

水中铝的形态及其形态研究方法

栾兆坤

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

许多研究已表明,铝的水化学反应及其形态转化规律是十分复杂的,在酸化环境和水处理凝聚过程中,水中铝的形态研究具有十分重要的意义。尤其是在酸化环境的研究中,铝的化学行为正愈来愈引起人们的关注。本文论述了铝的水化学反应及其形态转化规律,并讨论了水中铝的形态研究和形态分析技术的一些进展。

前 言

铝是地球岩石和土壤矿物组成中丰量元素之一。在土壤中,铝的含量约为7%。在中性土壤或天然水体中,铝的溶解度很低,如天然水体中溶解态铝一般不超过 $0.1\text{mg/L}^{[1]}$ 。

在水处理技术中,各种铝盐一直作为传统的凝聚剂而广泛用于世界各地水质净化澄清过程。水中铝对悬浮胶体微粒的凝聚脱稳作用是水解生成的各种羟络离子,尤其是聚合羟基络离子对胶体微粒的电中和及吸附架桥等多种作用机制的综合表现。因此,铝的水化学反应及其形态分布一直是水处理凝聚过程研究的重要课题^[2]。

铝的环境化学及环境生态学效应在以前并没有得到相应的重视。近年随着环境酸化问题研究的深入,发现在酸化土壤和水中,溶解态铝含量显著升高,并且是造成水中鱼类及其它水生生物大量死亡、树木和植物枯萎、农作物减产的致毒因子,因此已被认为是一种新的毒性元素^[3]。

水中铝的生态学效应与其化学形态转化规律密切相关。在酸化水体中,单体羟基铝被认为是造成鱼及水生生物死亡的致毒形态,而聚合羟基铝则可能是低毒或无毒的^[4]。然而,在污染水体中,水中溶解态铝与有机物的络合凝聚作用,还可能会导致毒性重金属如镉、铜、锌等以毒性较大的形态存在于水中^[4]。尽管已有许多有关铝的形态及其生态学效应的研究,但毒性铝的物理化学形态及其致毒效应并没有得到完全证实。因此,在水中铝的研究中,铝的化学形态较之实际总浓度对生命物质影响的意义更为重要。

铝的水化学反应及其形态分布

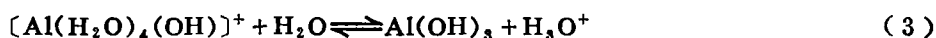
水中铝的形态转化和分布极为复杂。在水中铝离子发生水解反应,仅其水解形态就

大致有三类：单体羟基形态、聚合羟基形态和胶体聚合形态或无定形氢氧化铝溶胶。此外，溶解态铝能与水中氟离子、硫酸根离子等无机配位体以及水杨酸、腐殖酸或富里酸等有机配位体形成更稳定的无机或有机铝络合物。

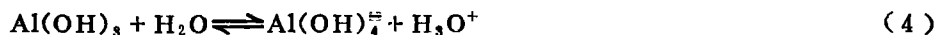
铝的水化学反应主要是高价金属离子在水中进行的一系列水解反应，最终生成氢氧化铝沉淀。但它不同于其它非过渡金属离子的水解反应，主要是：

1. 铝离子具有两性化学特征

当铝离子溶解水中时，首先生成水合铝络离子，一般认为是六水分子配位络合的 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 。水合铝络离子在水中会发生一系列水解反应，释放 H^+ 质子而导致水体 pH 降低：



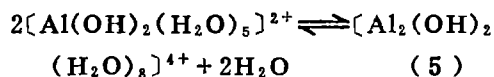
在酸性水体中，铝水解生成 $Al(OH)^{2+}$ 的 pH 值大致在 pH4.0 左右，并且在 pH4—5.5 的水体中，单体羟基络合形态，如 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)^+$ 是水中优势的水解形态。在 pH7 以上水体中，铝水解生成物主要是 $Al(OH)_3$ 沉淀物。而在碱性溶液中，如 pH9 以上，铝水解沉淀物会再溶解而生成铝酸阴离子 $Al(OH)_4^-$ ：



因此，铝的水解形态随 pH 的变化而具有不同的形态分布，单体形态分布随 pH 的变化如图 1 [5]。

2. 水解铝趋于聚合

水中单体羟基铝络离子强烈趋于聚合反应，生成二聚体、低聚体及高聚体等多种聚合形态。例如：单体羟基铝 $[Al(OH)]^{2+}$ 在 pH 升高或 OH^- 增加时，会发生缩聚反应而生成二聚体，其平衡反应为：



缩聚作用原理是在两相邻单体羟基铝络离子的羟基之间架桥而形成一对具有共同边的八面体结构（图 2）。当水中 pH 或 OH^- 离子继续增加时，铝的水解聚合反应会继续下去，生成多种聚合形态，最终生成 $[Al(OH)_3]_0$ 无定形沉淀物。水中铝的聚合形态分布取决于水中铝浓度及其 pH 值，即与水中的 OH^-/Al 比及动力学因素相关。在铝离子浓度 $> 10^{-2} M$ 、 OH^-/Al 比为 1 时，

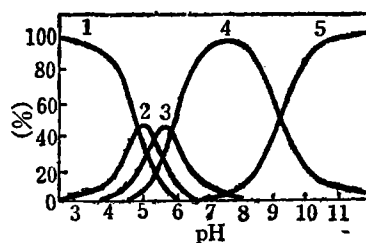


图 1 水中单体形态铝随 pH 的变化
(1) $Al(H_2O)_6^{3+}$; (2) $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$;
(3) $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$; (4) $Al(OH)_3$; (5) $[Al(OH)_4]^-$

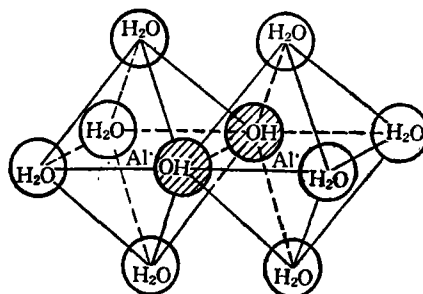


图 2 水解二聚体铝的立体结构

主要形态是二聚体或低聚体。在 $\leq 5 \times 10^{-8} \text{ M}$ 、 $\text{pH} 5.8-6.8$ 的水体中,聚合羟基络合形态一般是优势形态^[3]。在 $3 < \text{OH}/\text{Al} > 1$ 之间,水中就可能会存在多种聚合羟基铝形态,如 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}]^{8+}$ 、 $[\text{Al}_7(\text{OH})_{15}]^{9+}$ 、 $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_{12}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ 、 $[\text{Al}_{18}(\text{OH})_{54}]^{7+}$ 等等。在 $\text{OH}/\text{Al} \geq 3$ 时,铝水解聚合生成胶体 $(\text{Al}(\text{OH})_3)_\infty$ 的无定形沉淀物。虽然已提出多种类型的聚合形态,但目前较一致的看法是低于13个铝的聚合物。一般,在 OH/Al 比 < 1.5 的铝溶液中,铝水解形态主要是单体或低聚体形态。在 OH/Al 比 $> 2.2-2.5$ 时,水中优势形态是13铝高聚物,如 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ ^[6]。聚合铝构象的稳定性取决于溶液中的双电层厚度,聚合物的正电荷数及水中 OH^- 离子浓度。稳定的聚合构象是呈八面体形的六员环状结构而延展开,其过程是由线型到面型到体型^[1]。

由此,铝的水解及聚合反应过程包括:(1)水解生成单体和二聚体形态。(2)水解缩聚反应,单体或二聚体沿a、b结晶轴定向聚合。生成二维聚合络离子而成长为三水铝石型层片结构。(3)各层片平行定向缩聚,并沿c轴垂直成长为三维聚合物。(4)各铝形态间继续缩聚聚集而生成无定形胶溶沉淀物^[1]。因此,铝的水解形态大致可分为三类: Al 单体形态; Al_2 片状聚合形态; Al_n 三维胶体聚合形态。三类不同形态铝具有不同的化学行为,在特定 OH/Al 或 pH 值时,水解平衡体系中的三类形态可具有相对比例的分布关系,三类铝水解形态随 pH 和铝浓度的变化分布如图3所示。

聚合形态 Al_n 并非是热力学稳定相,它只是铝水解缓慢生成氢氧化铝沉淀平衡过程中的动力学中间产物。在一定条件下,可长期稳定存在水中而不沉淀。而 Al_n 经熟化后会逐渐转化成微晶或结晶的三水铝石结构的固态。

3. 与水中阴离子络合

在 $\text{pH} 4-9$ 的水中,铝的形态转化规律通常是以上述三类形态进行的。但在水中存在其它阴离子时,会竞争络合水中铝离子,甚至形成更稳定的其它络离子。

水中的氟离子是最强烈的竞争阴离子,并可形成六种稳定的氟铝络离子。如 AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_3 、 AlF_4^- 、 AlF_5^{2-} 、 AlF_6^{3-} 。其反应平衡常数高达 10^7-10^2 。因此,即使水中存在极痕量氟离子,也会对溶解态铝产生显著的影响。如在含 $\text{F}^- 2 \text{ mg/L}$ 的天然水中,大部分溶解态铝是以 AlF_4^- 、 AlF_5^{2-} 、 AlF_6^{3-} 形态存在^[7]。

硫酸根阴离子是天然水体中主要的阴离子成分,因而天然水体中普遍存在两种硫酸铝络离子, AlSO_4^{2+} 和 $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^+$ 。在 $\text{pH} 5$ 的硫酸铝溶液中,已证实有 $(\text{Al}_2(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_6)^{4+}$ 聚合形态^[8]。在硫酸根阴离子含量多而低 pH 的水体或在硫化物氧化性水体中,硫酸铝络离子形态将是天然水体的优势形态,但硫酸铝络合物的平衡常数远小于氟化铝络合物,因而其络合影响也弱得多。

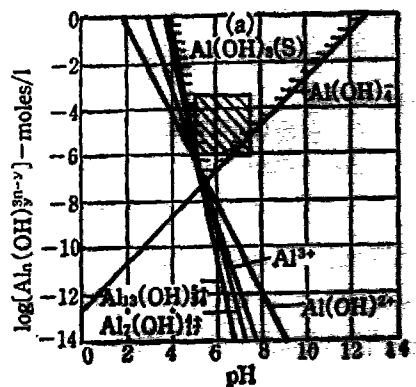


图3 铝的各种水解形态随 pH 变化分布

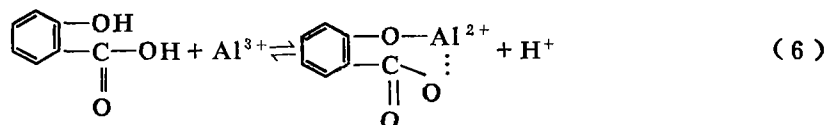
磷酸根和硅酸阴离子也竞争络合水中溶解态铝,形成多种络合沉淀物。络合程度取决于 pH 及铝的形态。最稳定的单体磷酸铝似是 AlPO_4 。而在 Al_3 溶液中,磷酸根和硅酸阴离子大部分将被 Al_3 专属吸附聚集而沉淀。磷酸根阴离子趋于与两个 Al_3 络离子结合。取代水分子而形成聚磷酸铝沉淀物,如 $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{6+}$,而硅酸阴离子与 Al_3 进行缩聚反应, OH^- 桥基被 SiO_4H_3 基取代,如 $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_x]$,其氧原子在两铝原子间架桥而形成具有氧桥链的六员环稳定构象^[7]。

水中这些无机阴离子的存在会增大与其固态氢氧化铝处于平衡状态的溶解铝浓度。在水中同时存在几种不同类型的无机阴离子时,其形态分布取决于各反应的平衡常数、阴离子浓度及 pH 值。部分铝的络合平衡常数列于表 1。

表 1 铝的络合平衡常数^[7]

平衡方程式	平衡常数
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	1.0×10^{-5}
$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	1.9×10^{-9}
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	1×10^{-15}
$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	1×10^{-23}
$2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	5.01×10^{-7}
$3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	8.7×10^{-13}
$13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	5.4×10^{-98}
$\text{Al}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}^{2+}$	1.05×10^7
$\text{AlF}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_2^+$	5.5×10^8
$\text{AlF}_2^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_3$	1.9×10^4
$\text{AlF}_3 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_4^-$	5.0×10^5
$\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{AlSO}_4^+$	9×10^{-1}
$\text{AlSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	8×10^1
$2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+$	5.3×10^{-12}
$2\text{Al}_2(\text{OH})_4 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	9.6×10^{32}

除无机阴离子外,许多天然有机配位体也具有迁移络合水及土壤中铝的能力,并可显著增大水中铝的溶解度,如富里酸和腐殖酸、多酚类、还原糖及有机酸化合物等等。水杨酸与铝形成六员环状结构的可溶性螯合物^[8]。



而大多数有机铝络合物,如富里酸和腐殖酸铝络合物通常多以微胶体形式存在,并受其聚集、絮凝沉淀作用的影响。因而,天然水中的有机铝络合物似是随时间而逐渐降低。此外,许多合成有机物,如 EDT、ANTA、STPP(三聚磷酸钠)也都是铝的螯合剂。在这些有机物污染水体中,都可能会含较高浓度的溶解态铝络离子^[7]。

综上所述,水中铝的化学形态很大程度上取决于水体的 pH 值、总有机碳和各种配位体的含量和种类。通常,在有机碳含量较高或碱度较大的水体中,有机络合态或聚合

羟基络合态是优势形态。在氟离子浓度较高的水体中,氟化铝络离子是优势的无机形态。但在有机碳含量低的酸性水体中,单体羟基络离子占优势。

水中铝的形态研究

铝的形态研究涉及许多学科,并有许多文献报导。水中铝的形态大致主要有两方面的工作:铝的水解聚合反应及其聚合形态的形成与分布,以及天然水体或土壤溶液(主要指酸性水体)中铝的形态分布及其转化规律。

1. 铝水解聚合反应的研究及其方法

铝的水解聚合反应及其形态组成的研究,在水处理凝聚作用研究中占有重要的地位并已有大量的研究成果^[2]。

铝水解聚合反应较为复杂,其形态产物组成及变化涉及水解溶液的组成,如浓度、离子强度、羟铝比或 pH 值、温度以及熟化时间等多种因素。因此,至今似乎还没有一种形态研究方法能够准确定量地说明水解聚合溶液中聚合羟基铝的形态分布及分子量大小,虽然水解聚合形态研究已有许多报导,但绝大部分研究结果还处于定性鉴定和推测阶段。

早期应用电位滴定法研究表明,在 OH/Al 为 2.5 的水解铝溶液中,存在一系列聚合形态,其分子式表达为 $Al[(OH)_5Al_2]_n^{(3+n)+}$ 、或 $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 。此后进一步提出 $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$ 和 $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ 等聚合形态^[10]。应用凝聚法、核磁、红外光谱等分析技术,证实水解溶液中存在 $[Al_8(OH)_{20}(H_2O)_4]^{4+}$ 聚合形态。X 衍射研究结果表明,固态 $[Al_8(OH)_{20}(H_2O)_4]Cl_4$ 为无定形结构的聚合溶胶物,分子量约等于 928^[11]。

应用化学络合反应及渗析实验,提出聚合物分子链是以环状结构相联的,最小结构单元是六员环状的 $[Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$,分子链长度则随 OH/Al 比增加而增大^[11]。

光散射和粘度测定法研究水解铝的形态变化及氢氧化铝凝胶物表明,在 OH/Al 为 0.5—2.25 的水解铝溶液中存在 2—13 个铝的聚合物,平均分子量为 256—1430^[12]。小角 X 散射法和超离心及酸度测定法研究也证实,在不同 OH/Al 比时,铝浓度为 10^{-2} — $10^{-6}M$ 溶液中,铝水解形成 $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 和 $[Al_{13}O_4(OH)_{20}]^{7+}$ 等聚合形态, $[Al_{13}O_4(OH)_{20}]^{7+}$ 的回转半径为 4.3 Å^[13]。

近年来,许多研究者应用 ^{27}Al 核磁共振法直接研究溶液中的各种水解聚合铝形态,结果一致表明,在 0.5—2.5 的 OH/Al 比、铝浓度为 10^{-2} — $10^{-4}M$ 溶液中,聚合形态为 $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}(H_2O)_{12}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 及带电凝胶聚合物 $\{Al(OH)_3\}^*$ 。在 OH/Al 为 2 以上时, $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ 聚合度可达 70—90% 以上^[14]。

应用动力学比色法、超滤及核磁共振研究聚合铝形态变化表明,在 10^{-2} — $10^{-4}M$ 、OH/Al 为 2.5 时, Al_6 可达 80% 以上,比色动力学平衡常数为 $(5.6 \pm 0.9) \times 10^{-2} min^{-1}$ 。超滤、酸碱滴定及核磁共振研究进一步证实,聚合物的直径范围大致在 10 Å—20 Å,平

均电荷约为0.53—0.56，结构式为 $[Al_3O_4(OH)_2]^{7+}$ 或 $[Al_3(OH)_3]^{7+}$ ，研究结果与理论分析估算值十分相吻^[15]。

2. 天然水体中铝的形态研究及方法

近年来，在环境酸化和生态学研究，铝的化学形态及其转化规律已引起人们极大的兴趣。许多研究证明^[3]，酸化水体中溶解态铝含量显著增加。溶解态铝含量的增加，不仅与酸雨径流过程中所夹带的大量土壤中淋溶出的溶解态铝离子有关，而且与水体沉积物的矿物组成，如高岭石或多水高岭石 $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ 和各种固体 $Al(OH)_3$ 的解离释放结果有关。天然水体中铝的化学形态转化与水体总有机碳含量、pH 值、各种无机及有机配位体的类型和浓度有关。在pH 4—5.5的水体中，单体羟基络合形态是优势水解形态，也是造成鱼类及水生物大量死亡的致毒因子。聚合羟基络合形态一般在pH5.8—6.8的水体中是处于优势形态。热力学计算模式则指出，氟化铝络离子通常在酸性水体中占有相当大的比例^[16]。

目前，天然水体中铝的化学形态研究基本是根据单体和聚合形态的化学稳定性及分子量分布，采用定时比色法或离子交换法、过滤法等进行形态分离鉴定与分类。最后再根据水中阴离子的种类和含量，应用化学平衡计算或模式计算来获得铝的各种化学形态分布。

采用试铁灵-邻菲罗啉定时比色法^[17]，可根据铝与试铁灵反应的时间来区分出单体形态 (Al_1) （反应时间 t 为0）、聚合形态 (Al_n) （反应时间 t 为30—60min）和聚合溶胶或微结晶铝沉淀物 (Al_e) （比色反应极为缓慢）。在天然水体铝形态研究中，该法加入预阳离子交换步骤可去除“不安定态”的单体铝形态。

Driscoll 根据铝的水化学反应，将天然水体中铝的化学形态分为5种类型：（1）总铝 (Al_T) 、（2）总单体铝 (Al_1) 、（3）安定态单体铝 (Al_s) 、（4）不安定态单体铝 (Al_u-Al_s) 、（5）酸可溶态铝 (Al_r-Al_s) 。研究分类及分析条件如图4所示，实验结果再利用有关的铝化学反应平衡常数计算出各类单体铝化学形态的分布和含量^[18]。

铝 的 测 定	总铝 (Al_T) 、酸化水样至 pH 1 时测定		
	总单体铝 (Al_1) 、在甲基异丁酮溶液中用八羟基喹啉提取，比色测定		
	强酸性阳离子交换树脂来交换单体形态铝		
铝 形 态 分 类	安定态单体铝	不安定态单体铝	酸可溶态铝
分 类 组 成	↓ 单体铝有机络合物	↓ 游离态铝、单体羟基铝、氟及硫酸铝	↓ 胶体聚合态铝 强有机铝络合物

图 4 天然水体铝的形态分类及研究方法

目前,该形态分类法在天然水体铝的化学形态研究中已得到较为广泛的应用,但在其形态分析总单体铝(Al_t)时,采用邻苯二酚紫法或其它比色法进行分析。

最近, Peter G C,等提出一种类似于天然水体中其它痕量金属形态研究的铝化学形态分离模型^[18]。主要包括三步分离方法:过滤处理水样、离子交换分离和光解氧化。该法首先将水样过滤分离为颗粒态铝和溶解态铝两大类,然后用螯合树脂 100 将溶解态铝分离为迅速可交换态和不可交换态铝。同时另外用紫外光解氧化过滤水样,破坏有机物后再用螯合树脂 100 分离得到不可交换态无机铝,操作步骤如图 5 所示。最后将分离实验结果用化学平衡模式计算出各种可交换态铝的形态分布。该法不仅适用于天然水样的铝形态研究,而且更适用于土壤浸提液中铝的化学形态研究,但分析操作步骤比较复杂。

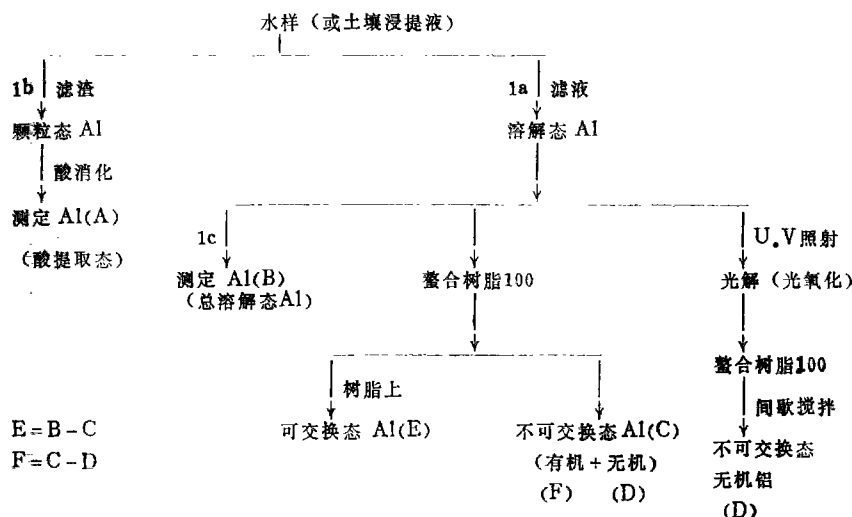


图 5 铝的化学形态分离模型

水中铝的分析方法

首先,在天然水样过滤进行酸化分析时,应注意水样中溶解态铝浓度的变化可能与所用滤膜类型及酸化放置时间有关。研究滤膜孔径影响结果表明^[19],有相当数量的胶态铝形态可透过 $0.45-0.22\mu m$ 滤膜。因此,著者建议采用 $0.1\mu m$ 滤膜过滤。同时铝的羟基聚合形态的酸解速度缓慢,故而酸化后放置时间应适当延长,另外还应注意因滤膜的吸附作用的损失。

水中铝的分析测定方法已提出许多种,如络合滴定法、光谱法、比色法等等。但许多文献报导均认为水中铝的分析较复杂且耗时,干扰因素较多。因此迄今仍缺乏较理想的方法。目前相对简便而较广泛应用的是比色法和原子吸收光谱法,前者除可测定水中铝浓度外,还可用于铝的形态分析,后者则主要用于总铝浓度的测定。

比色法是目前水中铝的测定及其形态分析中较普遍采用的分析手段。比色法测定铝已积累了相当丰富的资料。近年来又出现了一些新的高灵敏度、高选择性的显色体系,

许多新的比色方法仍在研究发展中。

在水溶液中，铝（Ⅲ）与有机试剂的取代作用较缓慢，因此不少显色反应不是瞬间完成的，有的需要放置或加热显色。铝的显色反应多数是在含醋酸盐缓冲溶液的弱酸介质中进行。

铝的显色剂以酸性三苯甲烷染料使用最多，主要有铝试剂、铬菁 R、铬天青 S、铬天青 B、邻苯二酚紫。其它比色法有茜素 S、茜素氟蓝、苏木精、8-羟基喹啉、试铁灵等等。近年来偶氮染料在铝的比色分析测定中使用日渐增多。部分水中铝的比色分析法列于表 2 中^[7]。

表 2 部分铝的比色法^[7]

试 剂	收最大吸波长 (nm)	检测极限 (mg/l)	反 应 pH	干 扰 离 子
铝试剂 (Aluminon)	525	0.02—1.0	3.7—4	Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , F^- , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , SiO_4^{4-}
铬菁 R (Eriochrome ^R Cyaniner)	535	0.006—0.5	6	Fe^{3+} , Mn^{5+} , F^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}
苏木精 (Hematoxylin)	620	0.01—0.5	7.5	Fe^{3+} , Mn^{5+} , Cu^{2+} , F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}
茜素 S (Alizarin red S)	480	0.02—0.5		Fe^{3+} , Mn^{5+} , F^- , Ca^{2+} , PO_4^{3-}
试铁灵 (Ferron)	370	0.05—1	5.0	Fe^{3+} , Ca^{2+} , F^-
邻苯二酚紫 (pyro) (Catecholviolet)	585	0.005—0.7	6.1±1	Fe^{3+} , F^- , PO_4^{3-}
芪啉 (Stilbao)	500	0.007—0.2	5.6	F^- (大量时)
咯啉 S (Chromauirol S)	545	0.05—1.2	5.8	Be^{2+} , Zr^{4+} , F^-
8-羟基喹啉 (8-Hydroxy- quinoline)	—400	0.004—0.04		

铝试剂是用于比色法测定铝的一种酸性三苯甲烷染料，曾是较通用的比色剂。近年来其重要性已有所下降，铝试剂在弱酸介质中（pH4）与铝（Ⅲ）反应形成深红色络合物，但反应较缓慢，室温下需放置15—20min才显色完全，因此建议在沸水浴上加热10—15min，这不仅可加速反应，而且可改善测定的准确性和重现性。加羧基乙酸可消除铁的干扰^[20]，但目前较多使用抗坏血酸作铁（Ⅲ）的掩蔽剂。此法可测定单体形态或可被迅速解聚成单体形态的低聚合态铝。

铬天青 S 和铬菁 R 是目前较普遍使用的比色试剂^[21]。两种试剂的性质和铝试剂与铝(Ⅲ)络合在许多方面都是相似的。铝与铬菁R在 pH6.0—6.1时形成1:3的络合物,其灵敏度与试剂纯度和显色介质有关,一般报导是在醋酸盐缓冲介质中显色。在铝与铬菁 R 或铬天青 S 的显色体系中加入抗坏血酸可消除铁、镁离子的干扰,加入不同表面活性剂,可使显色反应的灵敏度和对比度增加,是提高分析灵敏度的有效途径^[22]。铬菁 R 法具有分析操作简便,精确度高等优点,已被列入美国第十三版标准分析方法一书中。

苏木精是一种天然染料^[23],与铝(Ⅲ)形成湖兰色络合物,已被用来测定天然水中的总铝浓度及单体形态铝浓度。但过量会导致色淀的变化。

试铁灵法虽然不如络氰 R 法的精确度高,但它可定时比色,在 pH5 时试铁灵与铝反应,其络合反应速度与铝的羟基络合物形成形态有关,因此根据络合显色反应时间可区分不同羟基形态铝。加入邻菲啉可消除铁离子的干扰。因此,目前此法在水中铝的形态研究中得到了较广泛的应用^[7]。邻苯二酚紫法也是近年发展测定水中铝的比色法,在 pH6.1—6.2的介质中,与铝(Ⅲ)形成1:2的络合物。该法具有灵敏度较高、干扰离子少等优点^[24]。

除比色法外,原子吸收光谱可用来测定酸化水样中的总铝浓度,美国第十三版标准分析方法一书中,提出采用沸腾燃烧器和一氧化二氮-乙炔气的火焰原子吸收光谱法直接分析测定水中铝浓度,检测极限可达 1mg/L^[21]。但如果将水样在 pH8 时与 8-羟基喹啉络合后,用氯仿、苯或甲基异丁酮萃取后再测定,检测极限可达 0.01—0.05mg/L。除镁离子外,其它金属离子的干扰很小。而镁与 8-羟基喹啉络合并共沉淀,但反应缓慢,因而快速提取可定量回收铝。此外,一些研究指出^[25],用无火焰石墨炉原子吸收光谱法可直接分析测定水样中痕量铝浓度而不用进行预处理,但文献报导还不多。

近年来中子活化法和极谱法也被认为是分析水中痕量铝及其化学形态的灵敏手段^[26]。据报导^[27],将 ^{27}Al 经热中子辐射转化成放射性形态的 ^{28}Al 后进行测定,可对天然水样直接进行分析测定。如用 8-羟基喹啉及苯酚络合共沉后,将其沉淀物在高温中子下辐射几分钟后分析测定,检测极限可达 0.9 $\mu\text{g/L}$ ^[27]。此外,还报导一些其它的测定方法,如用天然黄酮物色素与铝(Ⅲ)络合后,以荧光光度计测定天然水中痕量的溶解态铝及其单体形态,检测极限可达 0.005 $\mu\text{g/L}$ ^[28]。

结 语

水中铝的化学反应及其形态转化规律是十分复杂的,虽然以往的研究工作已积累了丰富的资料,但迄今对水中铝的化学形态转化过程,尤其天然水体中铝的化学行为及其环境生态学效应的了解认识还不十分清楚,而且对水中铝的形态研究还缺乏较系统及简便的分析测定手段及方法。但是,近年来,随着环境酸化问题的深入研究及其化学形态分析技术的发展,水及土壤中铝的化学形态及其转化规律,以及铝的环境生态学效应已引起许多研究者的重视,特别是对铝的化学形态转化和生态系统之间的作用机理的研究,因此,这方面的许多研究课题还刚刚开始。

参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄, 1982. 天然水体中的环境胶体化学. 中国科技大学研究生院环境化学讲义
- [2] O'Melia, 1975. Coagulation in Waster Water Treatment, In the Scientific Bassess of Flocculation, Ives K J ed., Vol.2
- [3] Florence T M, 1983. Acid Deposition, The Spciation and Toxicity of Aluminum in Acidified Wateres, 4th. Int. Conf., On Heavy Metals in the Environment, 1
- [4] Cronan C S, Schofield C, 1979. *Science*, 204, 304-306
- [5] Baes C F, Wesmer R E, 1976. The Hydrolysis of Cations, New York etc, p489
- [6] 栾兆坤, 1986. 铝的凝聚化学反应及其形态产物, 环境科学丛刊,
- [7] Burrows M D, 1977. Aquatic Aluminum, Chemistry, Toxicology and Environmental Prevalence, CRC, *Critical Reviews in Environmental Control*, 7:167
- [8] Matijevic E, and Stryker J, 1976. Coagulation and Reversal of Charge of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions. *J. Colloid. Sci.*, 1:68
- [9] Huang W H and Reller W D, 1972. *Clays, Miner.*, 20:60
- [10] Brosset et al., 1954. Studies on the Hydrolysis of Metal Ion Aluminum (III), *Acta. Chem. Scand.*, 11:1919
- [11] Hsu Pa Hu and Bates T F, 1964. Formation of X-ray Amorphous and Crystalline Aluminum Hydroxides. *Mineralog. Mag.*, 33:749
- [12] Patterson J H and Tyree J R S, 1973. A Light Scattering Study of the Hydrolytic, Polymerization of Aluminum. *J. Colloid and Inter. Sci.*, 2:389
- [13] Rausch W V and Bale H D, 1964. Smallangle X-ray from Hydrolyzed Aluminum Nitrate Solations. *J. Chem. Phys.*, 4(11):339
- [14] Bottero J Y et al., 1980. Studies of Hydrolyzed Aluminum Chloride Solutions, 1. Nature of Aluminum Spcies and Composition of Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.*, 84:2933
- [15] Parthasarathy N and Buffle J, 1985. Study of Polymeric Aluminum (III) Hydroxide Solutions for Application in Water Treatment, Properties of the Polymer and Optimal Conditions of Production. *Water. Res.*, 1:25
- [16] Peter G et al., 1983. Speciation of Aluminum in Acidic fresh Waters. *Anal. Chem.*, 55:2246
- [17] Smith R W, 1971. In Nonequilibrium Systems in Natural Water Chemistry. ACS, *Advances in Chemistry Series*, 106, 250.
- [18] Priscoll C T, 1930. Chemical Chraterization of Some Dilute Acidified Lakes and Streams in the Acirondacr Kegio of New York. *Nature*, 284:161
- [19] Kennedy V C and Zellweger G W, 1974. Filter Poresize Effects on the Analysis of Al, Fe, Mn and Ti in Water. *Water Rasour Res.*, 10:785
- [20] Shall K E, 1960. Suggested Modified Aluminum Method for Aluminum Determination. *J. Am. Water Works. Assoc.*, 52:779
- [21] Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 1971. 13th ed., American Pubic Health Association
- [22] 四条好雄, 1971. 分析化学 (日) 20:980
- [23] American Society for Testing and Materials, 1955. Standard Method of Test for Total Aluminum and Aluminum in Industrial Water. In ASTM. *Standards*, Part 7, Philadephia, 1308
- [24] Dougan W R and Wilson A L, 1974. The Absorptionetric Determinaion of Aluminum in Water, A Comparison of Some Chromogeinc Reagents and The Development of an Improved Method. *Analyyst* (London), 99:413
- [25] Kahn H C, 1973. The Determination of Metallic Elements in Wastes and Waters with the Graphite Furnace. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 3:121
- [26] Fujinaga T et al., 1971. Radioactivation Analysis of Aluminum, Vanadium, Copper, Molybdenum, Zinc and Uranium in Natural Water Samples Using Organic Coprecipitations. *J. Radioanal. Chem.*, 13:301
- [27] Plekekis L L et al., 1973. Photofficincy of Gamma, Radiation Recording and Limits of Detection for Individul Elements in Activation Analysis Using Ge Semiconductor Detectors. *J. Radioanal. Chem.*, 15:497
- [28] Panovesky W, 1974. Determination of Substances Contained in Treated Water, Aluminum, *Acta. Hydrochem. Hydrobiol.*, 2:181

1987年1月12日收到。

THE SPECIATION AND SPECIATION STUDY OF ALUMINUM IN WATER

Luan Zhaokun

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Many studies have suggested that the reactions of Chemicals in water and variation in the speciation of aluminum are complex. The speciation study of aluminum in water is particularly significant in acidic environment and coagulation processess of water treatment, especially in the study on acidic environment. Chemical behavior of aluminum in water is now being increasingly concerned. This paper reviewed the reaction of aqueous chemistry and discussed some advance in the speciation study and the technology on speciation anaylsis of aluminum in water.