙, 邹公伟. 邻苯二酚紫-示波计时电位法测定天然 水中不同形态铝[J]. 分析化学, 2001, 29(10):1181-1184.
- [41] 徐仁扣,季国亮.用氟离子电极测定土壤溶液中无机单核铝的 试验验证[J].环境化学,1998,17(1):72-78.
- [42] 应启肇,漆德瑶.用氟离子电极对土壤中铝作直接电位法测定[J].分析测试通报, 1989, 8(6):18-21.
- [43] 李习纯,曾斌礼.乙醇-水介质中氟-铝沉淀电位滴定体系研究[J].高等学校化学学报,1992,13(6):756-758.
- [44] 陈玉宏,崔道林.间接电位法测定水中铝的探讨[J].预防医学 文献信息,1995,1(12):439-447.
- [45] 中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国国家标准 GB/T 5750.6—2006: 生活饮用水标准检测方法—金属指标[M]. 北 京: 中国标准出版社, 2007.
- [46] 杨小弟,章福平,王先龙,等.环境与生物体系中铝形态分析技术的新进展[J].分析化学,2003,31(9):1131–1138.
- [47] Browne B A, Discoll C T. pH-Dependent binding of aluminum by a fulvic acid[J]. Environmental Science & Tchnology, 1993, 27 (5):915–922.
- [48] Bertsch P M. Speciation of hydroxy-aluninum solution by wet chemical and aluminum-27 Al NMR methods[J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50:1449–1454.
- [49] 王先龙, 邹公伟, 毕树平. <sup>27</sup>Al 核磁共振波谱法测定环境生物 样品中铝研究进展[J]. 无机化学学报, 2000, 16(4):548-560.
- [50] Hunter D. Evidence for a phytotoxic hydroxy-aluminum polymer in organic soil[J]. Science, 1991, 251(4997):1056–1058.
- [51] Bertsch P M, Thomas G, Barnhisel R I. Characterization of hydroxy-aluminum solutions by aluminum-27 nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50:825–830.
- [52] Howe F R, Lu X Q, Hook J, et al. Reaction of aquatic humic substances with aluminum: A <sup>27</sup>Al NMR study [J]. Marine & Freshwater Research, 1997, 48:377–383.
- [53] Karlik S J, Elgavish G A, Eichhorn G L. Multinuclear NMR studies on Al(III) complexes of ATP and related compounds[J].

2001, 17:397–403. Journal of American Chemical Society, 1983, 105:602–609. © 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net