



聚合 Al_{13} 晶体的制备及表征

罗明标^{1,2} 王趁义¹ 刘淑娟² 毕树平^{*1}

(¹ 南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(² 东华理工学院应用化学系, 临川 344000)

关键词: 聚合 Al_{13} 形态 晶体表征 标准物质
分类号: O614.3⁺¹ O6332 O653

近几十年来, 环境污染的日益严重使人们对健康问题和全球生态系统越来越关注。由于一个元素的生物可给性在很大程度上取决于它存在的物理化学形态和浓度, 准确测定环境和生物体系中的痕量元素的不同形态是研究这些元素的生物毒性、生物有效性和传输机理的关键。形态分析成了当今分析化学的一个热门研究领域^[1,2]。目前, 制约形态分析方法发展的关键因素之一是缺少可以用于形态分析的形态标准物质。开展形态标准物质的研究是实现从人为定义的形态分析向真正意义形态分析转变的关键之一^[3]。在铝的形态分析中, 过去人们把主要精力放在研究单核铝形态分析上, 对于聚合铝形态的分析研究不多^[4]。目前, 主要的聚合铝形态分析方法有试铁灵(Ferron)逐时光度法^[5]和 ^{27}Al NMR 法^[6]。试铁灵逐时光度法简便快速, 但对于聚合铝形态的划分是一种人为操作定义。 ^{27}Al NMR 光谱法是一种从真正意义上测定铝形态的方法, $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ (Al_{13}) 形态的化学位移在 63.5 ppm^[7,8]而 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (Al_2) 形态的化学位移在 4.2 ppm^[9], 但该方法灵敏度低, 不能准确测定一般环境样品中痕量的聚合铝形态。造成实现单一聚合铝形态测定十分困难的重要原因之一也是由于缺少聚合铝形态标准。尽管过去已有一些文献^[10,11], 从研究铝的水解、聚合的角度获得了 Al_{13} 的硫酸盐晶体, 但还没有人从制备 Al_{13} 形态标准物质的角度来研究 Al_{13} 硫酸盐晶体的制备条件, 并对其进行表征。本

文的目的是通过条件的优化, 制备出单一晶形的聚合铝(Al_{13})硫酸盐晶体, 通过表征, 确定该晶体的结构、分子式和分子量, 并对由该硫酸盐晶体所制备的聚合铝标准溶液的性能进行研究, 为实现真正意义的聚合铝的形态分析而创造条件。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用的化学试剂都是分析纯。所用的水都是二次蒸馏水。

三氯化铝: $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 氢氧化钠: $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 硫酸钠: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 铝标准溶液: $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 醋酸-醋酸钠缓冲溶液: pH=5.0(冰 HAc 60 mL, 加无水 NaAc 160 g, 以水稀释至 1L); 显色剂: 0.05 % 的试铁灵溶液 (w/v); UV-260 型分光光度计(日本, 岛津); SM-X650 扫描电子显微分析仪(日本, 日立); D/Max-RA 旋转阳极 X 射线衍射仪(日本, Rigaku); Atomscan16 ICP-AES(美国, TJA); Solaar 929 原子吸收仪(英国, Unicam)。

1.2 聚合硫酸盐晶体的制备

取 25 mL $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AlCl_3 溶液于 250 mL 双层玻璃杯中, 用超级恒温水浴加热溶液至 80°C , 在强力电磁搅拌下, 慢慢滴加一定体积(根据羟铝比的要求) $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH (滴加速度不能超过 $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 冷却至室温, 放置 24~48 h(熟化), 加入 62.5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液, 陈化 48 h, 过滤, 用蒸馏水洗涤晶体 2 遍, 用 70 % 乙醇溶液洗涤晶体 2

收稿日期: 2003-06-09。收修改稿日期: 2003-08-29。

国家自然科学基金资助项目(No.49831005, 29777013)和教育部优秀青年教师基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: bisp@nju.nj.cn

第一作者: 罗明标, 男, 40 岁, 博士生; 研究方向: 环境分析化学。

遍,自然风干,储存在干燥器中备用。

1.3 聚合 Al_{13} 标准溶液的制备

由于聚合 Al_{13} 的硫酸盐晶体难溶于水,为了制备 Al_{13} 的标准溶液,我们采用加入硝酸钡 ($n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{Ba}^{2+})=1:1$),使 Al_{13} 的硫酸盐转换成可溶性的硝酸盐。加入 1.44 g 制备的 Al_{13} 硫酸盐晶体和 1.05 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 于 400 mL 水中,在超声波发生器上超声溶解 4 h,溶液过 0.1 μm 滤膜,将滤液定容至 1000 mL 后贮存在高密度聚乙烯瓶中。使用前用 ICP-AES 测定该溶液中总铝的浓度。

1.4 试铁灵逐时光度法

取一定体积待测溶液于 50 mL 容量瓶中,加水稀释至 20~30 mL,加入 5 mL pH 5.0 的缓冲溶液,5 mL 试铁灵显色剂(0.05 %,w/v),定容,摇匀后在 370 nm 处用 2 cm 比色皿以试剂空白为参比测定吸光度^[5]。在 1 min 内与试铁灵显色反应的是无机单核铝,在 1~120 min 内与试铁灵显色反应的是低、中聚合铝(主要是 Al_{13}),高聚合态铝要在 120 min 以后才开始与试铁灵反应。

2 结果与讨论

2.1 羟铝比对聚合铝形成的影响

按实验方法,加入不同量的 NaOH,使羟铝比 $R=n(\text{OH}^-)/n(\text{Al}^{3+})$ 分别为 0、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0,熟化 24h,取一定体积的聚合铝溶液,用试铁灵逐时光度法测定,显色时间与吸收值的关系见图 1。

从图 1 中可以看出:单核铝($R=0$)和 Ferron 迅速反应,吸收值不随时间变化而变化;羟铝比(R)从 1 到 2.5 聚合程度依次加强,溶液中的单核铝含量逐步减少,当 $R=2.5$ 时,1 min 内的吸光度为零。当 $R=3$ 时,铝形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,该沉淀不与 Ferron 发生显色反应。这表明羟铝比在 2.0~2.5 的范围内有利于聚合铝形态(Al_{13})的形成。

2.2 熟化时间对聚合铝形成的影响

为了考证在加入 NaOH 后放置时间(熟化时间)对聚合铝形态形成的影响,我们试验了在羟铝比为 2.2 时,3 个不同熟化时间下样品与试铁灵的逐时光度法曲线(图 2)。

实验表明,熟化时间在 10 min 时,溶液中的聚合铝含量很低,而在 24~48 h 内,溶液中聚合铝含量最高,但熟化时间太长,聚合铝会逐步向更稳定的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀转变^[9]。本实验采用在加 NaOH 后放置

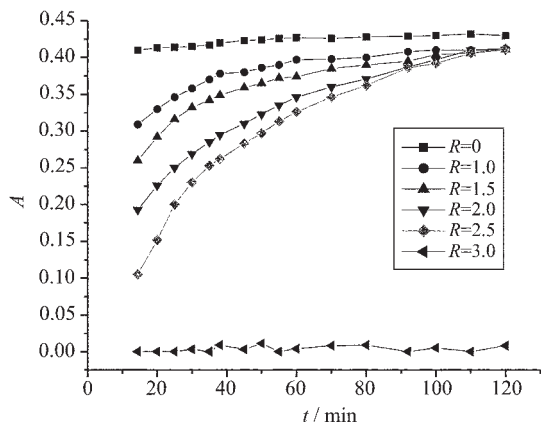


图 1 不同羟铝比对聚合铝形成的影响

Fig.1 Effect of different R on the formation of polynuclear Al_{13} solution
Aging time: 24 h.

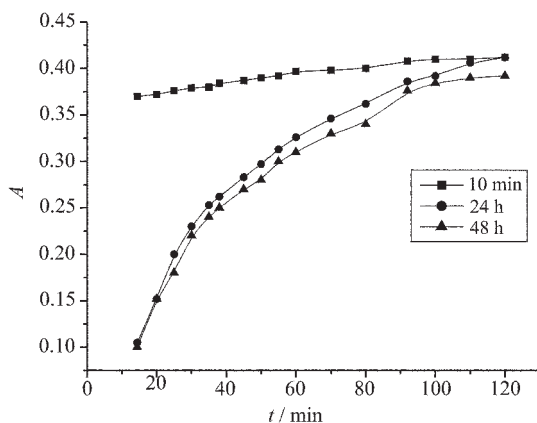


图 2 熟化时间对聚合铝形成的影响

Fig.2 Effect of aging time on the formation of polynuclear aluminum ($R=2.2$)

24 h,以便获得最高浓度的聚合铝形态。

2.3 加碱时的温度、速度和搅拌程度对聚合铝形成的影响

加碱时的温度、速度和搅拌程度对聚合铝形成有较大的影响。实验中我们希望单位体积中获得的聚合铝的量,但碱的浓度大就容易局部产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。提高反应温度和对溶液进行搅拌,能在一定程度上解决这个问题。本实验中我们选择在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下加碱,加碱速度控制在 4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右,加碱时对溶液的搅拌速度控制为 400 rpm。在此条件下,实验中没有观察到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀的形成。

2.4 熟化过程中聚合铝溶液 pH 的变化

观察了在熟化过程中溶液 pH 的变化情况。实验表明,随着熟化时间的延长,溶液 pH 值略有降低,

但 pH 变化不超过 0.2, 这是由于聚合过程中羟基参加了聚合, 而释放氢离子, 使溶液的 pH 略有降低。这进一步说明了熟化过程是铝的一个聚合过程, 熟化时间对聚合铝的形态和含量都会产生影响。

2.5 不同羟铝比对聚合铝硫酸盐晶体形成的影响

对不同 R 的聚合铝溶液, 加入 62.5 mL Na_2SO_4 后, 放置 48 h, 在此期间对所形成的晶体进行观察, 结果表明: R 在 1.6~2.5 范围内都可以生成很完美的四面体, 说明在此羟铝比范围内, 只要其它条件合适, 聚合铝主要以 Al_{13} 形式存在; 当 R 大于 2.7 时, 生成的硫酸盐晶体形状为斜方柱状。

2.6 硫酸钠用量对铝的硫酸盐晶体的影响

根据前人的工作, 制备聚合 Al_{13} 硫酸盐晶体的方法主要有三个, 分别是形成硫酸盐晶体、硒酸盐晶体和在乙醇中沉淀。在本实验中, 我们考虑到制备的成本和对后续测定的影响, 采用加入硫酸钠来制备聚合铝晶体。试验了不同 SO_4^{2-} 、 Al^{3+} 物质的量之比下溶液中残余铝的情况, 结果表明当 $n(\text{SO}_4^{2-}) / n(\text{Al}^{3+})$ 为 1 时, 反应速度最快且溶液中剩余铝量最小。

2.7 陈化时间对聚合铝硫酸盐晶体形状的影响

在聚合铝溶液中加入 Na_2SO_4 溶液, 静置(陈化)一段时间的目的是让硫酸盐晶体形成、生长。实验表明, 在加入 Na_2SO_4 溶液后 2 h 就有晶体形成, 随着时间的增加, 晶体越来越多, 40 h 后基本不变。本实验中, 我们采用的陈化时间为 48 h。实验中我们发现, 在大多数条件下, 在聚合铝溶液中加入 Na_2SO_4 溶液并存放 24 h 后, 在显微镜下可以看到多种晶体(见图 3a)。这些晶体是不同形态聚合铝的硫酸盐晶体。其中只有四面体已被前人证明是 Al_{13} 的硫酸盐晶体^[9,12]。所以, 我们要严格控制条件, 只获取四面体晶体, 该晶体就是单一聚合铝形态—— Al_{13} 的硫酸盐晶体。

通过以上实验, 我们通过严格控制羟铝比、熟化时间和一定陈化时间, 就可以分别获得三种单一型的硫酸铝晶体。

获得单一梳状晶体的条件是: $R < 2$; 加入 NaOH 后立即加入 Na_2SO_4 陈化 24 h, 形成单一的梳状晶体, 见图 3b。

获得单一四面体晶体的条件是: $R = 2 \sim 2.5$; 在 80°C 下加入 NaOH , 熟化 24~48h, 加入 Na_2SO_4 后陈化 48h, 形成完美的四面体晶体, 见图 3c。

获得单一斜方柱状晶体的条件是: $R = 2.7$; 在

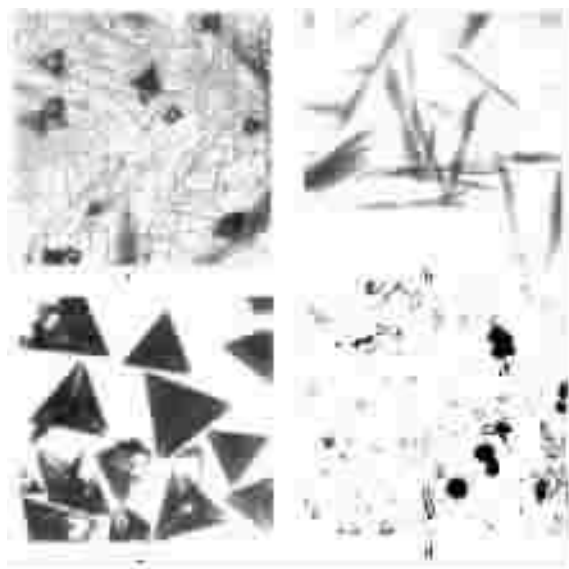


图 3 聚合铝硫酸盐晶体的形状

Fig.3 Morphology of crystalline basic Al_{13} sulfates crystal

a: mixture crystal, b: pectination crystal,

c: tetranedral crystal, d: elongated prismatic crystal

80°C 下加入 NaOH , 熟化 24~48h 以上, 加入 Na_2SO_4 后放置 48h, 形成单一的斜方柱晶体, 见图 3d。

2.8 晶体的表征

对所获得的 3 种硫酸铝晶体用旋转阳极 X 射线衍射分析法进行分析, 谱图见图 4。

四面体晶体的 d 值分别为 10.35、5.16 和 3.43 的 3 个峰, 和文献^[9]的 Al_{13} 硫酸盐晶体标准图谱中的 3 个 d 值峰(10.24、5.13 和 3.43)非常吻合, 表明该四面体晶体是 Al_{13} 硫酸盐晶体。

2.9 聚合 Al_{13} 的硫酸盐晶体分子式的确定

准确称取已烘干的四面体硫酸盐晶体 0.1000 g 于 200 mL 烧杯中, 加入 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 加热至样品完全溶解, 用二次蒸馏水定容至 100 mL。分别用氟化钾置换 EDTA 滴定法^[13]、火焰原子发射光谱法^[14]和 EDTA 间接滴定法测定了铝、钠和硫酸根含量^[15], 结果表明 Na^+ 、 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 的含量分别为 1.55 %、24.49 % 和 26.6 %。 $n(\text{Na}^+) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{SO}_4^{2-}) = 0.067 : 0.907 : 0.277 \approx 1 : 13 : 4$, 结合文献资料^[16], 我们推断其分子结构式为: $[\text{NaAlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4$, 分子量为 1446.02。各元素理论值和实测值结果对照见表 1。从表 1 的结果可以看出, 实测值和理论值非常吻合。

2.10 聚合 Al_{13} 标准溶液的制备和表征

为了保证 Al_{13} 硫酸盐晶体四面体在制备成溶液

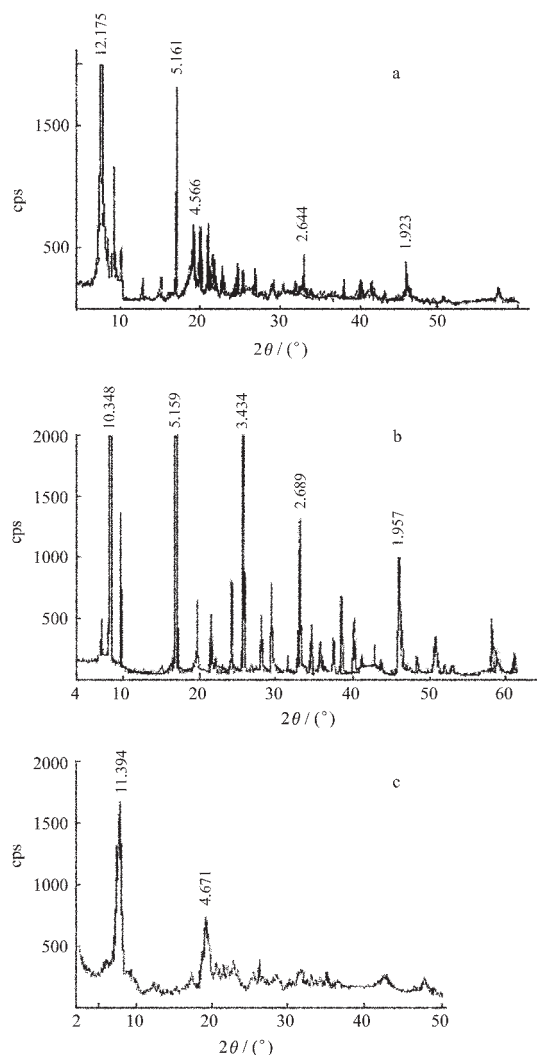


图 4 聚合铝硫酸盐晶体的 XRD 图谱

Fig.4 XRD of polynuclear aluminum sulfates crystal
a: pectination crystal, b: tetranedral crystal,
c: elongated prismatic crystal

后为 Al_{13} 标准溶液,我们采取硫酸钡沉淀,超声波溶解技术。称取上述纯化了的四面体 1.44 g, 加入 1.04 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,用超声波作用 4 h,然后过 0.1 μm 滤膜,滤液定容至 1000 mL 后贮存在高密度聚乙烯瓶中。该贮备液中 Al_{13} 的理论浓度为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在使用前,取 5.0 mL 贮备液到 100 mL 容量瓶中,用二次蒸馏水稀释至刻度,由 ICP-AES 测定该工作溶液中

表 1 元素分析结果

Table 1 Results of Elementel Analysis

element	Na	Al	SO_4^{2-}
theoretical result/%	1.59	24.26	26.57
proposed result/%	1.55	24.49	26.60

总铝的实际浓度为 16.50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

Ferron 逐时光度法表征:取上述聚合 Al_{13} 标准的工作溶液 3 mL,用二次蒸馏水稀释至 50 mL,按逐时光度法显色,测定。结果见图 5。

从图 5 可以看出,经纯化后制备的 Al_{13} 标准溶液在 1 min 内的吸光值几乎为零,这说明该溶液中单核铝形态可以忽略不计。所制备的溶液在 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存 7 d,用 ICP-AES 测定铝的总量和用 Ferron 逐时光度法测定聚合铝的含量都未见明显的变化。

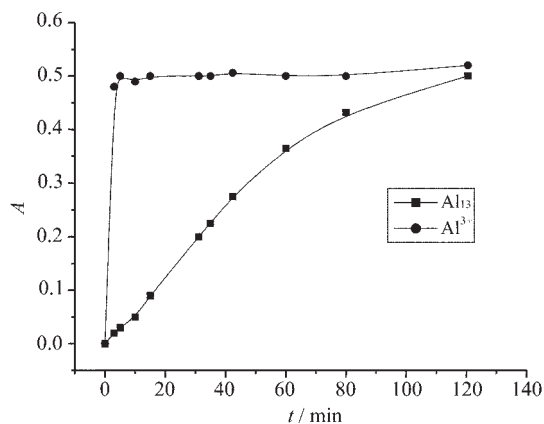
图 5 Al_{13} 标准溶液的逐时光度曲线

Fig.5 Timed spectrophotometric curve of Al_{13} reacted with Ferron
 Al^{3+} : 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
total Al in Al_{13} : 0.99 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

3 结 论

(1) 氢氧化钠中和三氯化铝溶液后再加硫酸钠,控制一定条件可以获得三种不同形状的硫酸盐晶体,其中四面体晶体为 Al_{13} 的硫酸盐晶体。

(2) 对几种晶体进行表征和分析,确定了该四面体晶体的分子式为: $[\text{NaAlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4$, 分子量为 1446.02。

(3) 用 Al_{13} 的硫酸盐晶体制备的标准溶液性能稳定,可以作为 Al_{13} 聚合铝形态的标准溶液。

参 考 文 献

- [1] WANG Er-Kang(汪尔康) *Advances in Analytical Chemistry* (分析化学新进展), Beijing: Science Press, 2002, p485~586.
- [2] Sposito G. *The Environmental Chemistry of Aluminum*, 2nd Ed., CRC Press, Inc. Boca Raton: Florida, 1996.
- [3] Quevauviller P. *Trends Anal. Chem.*, 2000, 19, 67.

- [4] Driscoll C.T. *Ph.D. Thesis*, (Cornell University, U.S.A.), **1980**, 103.
- [5] SHEN Yun-Hwei, Dempsey B.A. *Environ. Intern.*, **1998**, **24**, 899.
- [6] HSU Pa-Ho, CAO Dan-Xia *Soil Sci.*, **1991**, **152**, 210.
- [7] Buffle J., Parthasarathy N., Haredi W. *Water Res.*, **1985**, **19**, 7.
- [8] Bertsch P.M., Thomas G.H., Barnhisel R.L. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **1986**, **50**, 825.
- [9] WANG Wei-Zi, HSU Pa-Ho *Clays and Clay Minerals*, **1998**, **24**, 899.
- [10] WANG Dong-Sheng(王东升), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄), GAO Qiong(高 琼), SHAO Jing-Li(邵景力) *Huanjing Huaxue(Environent Chemistry)*, **2000**, **19**, 389.
- [11] ZHAO Hua-Zhang(赵华章), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), SU Yong-Bo(苏永渤), WANG Shu-Guang(王曙光) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2002**, **23**, 751.
- [12] Furrer G., Ludwig C., Schindler P.W. *J. Colloid and Interface Science*, **1992**, **149**, 56.
- [13] Standard Method-GBT 14506.4-93, *Determination of Aluminum by Titration*(氟化物取代 EDTA 络合滴定测定 Al_2O_3).
- [14] Na_2O 、 K_2O 的测定(GBT 14506.11-93).
- [15] Bureau for Environmental Conservation of China(国家环保局) *The Monitoring Methods for Water and Waste Water*(水和废水监测分析方法), Beijing: China Environmental Science Press, **1997**, p220~221.
- [16] Klopogge J.T., Frost R.L. *Spectrochimica Acta Part A*, **1999**, **55**, 163.

Preparation and Characterization of Polynuclear Al_{13} Species

LUO Ming-Biao^{1,2} WANG Chen-Yi¹ LIU Shu-Juan² BI Shu-Ping^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(²Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Linchuan 344000)

The optimum conditions for preparation of Al_{13} sulfate were investigated. Some important parameters such as the ratio of $n(\text{OH}^-)/n(\text{Al})$, reaction temperature, base injection rate, mixing intensity and ageing time were identified. The hydroxyl ligand number and aging time are determinate factors for the forming of Al_{13} . The nice tetrahedral sulfate was characterized by XRD and SEM, and the molecular formula was inferred to be $[\text{NaAlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)_4]$. This crystal was used as standard matter for preparation of polynuclear Al species (Al_{13}). The purity, stability and storage condition of the polynuclear Al_{13} solution were explored.

Keywords: polynuclear Al_{13} species characterization of crystal standard matter