

冯成洪, 汤鸿霄. 2007. 活性羟基铝聚合物形态的 Al-Ferron 反应动力学与核磁共振光谱分析 [J]. 环境科学学报, 27(11): 1868-1873

FENG C H, TANG H X. 2007. Speciation of the reactive hydroxyl-Al polymers with Al-Ferron reaction kinetics and  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 27(11): 1868-1873

# 活性羟基铝聚合物形态的 Al-Ferron 反应动力学与核磁共振光谱分析

冯成洪, 汤鸿霄\*

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

收稿日期: 2006-07-07 修回日期: 2007-10-08 录用日期: 2007-11-21

**摘要:** 依据不同形态结构铝与 Ferron 络合反应动力学差异, 采用 Al-Ferron 络合反应动力学曲线拟和计算模式将不同温度下 (25°C 和 80°C) 制备的不同碱化度 ( $B=0.5 \sim 2.5$ ) 的羟基聚合铝溶液中羟基铝分成单体铝 ( $A_1$ )、活性羟基聚合铝 ( $A_2$ ) 和惰性凝胶高聚体铝 ( $A_3$ ) 3 种形态。此外, 结合 NMR 光谱,  $A_2$  进一步分成六圆环结构的快速反应聚合铝 ( $A_4$ ) 和以  $A_3$  为主体的慢速反应聚合铝 ( $A_5$ )。  $A_4$  和  $A_5$  与 Ferron 络合反应动力学差异明显, 动力学常数分别为  $(1 \sim 3) \times 10^{-2}$  和  $(0.6 \sim 3) \times 10^{-3}$ 。 Al-Ferron 络合反应动力学拟和计算模式可替代核磁共振光谱对溶液中的  $A_3$  含量进行测定分析。

**关键词:** 活性羟基聚合铝; 非线性最小二乘法;  $\text{K}_{\text{eq}}$  in  $A_3$

文章编号: 0253-2468(2007)11-1868-06 中图分类号: X131 文献标识码: A

## Speciation of the reactive hydroxyl-Al polymers with Al-Ferron reaction kinetics and $^{27}\text{Al}$ NMR spectroscopy

FENG Chenghong, TANG Hongxiao\*

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 7 July 2006 received in revised form 8 October 2007 accepted 21 November 2007

**Abstract:** Two sets of hydroxyl-Al solutions with the basicity ranging from 0.5 to 2.5 have been prepared under different temperatures (i.e., 25°C and 80°C). Based on the kinetic difference of reactions between Ferron with hydroxyl aluminum of various structures, hydroxyl-Al polymers in these solutions have been differentiated into three categories, i.e., monomer ( $A_1$ ), reactive hydroxyl polymer ( $A_2$ ) and non-reactive colloid ( $A_3$ ) with the Al-Ferron reaction kinetics pattern. Moreover, the  $A_2$  fraction has been further differentiated into two kinds of categories as the faster reacting polymers ( $A_4$ ) and the slower reacting polymers ( $A_5$ ). With the help of  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy, the former was considered to be composed of some  $A_6$  species while the latter can be equivalent to  $A_3$ . There exists significant difference between the reaction kinetics of Ferron with the above two categories of Al species. The kinetic rates of Ferron reactions with  $A_4$  and  $A_5$  are  $(1 \sim 3) \times 10^{-2}$  and  $(0.6 \sim 3) \times 10^{-3}$  respectively. Al-Ferron reaction kinetics can be used to quantify the content of  $A_3$  in solutions in  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy.

**Keywords:** reactive hydroxyl-Al polymer; non-linear least squares method;  $\text{K}_{\text{eq}}$  in  $A_3$

### 1 引言 (Introduction)

羟基聚合铝溶液中通常存在铝单体 ( $A_1$ )、活性羟基聚合铝 ( $A_2$ ) 和惰性凝胶高聚体 ( $A_3$ ) 3 种形态。但是, 人们更为关注的是形态最为复杂, 在水处

理、化学化工等方面应用最为广泛的活性羟基聚合铝 (Buffle et al., 1985; Stumm et al., 1962)。很多化学和仪器方法都已用于羟基铝, 尤其是活性聚合铝形态结构的表征和分析, 其中应用最为广泛的是 Ferron 逐时络合比色与核磁共振光谱两种方法

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (No. 20537020)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20537020)

作者简介: 冯成洪 (1978-), 男, 博士; \* 通讯作者 (责任作者); E-mail: fchengh@cees.ac.cn

Biography: FENG Chenghong (1978-), male, Ph.D.; \* Corresponding author; E-mail: fchengh@cees.ac.cn

(Tang et al., 1996; Wang et al., 2003; Wang et al., 1994).

$\text{Ferron}$  逐时络合比色法通常可以分为两类. 一类是经验模式, 也就是基于  $\text{Al}^{\text{Ferron}}$  络合反应动力学, 人为的设定不同形态结构的羟基聚合铝与  $\text{Ferron}$  反应时间, 对溶液中所有的铝形态进行分类. 这种方法简单, 在絮凝产品的粗略表征上有很大的应用前景. 但是, 在时间点的选取上, 不同研究者之间存在很大的差异, 导致不同研究成果之间的可比性相对较差 (Bertsch 1996). 由此, 另一类模式既  $\text{Al}^{\text{Ferron}}$  络合反应动力学拟和计算模式逐渐被采用. 很多研究者通过采用准一级动力学方程对  $\text{Al}^{\text{Ferron}}$  络合反应过程进行拟合进而分析溶液中的铝形态 (Smith 1974; Bertsch et al., 1986; Jardine et al., 1986; Parker et al., 1992). 这种模式消除了人为分类的武断性, 得到了广泛应用. 但是, 以往的研究中, 这种方法更多的关注于羟基聚合铝形态的分类研究. 尽管有些研究者结合其它方法对铝的水解聚合形态进行了分析, 但是这些研究仅是基于对  $\text{Al}^{\text{Ferron}}$  络合反应动力学参数的解释而对溶液中的铝水解聚合形态进行分析的, 所得分析结果缺乏直接证据 (Tsai et al., 1984; Batchelor et al., 1986).

而核磁共振法 (NMR) 则可以弥补此缺陷, 可以直接证明羟基聚合铝溶液中的铝单体 ( $\text{Al}_1$ ), 二聚体或三聚体 ( $\text{Al}_2$  或  $\text{Al}_3$ ),  $\text{Al}_3$  ( $[\text{AlO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ) 以及在高温条件下生成的  $\text{Al}_3$  的聚集体 (如  $\text{Al}_1$ ,  $\text{Al}_2$ ,  $\text{Al}_3$ ) 等几种形态的存在 (Akitt et al., 1988; Duffy et al., 1994). 在实际研究中, 核磁共振光谱尽管是 1 种直接并对测定样品无破坏的分析方法, 但是该仪器在使用上相对不太方便, 并且溶液中仍然存在部分形态不能被其测定分析出来.

因此, 两种方法的结合可以互为补充, 能够更好的给出絮凝剂产品中铝形态的完整信息, 是至今研究羟基聚合铝形态的 1 种相对理想的方式. 本文的研究目的是联合采用上述两种方法对溶液中的铝形态尤其是活性羟基铝聚合物结构进行分析.

## 2 实验材料和方法 (Materials and methods)

### 2.1 主要仪器

自动电位滴定仪 (Metrohm Co., 瑞士); 恒温水浴器 (Senco W201, 上海); MP220 pH 计 (Mettler Toledo 美国); ICP-OES (Perkin-Elmer Co., 美国);

Advance 500 Bruker 脉冲傅立叶核磁共振仪 (Brookhaven, 美国); 紫外可见分光光度计 (UV-VIS 8500 上海).

### 2.2 样品制备

采用自动电位滴定仪, 在氮气保护并快速搅拌的条件下 (转速不低于  $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 向浓度为  $0.27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AlCl}_3$  溶液中滴加  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液, 滴加速度为  $0.15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . 利用恒温水浴器控制反应温度, 分别在  $25^\circ\text{C}$  和  $80^\circ\text{C}$  条件下制备两组碱化度 ( $B = [\text{OH}^-] / [\text{Al}]$ ) 为  $0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$  的羟基聚合氯化铝溶液. 制备完成后, 采用去离子水定容到  $50 \text{ mL}$ , 采用 pH 计测定样品 pH 值, 并放于冰箱内保存. 总铝浓度采用 ICP-OES 进行测定.

### 2.3 $^{27}\text{Al}$ NMR 分析

采用核磁共振仪在  $500 \text{ MHz}$  共振频率下测定  $^{27}\text{Al}$  NMR 共振光谱. 实验条件是:  $P_1 = 14.0 \mu\text{s}$ ;  $PL_1 = -3.00 \text{ dB}$ ;  $NS = 128$ ;  $T = 293 \text{ K}$ . 实验中以  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaAlO}_2$  (75%  $\text{D}_2\text{O}$ ) 为内标, 铝单体 ( $\text{Al}_1$ ), 三聚体 ( $\text{Al}_3$ ),  $\text{Al}_3$  的浓度分别以  $0 \text{ ppm}$ ,  $3 \sim 5 \text{ ppm}$  和  $62.5 \text{ ppm}$  处的峰积分面积与  $80 \text{ ppm}$  处  $\text{Al}(\text{OD})_4^-$  对应峰面积的比率为依据计算而得. 核磁共振光谱中的未测出成份 ( $\text{Al}_n$ ) 由总铝扣除可测成份而得.

### 2.4 羟基铝聚合体 $\text{Al}^{\text{Ferron}}$ 逐时络合反应动力学

向  $25 \text{ mL}$  比色管中分别加入  $5.5 \text{ mL}$   $\text{Ferron}$  比色液 (配制方法见文献 (Wang et al., 2004)), 用去离子水定容到  $25 \text{ mL}$  后, 再加入  $20 \mu\text{L}$  待测样品. 快速混合后, 采用紫外可见分光光度计对混合液进行大约  $7200$  时间扫描. 铝单体与  $\text{Ferron}$  络合反应几乎是在瞬间完成, 由此可认为  $0 \sim 7200$  对应的吸光度变化主要是活性聚合铝  $\text{Al}^{\text{Ferron}}$  络合反应过程. 在分析测定时间内未与  $\text{Ferron}$  反应的铝形态为惰性凝胶高聚体 ( $\text{Al}_1$ ).

## 3 结果 (Results)

### 3.1 铝单体 ( $\text{Al}_1$ ) 测定

图 1 给出了样品中不同铝形态 ( $\text{Al}_1$ ,  $\text{Al}_2$ ,  $\text{Al}_3$ ) 与  $\text{Ferron}$  络合反应动力学示意图. 当混合反应液吸光度不再发生变化时, 其中的铝单体 ( $\text{Al}_1$ ) 以及活性聚合铝 ( $\text{Al}_2$ ) 都已经与  $\text{Ferron}$  络合反应完毕.  $\text{Al}_1 + \text{Al}_2$  总体浓度可以由此时的吸光度值转换求得. 但是, 在  $\text{Al}_1$  与  $\text{Ferron}$  反应结束点的选择上至今尚无定论. 原因是由于单体铝与  $\text{Ferron}$  反应过于迅速,

至今没有找到合适的确定方式. 对于活性聚合铝而言, 受其结构及其高聚合度的影响, 在与 Ferron 反应时表现出相对较低的反应速度. 当单体铝与 Ferron

迅速络合反应完毕后, 活性聚合铝才开始参与反应.  $A_{b1}$  参与反应的开始点可以作为  $A_{b1}$  与 Ferron 络合反应的结束点.

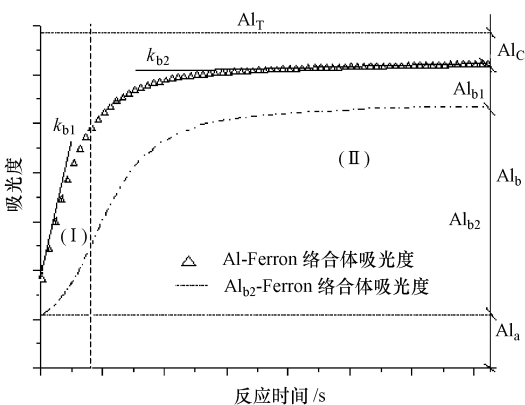


图 1 羟基聚合铝溶液与 Ferron 络合反应动力学示意图  
Fig 1 Schematic diagram of the reaction kinetics of hydroxyl-Al solutions with Ferron colorimetric solution

因此, 可采用准一级反应动力学方程对  $A_{b1}$ -Ferron 络合反应初期的动力学变化进行拟和计算, 寻求  $A_{b1}$  和  $A_{b1}$  与 Ferron 反应的分界点. 该方程见式 (1) (Parker et al., 1992).

$$\log C_t = \log A_{b1} - (k_b/2.303) t \quad (1)$$

式中:  $C_t$  是混合反应液中任意时刻未参与反应的  $A_{b1}$  浓度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ).  $\log C_t$  直线的延长线在  $t=0$  时刻所对应的  $A_{b1}$  浓度为溶液中活性羟基聚合铝的初始浓度  $A_{b1}$ . 该点就是  $A_{b1}$  反应的开始点, 即  $A_{b1}$  反应的结束点. 在  $A_{b1}$  浓度确定的前提下, 溶液中单体铝  $A_{b1}$  浓度可由其与上述的  $A_{b1} + A_{b1}$  计算结果差值求得. 而惰性凝胶高聚体  $A_{b1}$  在测定分析时间内不与 Ferron 进行反应, 其浓度可由总铝减掉已知形态铝含量而得. 两组样品中 3 种形态的分布情况见表 1.

表 1 两组样品中羟基聚合铝形态  $A_{b1}$ -Ferron 反应动力学拟合计算结果

Table 1 Speciation of hydroxyl-Al polymers in the two sets of samples with Al-Ferron reaction kinetics

| B   | $A_{T1}/$<br>( $\text{mol L}^{-1}$ ) | pH     | $A_{b1}$<br>含量 | $A_{b2}$<br>含量 | $A_{b3}$<br>含量 | $A_{b1}$<br>含量 | $A_{b2}$<br>含量 | $k_{b1}$ | $k_{b2}$  | $R^2$    |
|-----|--------------------------------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|-----------|----------|
| 0.5 | 0.1097                               | 3.84   | 62.68%         | 36.96%         | 0.36%          | 20.92%         | 16.04%         | 0.023    | 0.00129   | 0.9997   |
|     | (0.1203)                             | (3.66) | (68.77%)       | (31.23%)       | (-a)           | (16.66%)       | (14.57%)       | (0.021)  | (0.00125) | (0.9991) |
| 1.0 | 0.1189                               | 3.92   | 49.37%         | 50.46%         | 0.17%          | 16.28%         | 34.18%         | 0.023    | 0.0009    | 0.9999   |
|     | (0.1206)                             | (3.71) | (56.23%)       | (42.27%)       | (1.50%)        | (9.30%)        | (32.97%)       | (0.020)  | (0.00165) | (0.9998) |
| 1.5 | 0.1168                               | 4.00   | 33.42%         | 62.59%         | 3.99%          | 3.91%          | 58.68%         | 0.026    | 0.00068   | 0.9999   |
|     | (0.1186)                             | (3.78) | (41.05%)       | (54.35%)       | (4.60%)        | (4.33%)        | (50.02%)       | (0.014)  | (0.00154) | (0.9998) |
| 2.0 | 0.1068                               | 4.16   | 13.58%         | 82.76%         | 3.66%          | 0.98%          | 81.78%         | 0.023    | 0.00072   | 0.9999   |
|     | (0.1188)                             | (3.87) | (23.98%)       | (69.02%)       | (7.00%)        | (0.53%)        | (68.48%)       | (0.017)  | (0.00153) | (0.9996) |
| 2.5 | 0.1088                               | 5.37   | 1.84%          | 64.88%         | 33.28%         | -              | 64.88%         | 0.037    | 0.00067   | 0.9956   |
|     | (0.1232)                             | (4.12) | (5.37%)        | (84.99%)       | (9.64%)        | (-)            | (84.99%)       | (0.011)  | (0.00151) | (0.9997) |

注: 1) - 未测出; 未加 ( ) 的数据为制备温度为 25°C 的样品数据, 加 ( ) 的数据为制备温度为 80°C 的样品数据

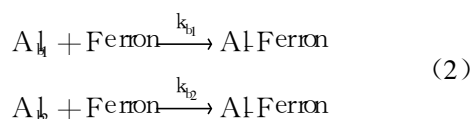
### 3.2 $A_{b1}$ -Ferron 络合反应动力学拟和计算

羟基聚合铝溶液与 Ferron 比色液混合后,  $A_{b1}$  与 Ferron 反应在瞬间完成.  $A_{b1}$ -Ferron 反应动力学曲线 (如图 1 中三角曲线所示) 主要反映了  $A_{b1}$  与 Ferron 的络合反应过程. 但是, 从图中  $A_{b1}$ -Ferron 络合反应动力学变化过程可以看出, 活性聚合铝 ( $A_{b1}$ ) 仍可以分成两类: 快速反应活性聚合铝 ( $A_{b1}$ ) 和慢速反应活性聚合铝 ( $A_{b2}$ ).

图 1 中, (I) 和 (II) 分别代表  $A_{b1}$ -Ferron 反应过程的前期和后期. 在前期, 由于  $A_{b1}$  反应速度较快, 是参与反应主要铝形态, 动力学曲线斜率 ( $k_{b1}$ ) 主要反映  $A_{b1}$ -Ferron 反应速率. 随着反应时间的延长, 混合反应液中  $A_{b1}$  含量迅速减少而  $A_{b2}$  反应速度较慢, 其含量仍然较高, 成为此阶段参与反应的主导

铝形态. 曲线斜率  $k_{b2}$  主要代表了  $A_{b2}$ -Ferron 反应动力学过程. 图 1 中点杠曲线给出了  $A_{b2}$ -Ferron 络合吸光度随时间变化的示意图. 图中, 两条曲线 (点杠曲线和三角曲线) 的差值随时间的变化则可以反映了  $A_{b1}$ -Ferron 络合吸光度随时间的变化.

$A_{b1}$  和  $A_{b2}$  与 Ferron 的不可逆双分子反应过程可表示为式 (2) (Jardine et al., 1986).



式中,  $k_{b1}$  和  $k_{b2}$  分别是  $A_{b1}$  和  $A_{b2}$  与 Ferron 反应的正向反应速率常数. 由于聚合铝是以分解成单体的形式与 Ferron 反应,  $\text{Al-Ferron}$  为它们共同的反应产物. 在保持混合反应液中 Ferron/ $A_{b1}$  摩尔比足够

大的条件下, 上述的两个平行反应可采用式 (3) 中两个准一级动力学方程进行描述.

$$\begin{aligned} A_{b1} &= A_{b1}^0 e^{-k_{b1} t} \\ A_{b2} &= A_{b2}^0 e^{-k_{b2} t} \end{aligned} \quad (3)$$

式中,  $A_{b1}^0$  和  $A_{b2}^0$  分别是  $A_{b1}$  与  $A_{b2}$  初始浓度;  $A_{b1}$  与  $A_{b2}$  是两者在任意时刻的浓度. 由于  $A_{b1}$  和  $A_{b2}$  与 Ferron 反应生成同一产物, 混合反应液中任意时刻未参与反应的活性羟基聚合铝浓度 ( $C_t$ ) 可以表示为式 (4).

$$C_t = A_{b1}^0 - A_{b1} + A_{b2}^0 - A_{b2} \quad (4)$$

由于反应液中活性羟基聚合铝  $A_b$  总浓度可以由式 (1) 求得, 并且  $A_b = A_{b1} + A_{b2}$ , 因此, 式 (4) 可以转化成式 (5).

$$A_b - C_t = A_{b1}^0 e^{-k_{b1} t} + A_{b2}^0 e^{-k_{b2} t} \quad (5)$$

反应混合液吸光度不再发生变化时, 溶液中所有的活性铝均与 Ferron 络合完毕. 因此, 可采用式 (5) 对这一时刻前的 Al<sup>3+</sup>/Ferron 络合反应动力学 (如: 前 1000 s) 进行拟合计算分析, 寻求  $A_{b1}$  和  $A_{b2}$  反应分界点. 本文采用 OriginPro 7.5 软件的非线性最小二乘法技术在 95% 置信区间内对两组样品中的前 1000 s  $A_b$ -Ferron 络合反应动力学变化进行拟合计算, 结果见表 1 和图 2. 从表 1 可以看出, 方程 (5) 可以很好的对两组溶液中的活性羟基聚合铝与 Ferron 络合反应动力学变化过程进行描述 ( $R^2 > 0.99$ ).

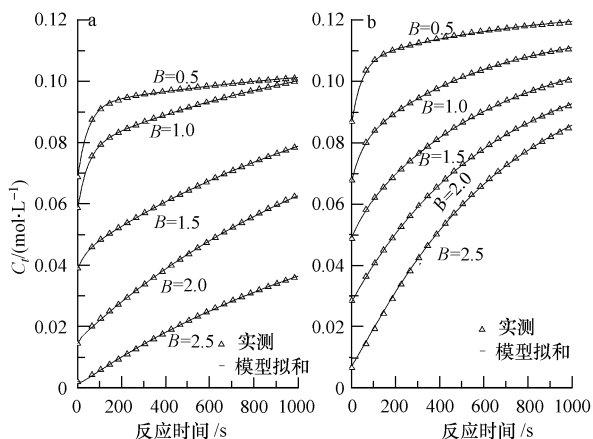


图 2 不同温度下 (a 25°C, b 80°C) 制备的不同碱化度聚合铝与 Ferron 反应动力学

Fig 2 Reaction kinetics of Ferron with reactive hydroxyl-Al polymers in the two sets of samples with different B values and different preparation temperatures (a 25°C, b 80°C)

### 3.3 活性羟基聚合铝形态 NMR 法分析

<sup>27</sup>Al NMR 光谱对两组样品的分析测定谱图见图 3. 图中每一个峰分别对应于溶液中的 1 种铝形态, 其强度与其对应的铝形态含量呈线性关系. 两组样品中不同形态铝核磁共振光谱分析结果见表 2 作为对比, Ferron 法测定分析结果也加入到表 2 中.

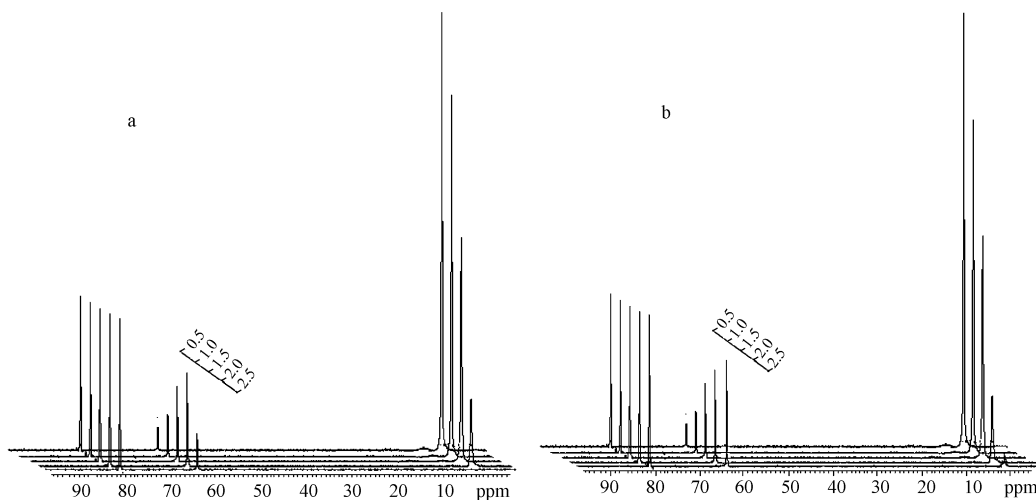


图 3 不同温度下 (a 25°C, b 80°C) 制备的两组不同碱化度 (B) 的样品核磁共振分析谱图

Fig 3 <sup>27</sup>Al NMR spectra of the two sets of samples with different B values and various preparation temperatures (a 25°C, b 80°C)

表 2 两组羟基聚合铝溶液的核磁共振及 Ferron法测定结果对比

Table 2 Comparison of the analysis results of the two sets of hydroxyaluminum solutions with  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy and Ferron assay

| B   | $\text{Al}_n$ 含量   | $\text{Al}_3$ 含量 | $\text{Al}_3$ 含量   | $\text{Al}_n$ 含量   | $\text{Al}_n$ 含量   | $\text{Al}_n$ 含量   | $\text{Al}_n$ 含量   | $\text{Al}_n$ 含量   | $\text{Al}_n$ 含量  |
|-----|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 0.5 | 53.35%<br>(62.07%) | 4.34%<br>(5.02%) | 24.37%<br>(20.81%) | 17.93%<br>(12.10%) | 62.68%<br>(68.77%) | 36.96%<br>(31.23%) | 20.92%<br>(16.66%) | 16.04%<br>(14.57%) | 0.36%<br>(—)      |
| 1.0 | 37.69%<br>(43.26%) | 2.75%<br>(3.52%) | 36.39%<br>(34.66%) | 23.17%<br>(18.56%) | 49.37%<br>(56.23%) | 50.46%<br>(42.27%) | 16.28%<br>(9.30%)  | 34.18%<br>(32.97%) | 0.17%<br>(1.50%)  |
| 1.5 | 26.30%<br>(31.86%) | 2.28%<br>(—)     | 56.79%<br>(51.59%) | 14.64%<br>(16.55%) | 33.42%<br>(41.05%) | 62.59%<br>(54.35%) | 3.91%<br>(4.33%)   | 58.68%<br>(50.02%) | 3.99%<br>(4.60%)  |
| 2.0 | 12.41%<br>(16.51%) | —<br>(—)         | 77.85%<br>(63.47%) | 9.75%<br>(20.02%)  | 13.58%<br>(23.98%) | 82.76%<br>(69.02%) | 0.98%<br>(0.53%)   | 81.78%<br>(68.48%) | 3.66%<br>(7.00%)  |
| 2.5 | 0<br>(2.77%)       | —<br>(—)         | 43.19%<br>(68.51%) | 56.81%<br>(28.72%) | 1.84%<br>(5.37%)   | 64.88%<br>(84.99%) | —<br>(—)           | 64.88%<br>(84.99%) | 33.28%<br>(9.64%) |

注: 1) — 未测出; 2) 未加 ( ) 的数据为制备温度为  $25^\circ\text{C}$  的样品数据, 加 ( ) 的数据为制备温度为  $80^\circ\text{C}$  的样品数据

从表 1、表 2 可以看出, Ferron 动力学法所得单体铝 ( $\text{Al}_1$ ) 含量在不同碱化度的样品中均大于核磁共振光谱测定的单体铝含量 ( $\text{Al}_n$ ), 原因是部分与 Ferron 络合反应速度较快的低聚体 (如  $\text{Al}_3$ ) 也被计算在内, 但是仅有存在于低碱化度样品中的三聚体 ( $\text{Al}_3$ ) 可以被 NMR 光谱测定出来 (见图 3) (Akitt et al., 1988; Wang et al., 2003). 对于活性羟基聚合铝而言, NMR 光谱测定的  $\text{Al}_n$  形态随碱化度的变化趋势类似于 Ferron 法测定的  $\text{Al}_1$ . 但是从整体上看,  $\text{Al}_n$  含量在不同碱化度的样品中均大于  $\text{Al}_3$ . 这说明, 除  $\text{Al}_3$  外,  $\text{Al}_n$  中应该还存在其它形态的羟基聚合铝, 而这些铝形态不能被 NMR 光谱测出, 但是在测定分析时间内可以与 Ferron 发生络合反应.

从表 2 可以看出, 在大多数样品中尤其是在碱化度为 1.0~2.0 的样品中,  $\text{Al}_n$  与  $\text{Al}_3$  含量有着很好的对应关系. 对于高碱化度 ( $B=2.5$ ) 的样品,  $\text{Al}_n$  的含量明显的高于  $\text{Al}_3$ , 原因是由于部分  $\text{Al}_3$  发生聚集, 而生成的高聚体 (如:  $\text{Al}_6$ 、 $\text{Al}_8$  或  $\text{Al}_9$ ) 在本文采用的 NMR 技术中无法测定出来, 但是这部分结构体类似于  $\text{Al}_3$ . 因此, 它们可以与 Ferron 发生络合反应, 并表现出与  $\text{Al}_3$  相同的动力学 (Parker et al., 1992). 但是, 对于低碱化度 ( $B=0.5$ ) 的样品,  $\text{Al}_n$  含量略低于  $\text{Al}_3$ . 这是由于在这些样品中, 低聚体含量较高, 所需反应时间相对较长, 并且溶液 pH 相对较低, 部分  $\text{Al}_n$  在反应初期参与了与 Ferron 的络合反应, 在拟和计算过程中归入  $\text{Al}_n$  成份. 然而, 从整体上看, 考虑测定方法误差的影响,  $\text{Al}_n$  Ferron 络合反应动力学拟合计算结果中的  $\text{Al}_n$  形态可等同于核磁共振测定的  $\text{Al}_3$  形态.

综上所述, 活性羟基聚合铝  $\text{Al}_n$  与  $\text{Al}_3$  在不同样品中的差异主要归因于  $\text{Al}_n$  形态的存在. 为此, 本文

进一步分析了  $\text{Al}_n$  形态. 在较低碱化度样品中,  $\text{Al}_n$  含量在两组样品中都略大于 NMR 法未测出铝形态 ( $\text{Al}_n$ ) 含量. 这可以在一定程度上进一步解释这些样品中  $\text{Al}_n$  含量低于  $\text{Al}_3$  的原因. 由于这些样品中的惰性凝胶高聚体 ( $\text{Al}_n$ ) 含量很低 (见表 2), 因此, 这些样品中的  $\text{Al}_n$  主要是由低聚体组成, 而  $\text{Al}_n$  主要成份也应是低聚体. 基于小角度 X 射线衍射技术 (SAXS), Singh 和 Keefer 认为这些低聚体是由一些  $\text{Al}_6$  形态的铝组成 (Singhal et al., 1994).  $\text{Al}_n$  形态的铝主要是以  $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{126}^+$  或  $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}(\text{H}_2\text{O})_{168}^+$  (双六圆环结合体) 为主要单元, 这一研究成果已经被很多研究者所接受 (Bi et al., 2004; Wang et al., 2003; 汤鸿霄, 2006). 随着碱化度的升高, 低聚体向高聚体转化,  $\text{Al}_n$  含量逐渐降低. 在高碱化度 ( $B=2.5$ ) 的样品中,  $\text{Al}_n$  含量降到最低, 而惰性凝胶高聚体 ( $\text{Al}_n$ ) 含量则增加到最大. 此时, 上述提到  $\text{Al}_n$  中高聚体铝以及所有的凝胶高聚体 ( $\text{Al}_n$ ) 构成了  $\text{Al}_n$  中的主要铝形态.

### 3.4 反应动力学拟和计算常数

$\text{Al}$ -Ferron 络合反应动力学常数 ( $k_1$  和  $k_2$ ) 通常是溶液中聚合铝与 Ferron 络合反应动力学的统计平均结果, 是具有类似特性的所有聚合铝反应过程的共同表征结果. 对于任何一组样品的分析结果而言, 反应动力学拟合计算常数  $k_1$  (数量级在  $10^{-2}$ ) 都远大于  $k_2$  (数量级在  $10^{-3}$  或  $10^{-4}$ ). 这进一步说明两类物质在形态结构上差别较大, 与 Ferron 反应动力学具有明显的差异 (Jardine et al., 1986).

对于  $k_1$  而言, 尽管两组样品的拟和计算结果均在同一数量级 ( $10^{-2}$ ), 但不同碱化度样品的  $k_1$  差异较为明显. 尽管  $\text{Al}_n$  中的聚合铝基本结构单元都是由  $\text{Al}_6$  组成, 但是在不同碱化度样品中,  $\text{Al}_n$  成份相

对复杂, 不同样品中存在的主要羟基铝聚合度存在差异。同时,  $A_{14}$  中的三聚体和其它低聚体在不同碱化度样品中所占的比例存在的差异, 这也会导致拟合计算常数的差异。而对于  $A_{15}$  而言, 其含量随着碱化度的升高并在样品中快速占据主导地位, 但是反映其动力学变化的速率常数 ( $k_2$ ) 随碱化度的变化很小。这表明, 在这些样品中, 慢速反应聚集体  $A_{15}$  具有类似的结构形态, 其主导成份相对单一。这也进一步验证了上述关于核磁共振法所测成份  $A_{15}$  等同于 Ferron 法中反应速度相对较慢的活性聚合铝 ( $A_{15}$ ) 的推论。尽管两组样品的  $k_2$  分布存在差异, 但是此差异相对较小。通常, 拟合计算动力学常数受反应过程中很多因素的影响, 如: 参与反应的物质浓度、反应温度、溶液中酸碱度等 (Tsai et al., 1984)。因此, 两组样品制备条件的差异以及由此引发的样品特性的差异都会引起两组样品中  $k_2$  数值的稍微变化。由此可知, 差异的存在是不可避免的, 但不足以影响对同一组样品中不同活性羟基聚合铝形态结构的分类分析。况且对同一组样品而言, 不同样品间的  $k_2$  差异甚小。

#### 4 结论 (Conclusions)

1) Al-Ferron 络合反应动力学与 NMR 光谱结合使用为羟基聚合铝形态研究提供了 1 种更全面、合理的方式。

2) 六圆环结构的聚合铝与 Keggin 结构的  $A_{15}$  聚合铝可共存于羟基聚合铝溶液。

3) 羟基聚合铝溶液中不同形态结构铝与 Ferron 络合反应动力学常数可以作为铝形态结构分析的 1 种有效方式。

责任作者简介: 汤鸿霄 (1931—), 男, 环境水质学和环境工程专家, 中国工程院院士。主要研究领域为微界面水质过程, 水体颗粒物, 污染沉积物, 吸附絮凝理论、高效水处理工艺技术。

#### References

Akitt JW, Eideis JM. 1988. Multinuclear magnetic resonances studies of the hydrolysis of aluminum (III). Part 8. Base hydrolysis monitored at very high magnetic field [J]. *J Chem Soc Dalton Trans* 6: 1347—1355

Batchelor B, McEwen J B, Perry R. 1986. Kinetics of aluminum hydrolysis: Measurement and characterization of reaction products [J]. *Environ Sci Technol* 20: 891—894

Bertsch PM, Layton W J, Bamhiser R I. 1986. Speciation of hydroxy-

aluminum solutions by wet chemical and aluminum-27 NMR methods [J]. *Soil Sci Soc Am J* 50: 1449—1454

Bertsch P M, Parker D R. 1996. Aqueous polynuclear aluminum species: The environmental chemistry of aluminum 2<sup>nd</sup> ed [M]. Boca Raton: Sponosig Ed. CRC Press: 117—168

Bi S P, Wang C Y, Cao Q et al. 2004. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin-A<sub>13</sub> model [J]. *Coordination Chemistry Reviews* 248: 441—455

Buffe J, Panhassanthy N, Haerdi W. 1985. Importance of speciation methods in analytical control of water treatment processes with application to fluoride removal from waste waters [J]. *Water Res* 19 (1): 7—23

Duffy S J, Vanjon G W. 1994. Characterization of amorphous aluminum hydroxide by the Ferron method [J]. *Environ Sci Technol* 28: 1950—1956

Jardine P M, Zealy I W. 1986. Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential kinetic reactions with Ferron [J]. *Soil Sci Soc Am J* 50: 895—900

Parker D R, Bertsch P M. 1992. Identification and quantification of the A<sub>13</sub> tridecaneric polymerization using Ferron [J]. *Environ Sci Technol* 26 (5): 908—914

Singhal A, Keefer K D. 1994. A study of aluminum speciation in aluminum chloride solutions by small angle x-ray scattering and <sup>27</sup>Al NMR [J]. *J Mater Res* 9 (8): 1973—1983

Smith R W. 1971. Reactions among equilibrium and non-equilibrium aqueous species of aluminum hydroxyl complexes [J]. *Adv Chem Ser* 106: 250—279

Stumm W, Morgan J J. 1962. Chemical aspects of coagulation [J]. *Am Water Works Assoc J* 54: 971—992

Tang H X. 2006. Inorganic polymer flocculation theory and flocculants [M]. Beijing: China Architecture & Building Press: 32—89 (in Chinese)

Tang H X, Luan Z K. 1996. The different behavior and mechanism between inorganic polymer flocculants and traditional coagulants [A]. H H Hahn et al (Eds), *Chemical water and wastewater treatment (IV)*, Springer-Verlag: 83—93

Tsai P P, Hsu P H. 1984. Studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-Ferron reactions and sulfate precipitation [J]. *Soil Sci Soc Am J* 48: 59—65

Wang D S, Sun W, Xu Y et al. 2004. Speciation stability of inorganic polymer flocculant PAC [J]. *Colloids and Surf* 243: 1—10

Wang S L, Wang M K, Thou Y M. 2003. Effect of temperatures on formation and transformation of hydrolytic aluminum in aqueous solutions [J]. *Colloids Surf* 231: 143—157

Wang W Z, Hsu P H. 1994. The nature of polynuclear OH-Al complexes in laboratory-hydrolyzed and commercial hydroxyl aluminum solutions [J]. *Clays and Clay Minerals* 42 (3): 356—368

#### 中文参考文献

汤鸿霄著. 2006. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社: 32—89