

聚合氯化铝中纳米 Al_{13} 形态的分离纯化及形态表征

初永宝, 高宝玉*, 岳钦艳, 王燕, 刘玉真, 孔春燕

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要: 采用超滤法和层析法分离纯化聚合氯化铝(PAC)中的 Al_{13} 形态, 并采用 Al-Ferron 逐时络合比色法、 ^{27}Al -NMR、TEM 和粒度测定仪对分离纯化所得的 Al_{13} 形态进行了分析和表征。研究表明, 超滤法分离纯化的效果受超滤膜的孔径及 PAC 浓度的影响, 选择合适孔径的膜和 PAC 溶液浓度即可以获得高纯度的 Al_{13} , 在层析法中则随着洗脱时间延长按分子的大小依次洗脱下来, 因此截取中间组分即可得到 Al_{13} ; Al-Ferron 逐时络合比色法和 ^{27}Al -NMR 的分析结果表明, 采用上述 2 种方法分离提纯得到的样品中 Al_{13} 的含量分别可达到 90% 以上和 100%。TEM 和粒度测定结果表明, 在 $B=2.5$ 的 PAC 溶液中, Al_{13} 极少以 $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ 的单体形态存在, 而是呈二维结构的线性和枝状的聚集体, $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ 的聚集体尺寸通常在几十至几百 nm。

关键词: Al_{13} 形态; 分离纯化; 聚合氯化铝(PAC); 形态表征

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0075-05

Purification and Characterization of Nano Al_{13} Species in Polyaluminum Chloride

CHU Yong-bao, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, WANG Yan, LIU Yu-zhen, KONG Chun-yan

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The polynuclear Keggin species, $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ (Al_{13}), was firstly separated and purified from polyaluminum chloride (PAC) by the ultra-filtration and column chromatography method. The Al_{13} yield was characterized by Al-Ferron timed complexation spectrophotometry, ^{27}Al -NMR, TEM and ZATESIZER 3000 HSA. The results showed that the purified sample by the ultra-filtration method influenced by membrane pore radius and the concentration of PAC solution. High purity Al_{13} would be obtained by choosing appropriate membrane and concentration of PAC. When using the column chromatography method, the bigger molecules were eluted first, then the smaller ones. Al_{13} would be obtained by taking out the middle educt. From Al-Ferron timed complexation spectrophotometry, it was found that the obtained sample contained more than 90% and 100% of Al_{13} by using the two methods mentioned above respectively. The TEM and ZATESIZER 3000 HSA results showed that Al_{13} was mainly aggregated as line type and branch type in $B=2.5$ solution, and the size was about several decade and several hundred nm.

Key words: Al_{13} species; separation and purification; polyaluminum chloride(PAC); characterization of morphology

水处理剂是水处理过程中用量最大的产品,它在很大程度上决定着水处理技术与装备的创新发展。设施与工业流程的简化、运行费用及水质净化的质量,因此,高效水处理剂始终是水处理领域中重点发展的支柱产业^[1]。

聚合氯化铝(Polyaluminum Chloride, PAC)是铝盐在水溶液中经过水解-聚合作用形成的羟基多核配合物,它由单体、二聚体、多聚体及部分聚十三铝(用 Al_{13} 表示)等铝的羟基配合物组成^[2],其中 Al_{13} 即 $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}^{7+}$ 的粒度已鉴定为约 2.5 nm,它们时常结合成线性及枝状的聚集体, Al_{13} 的聚集体尺寸通常在几十至几百 nm^[3]。由于处于 nm 级的 Al_{13} 及聚集体投入水中后可在一定时间内具有稳定性而保持其原有形态,以其较高的电荷及较大的分子量发挥电中和及粘接架桥作用,从而取得优良的净水效果。因此, Al_{13} 及聚集体被认为是 PAC 中最佳凝聚-絮凝成分,其含量可反映产品的有效性^[4],因而,

高含量的 Al_{13} 成为目前国内外制造 PAC 产品时追求的目标。

目前对 Al_{13} 形态的分离提纯有 2 种方法:
① SO_4^{2-}/Ba^{2+} 置换法^[5]。此方法产物是聚合硝酸铝溶液,且在分离的过程中会引入大量的无机盐类。
② 利用乙醇和丙酮混合溶剂提取 PAC 中的 Al_{13} ^[6]。用该提纯方法虽可以获得较高纯度的 Al_{13} 产品,但产率过低且需要消耗大量的有机试剂,提纯成本过高。

因此深入开展 Al_{13} 的分离纯化技术及 Al_{13} 的结构和形态方面的研究^[7],不但可以为水处理领域提

收稿日期: 2003-10-30; 修订日期: 2004-01-09
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2002AA601290-5); 高等学校博士点专项科研基金资助项目(20020422001); 山东省自然科学基金项目(Y2002B03)。
作者简介: 初永宝(1977~), 女, 博士生, 山东淄博人, 主要从事水处理药剂的研究工作。
* 通讯联系人: 0531-8364832, E-mail: bygao@sdu.edu.cn

供一种 $n\text{m}$ 级高效能的新型 PAC 混凝剂,而且可以为在其他各研究领域的应用提供理论依据.本文首次将超滤法和层析柱分离法应用于纳米 Al_3 的分离提纯中,取得了良好的分离效果,并对其结构形态作了表征.

1 实验部分

1.1 实验仪器及材料

UV-754 型分光光度计, JEOL FX-90Q 核磁共振仪, JEM-100CX II 投射电子显微镜, ZETASIZER 3000 HS 型粒度测定仪, 层析柱($\phi 6 \times 500$).

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), NaOH (A. R.), 101 酸洗白色担体 (60 ~ 80 目), Bio-Gel P-100 型凝胶.

1.2 实验方法

1.2.1 PAC 制备工艺

将适量 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 溶解于水中, 制备成 1 mol/L 的浓储备液. 从中移取一定体积的储备液于三口烧瓶中, 加适量的去离子水稀释, 搅拌并于 75 °C 的条件下采用微量自动滴定仪微量滴加 2.5 mol/L NaOH 溶液至碱化度 $B=2.5$, 滴碱速度为 0.08 mL/min, 制备出浓度为 0.1 ~ 0.25 mol/L 的 PAC 溶液. 将制备的产品置于冰箱中冷藏保存, 静置熟化 24h 后进行形态与总铝浓度的测定与表征.

1.2.2 Al_3 形态分离纯化新方法

(1) 超滤分离法 采用截留相对分子质量分别为 100000, 30000, 10000, 5000, 1000 的超滤膜, 适用的 pH 值范围为 1 ~ 13. 超滤膜最高工作压力为 0.3 MPa, 内有磁力搅拌装置, 压滤过程中应使滤液以滴状滤出, 过滤程序是按从高分子量向低分子量的顺序进行. 对各级滤液用去离子水定容到一定体积后, 测定滤液中总 Al 的含量, 计算各级滤液中铝含量占样品中 Al 总量的百分含量, 然后采用 Al-Ferron 逐时络合比色法作各级分中 Al 形态分布的测定.

(2) 层析柱分离法 ①聚丙烯酰胺凝胶柱层析法: 将凝胶室温下润胀 24h, 采用真空泵脱除凝胶中气体后进行装柱^[8]. 装柱过程一定要连续不断, 以免凝胶分层. 吸取一定量 PAC 溶液小心均匀地滴加在柱头凝胶表面, 打开柱下端阀门, 液面恰好渗入凝胶床, 关上出口阀. 用最少量的脱离子水洗残留在柱壁上的 PAC 溶液, 同样使洗液刚好渗入凝胶表面后关上出口阀. ②担体柱层析法: 担体作为气-液色谱用固定相是一种化学惰性、多孔性颗粒, 它表面和内部有大量孔径. 酸洗的白色担体是指天然硅藻土在煅烧的过程中加入了助熔剂(碳酸钠), 并经过浓盐酸浸泡. 因此其表面极性中心较少, 可以用于分析极性物质. 基于该种担体的表面惰性和多孔性, 用来进行柱层析分离 PAC. 采用干法装柱法进行装柱^[9], 进样方式同上.

1.2.3 Al_3 形态表征与鉴定方法

采用 Al-Ferron 逐时络合比色法^[10] 和 ^{27}Al -NMR^[11] 对分离组分中 Al 形态进行分析鉴定, 同时采用 TEM 和粒度测定仪对其形态、结构和粒径进行表征.

2 结果与讨论

2.1 Al-Ferron 逐时络合比色法对各级分铝形态分布的测定结果

2.1.1 超滤法分离 PAC 中铝的形态分布

超滤是一种压力驱动的膜分离过程, 当溶液在压力下接触超滤膜的表面时, 溶液中分子量较小的溶质可透过膜, 分子量较大的溶质则被膜截留在原液中, 使大分子量的溶质与小分子量的溶质相分离. 由于 Al_3 粒度约为 2.5 nm, 它们时常结合成线性及枝状的聚集体, 尺寸通常在几十至几百 nm. 因此选择尺寸合适的超滤膜可以将其部分分离出来, 其分离结果列于表 1 中.

从表 1 可看出, 膜的孔径决定了分离的结果, 且

表 1 超滤分离各级滤液中总铝百分含量 / %

Table 1 The percentage of the total Al in the all levels filtrate / %

PAC / mol·L ⁻¹	表观规范分子质量					
	< 1 000	1 000 ~ 5 000	5 000 ~ 10 000	10 000 ~ 30 000	30 000 ~ 100 000	> 100 000
0.198	56.01	25.00	3.49	1.27	7.09	7.19
0.143	49.1	37.05	5.93	5.37	0.83	0.00
0.112	31.94	49.68	2.55	5.14	7.57	3.12

各样品中 Al 的形态以截留相对分子质量小于 5 000 的为主, 在 80 % 以上, 并且与样品的浓度关系不是很大. 这说明合成的高 Al_3 含量样品的相对分子质

量多分布在 5 000 以下, 这与文献[13]中有关报道不太一致, 要比文献中所述分子量低得多. 这主要是由于 Al_3 通常以线性及枝状的聚集体形式存在, 然

而由于本实验中所采用的合成方法造成了 Al_{13} 聚集度有所降低,因此导致高 Al_{13} 含量样品的分子量相对比较低。

采用 Al-Ferron 逐时络合比色法对超滤分离的各级滤液中铝的形态进行测定,其分析计算结果列于表 2 中。Al-Ferron 逐时络合比色法是利用不同的铝形态与 Ferron 试剂络合反应速率不同,将聚合氯化铝中的铝形态划分为 Al_a (瞬间反应的单体形态)、 Al_b (中等聚合形态)、 Al_c (基本不反应的聚合大分子或溶胶聚合物)^[12]。有研究表明^[13], Al_b 聚合形态与 Al_{13} 具有良好的线形相关关系,可认为测定结果中的 Al_b 即 Al_{13} 。

表 2 超滤分离各级滤液中 Al 的形态分布结果 / %

Table 2 The distribution of Al species in the purified samples separated using ultra-filtration method / %

PAC / mol·L ⁻¹		表观规范相对分子质量				
		<1 000	<5 000	<10 000	<30 000	<100 000
0.198	Al_a	0.81	1.79	1.13	2.84	1.63
	Al_b	81.20	81.90	84.00	88.90	88.44
	Al_c	17.99	16.31	14.87	8.26	9.93
0.143	Al_a	9.27	7.06	5.12	7.46	7.03
	Al_b	85.22	80.90	78.25	72.13	69.50
	Al_c	5.51	12.04	16.63	20.41	23.47
0.112	Al_a	8.85	4.07	6.00	4.46	6.03
	Al_b	91.15	85.26	88.68	83.28	80.62
	Al_c	0.00	10.67	5.32	12.26	13.35

从表 2 中可以看出,当样品的浓度为 0.198 mol/L 时,样品中 Al_b 的含量随截留分子量的增大而逐渐升高;样品的浓度分别为 0.143 mol/L 和 0.112 mol/L 时, Al_b 的含量随截留分子量的减小而逐渐升高。其原因可能是在合成 PAC 样品的过程中随着样品浓度的增大,以低聚物和中聚物为主的 Al_b 聚集成为聚合度更大的聚集体,因此导致其分子量分布趋向较大的方向。所以,在使用超滤法进行 Al_{13} 形态分离纯化时,不但要选择合适中间级分尽可能地提高产率,还需要考虑到样品的浓度对分离的影响以达到较高的分离效率。

综合以上 2 方面分析结果可以看出,不同浓度的样品在相对分子质量小于 5 000 的范围内有较大的截流量,在此截留范围内,浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 左右的样品中 Al_b 的含量最高,可达到 90% 以上。因此可以选择 5 000 作为截留分子量,对 0.1 mol·L⁻¹ 左右的样品进行分离纯化。

2.1.2 层析柱色谱分离 PAC 的形态分布

由于层析柱中多孔颗粒的表面和内部含有大量的彼此贯穿的孔,孔径大小不等,被分析的试样随着洗提溶剂进入柱子后,溶质分子即向载体内部孔隙扩散。尺寸较小的高分子线团粒子(即分子量较小的)渗透入凝胶或多孔性填料的孔隙中去的几率较大,并且停留的时间较长;较大的粒子(即分子量较大的)由于只能进入足够大的孔隙中,被溶剂淋洗出来的速度较快。因此,随着溶剂淋洗过程的进行,大小不同的分子就可得到分离,最大的分子最先被淋洗出来,最小的分子最后被淋洗出来。收集不同时间的级分,并结合 Al-Ferron 逐时络合比色法和 ²⁷Al-NMR 做级分中 Al 形态分布的测定,以确定 Al_{13} 形态的出峰时间及分离效果。本实验中笔者采用了聚丙烯酰胺凝胶和担体 2 种柱层析法对 PAC 样品进行分离纯化。

在聚丙烯酰胺凝胶柱层析法中,采用脱气及脱离子水为流动相,在室温下进行重力洗脱。通过改变实验的流速和收集样品间隔的时间得到了分离效果比较好的分离条件:在进样量为 20 mL 条件下,流速为 90 mL/h,洗脱过程中每 20 min 收集一次样品,将收集的样品用 Al-Ferron 逐时络合比色法和 ²⁷Al-NMR 作 Al 形态分布的测定,以确定 Al_b 出峰的时间及分离效果。表 3 是从开始有大量样品从柱子淋洗下来到样品基本全部淋洗完毕所收集的 4 份样品的 Al 形态分布。

表 3 凝胶柱层析法对 PAC 中有效成分的分离结果

Table 3 The distribution of Al species in the purified samples separated using gel column chromatography method

PAC / mol·L ⁻¹		随洗脱时间所收集的样品			
		1	2	3	4
0.100	Al_a	7.3	2.2	1.4	未检出
	Al_b	75.2	90.7	98.6	100
	Al_c	17.0	7.1	未检出	未检出
0.165	Al_a	2.8	3.2	5.4	未检出
	Al_b	72.1	84.6	89.8	100
	Al_c	25.1	12.2	4.8	未检出
0.192	Al_a	2.0	1.6	2.3	5.3
	Al_b	86.5	88.8	81.9	89.7
	Al_c	11.5	9.6	15.8	5.0

实验结果可以看出,在较低的进样浓度下, Al_c 的含量随着洗脱时间的延长是呈减小的趋势,这与层析色谱分离的基本原理相符合,即分子量较大的物质 Al_c 先被洗脱出来,所以它的百分含量逐渐降

低。Al_b 的含量随着洗脱时间的延长呈非常明显的增大趋势,并且可达到 100% 的分离效果。根据层析色谱基本原理 Al_a 含量应该是逐渐升高,然而由分离结果可以看出,Al_a 百分含量的变化规律不是太明显,这主要是由于原产品本身 Al_a 含量比较低,分离效果不是很明显,并且 Al_a 成分中的分子量比较小,部分超出了所使用的凝胶分离分子量的范围,所以规律性不明显。当进样浓度为 0.191 mol/L 时,Al_b 的分离效果不太理想,其百分含量没有太大变化,这主要是由于进样浓度太高,导致进样的总摩尔数过大,超出了凝胶柱的饱和分离极限。

在担体柱层析法中,采用脱气及脱离子水为流动相,在进样量为 20 mL 条件下,流速为 60 mL/h,洗脱过程中每 15 min 收集一次样品。表 4 是从开始有大量样品从柱子淋洗下来到样品基本全部淋洗完毕所收集的 6 份样品的 Al 形态分布。

表 4 担体柱层析法对 PAC 中有效成分分离结果

Table 4 The distribution of Al species in the purified samples separated using chromatographic media

PAC / mol·L ⁻¹		随洗脱时间所收集的样品					
		1	2	3	4	5	6
0.335	Al _a	7.3	17.9	18.2	16.5	5.8	2.1
	Al _b	50.2	72.7	74.2	75.2	52.0	12.8
	Al _c	42.5	9.4	7.2	8.3	42.2	85.1
0.160	Al _a	0.0	1.0	1.4	1.5	0	
	Al _b	55.0	71.5	68.0	75.0	53.1	
	Al _c	45.0	27.5	30.6	23.5	46.9	
0.123	Al _a	5.6	10.7	8.3	2.2	0.9	
	Al _b	51.3	82.9	90.4	83.9	50.6	
	Al _c	43.3	6.7	1.3	13.9	48.5	

根据层析分离的基本原理,分子量较大的聚集形态 Al_c 会被优先洗脱出来,其次是聚合形态 Al_b,最后是单体形态 Al_a,即洗脱收集液 1 号到 6 号样品中水解铝的形态分布规律应该 Al_c 逐渐减小;Al_b 先增大后减小,中间出现最大值;Al_a 逐渐增大。由实验结果可以发现 Al_b 的变化趋势与预测的相同;Al_a 含量的变化趋势同 Al_b 基本上类似;Al_c 的含量随着洗脱时间的延长是呈先减小后增大的趋势。出现这样的结果可能是由以下原因造成:虽然笔者所使用的担体经过改性,其表面的活性中心比较少,但还可以吸附少量的被分离物,所以随着洗脱时间的延长,被吸附的物质重新被洗脱下来,因而 Al_c 的含量再次出现升高的现象;Al_a 在洗脱初期,其变化规律与预测的相一致,随着洗脱时间的延长,Al_a 含量逐渐达到最大值,此时大部分 Al_a 都被洗脱下来,因此到

了洗脱后期,随着被吸附物质逐渐被洗脱下来,导致 Al_a 含量又出现逐渐降低现象。由实验结果还可看出,当进样浓度较低的时候分离效果比较好,Al_b 含量可达到 90% 以上,随着浓度的升高,Al_b 的分离效果不太理想,这可能是由于高浓度样品本身 Al_b 含量比较低,所以造成分离的困难,再就是浓度过高导致进样的总摩尔数过大,超出了层析柱的饱和分离极限。

由以上分析可以看出,采用柱层析法对 Al₁₃ 形态进行分离纯化,只要选择合适的样品浓度和洗脱时间间隔就可以得到高纯度的 Al₁₃ 形态,这是以往分离提纯方法所不能相比的。

2.2 ²⁷Al-NMR 图谱分析与形态鉴定结果

图 1 和图 2 分别是采用聚丙烯酰胺凝胶和担体柱层析法分离纯化 0.1 mol·L⁻¹ PAC 样品所收集样品的 ²⁷Al-NMR 鉴定图谱。图谱中有 3 个共振峰:0.0 × 10⁻⁶ 处的共振峰代表铝单体和低聚体;62.5 × 10⁻⁶ 处的共振峰代表 Al₁₃ 形态;80.0 × 10⁻⁶ 处的共振峰代表四配位体 Al(OH)₄⁻ 组分,即内标的响应峰^[14]。由图 1 可见,Al₁₃ 的响应峰相对内标逐渐升高,铝单体和低聚体响应峰逐渐降低,最终消失,这说明随着洗脱时间的延长,样品中 Al₁₃ 形态含量逐渐增大,铝单体和低聚体逐渐减少。4 号样品仅显示了内标与 Al₁₃ 的响应峰,这表明样品中仅含 Al₁₃ 形态。在图 2 中,Al₁₃ 的响应峰相对内标逐渐升高后又降低,铝单体和低聚体响应峰呈现类似的趋势。由此可见,²⁷Al-NMR 的形态鉴定结果与与 2.1 中的 Al-Ferron 逐时络合比色法测定的结果是基本一致。

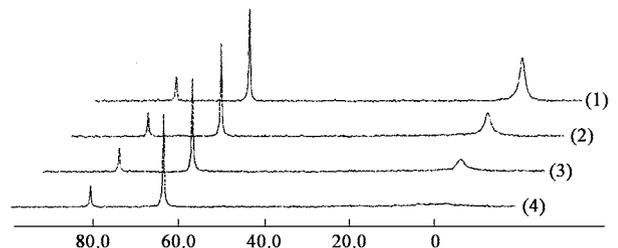


图 1 凝胶柱层析法分离 PAC 样品的 ²⁷Al-NMR 图谱

Fig. 1 ²⁷Al-NMR spectra of the purified samples separated using gel column chromatography method

2.3 TEM 和粒度测定结果

图 3 为采用聚丙烯酰胺凝胶柱层析法分离纯化 0.1 mol·L⁻¹ PAC 样品,按洗脱的先后顺序所收集 4 个样品的 TEM 照片。由图 3 可见,随着洗脱时间的延长被洗脱样品分子的体积逐渐减小,即分子量

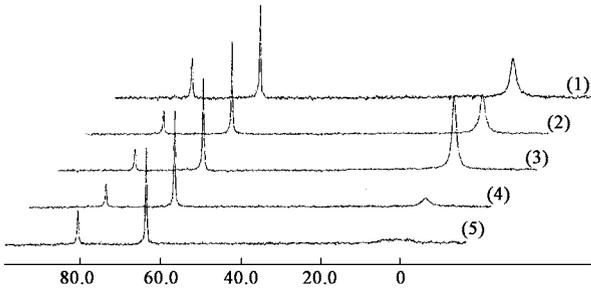


图 2 担体柱层析分离 PAC 样品的²⁷Al-NMR 图谱

Fig. 2 ²⁷Al-NMR spectra of the purified samples separated using chromatographic media

的物质先被洗脱下来,小分子的物质在层析柱中的滞留时间较长.对上述 4 个样品过 0.45 μm 滤膜后进行粒度测定,其粒度大小分别为 375.2 nm、127.9 nm、87.1 nm 和 75.9 nm. 2.1 节和 2.2 节中的分析结果表明,2、3 和 4 号样品中的铝形态主要为 Al₁₃,因此可认为图 3 中 B、C、D 即为 Al₁₃形态.结合粒度测定结果可以看出,在 B=2.5 的 PAC 溶液中,Al₁₃极少以 Al₁₂AlO₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺的单体形态存在,而是呈线性和枝状结构的聚集体,Al₁₃的聚集体尺寸通常在几十至几百 nm,这与近年来文献报道完全相符.

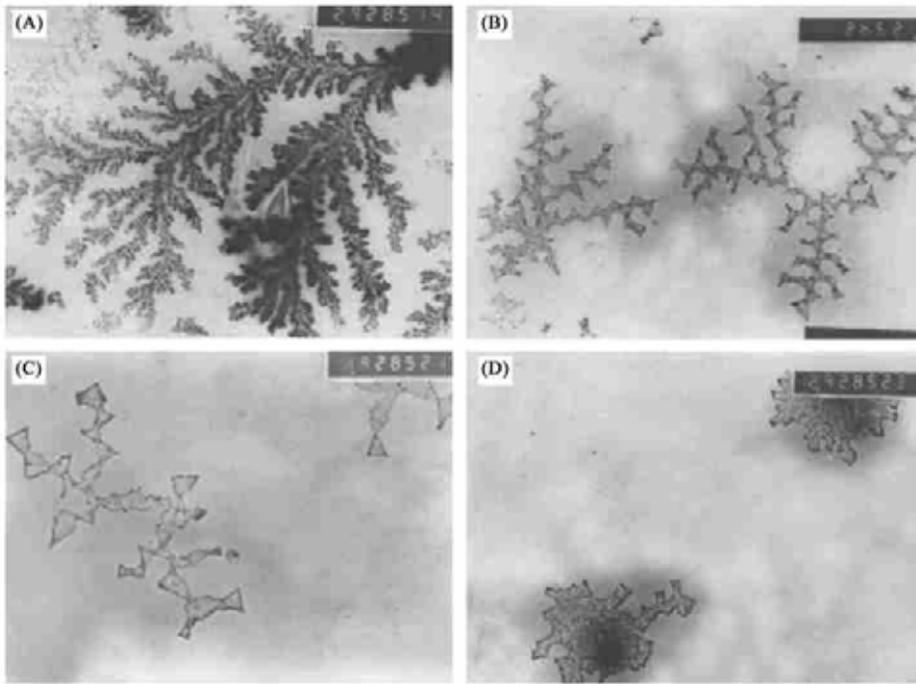


图 3 凝胶柱层析法分离 PAC 样品的 TEM 图 (放大 2900 倍)

Fig. 3 TEM photographs of the purified samples separated using gel column chromatography method (×2900)

参考文献:

- [1] 栾兆坤, 汤鸿霄. 我国无机高分子絮凝剂产业发展现状与规划. 工业水处理[J], 2000, 20(11): 1~6.
- [2] Bertsch P M. Conditions for Al₁₃ polymer formation in partially neutralized aluminum solutions[J]. Soil Sci. Am. J., 1987, 51: 825~829.
- [3] 汤鸿霄, 栾兆坤. 聚合氯化铝与传统混凝剂的凝聚-絮凝行为差异. 环境化学[J], 1997, 16(6): 497~505.
- [4] Bertsch P M, Parker D R. The Environmental Chemistry of Aluminum[M], Lewis Publishers, 1995. 117~168.
- [5] 王东升, 汤鸿霄, 高琼, 等. Al₁₃形态分离纯化方法的初步研究[J]. 环境化学, 2000, 19(5): 389~394.
- [6] 赵华章, 栾兆坤, 杜轶, 等. Al₁₃形态的分离纯化与表征. 高等学校化学学报[J], 2002, 23(5): 751~755.
- [7] Wang M, Muhammed M. Novel Synthesis of Al₁₃-Cluster Based Alumina Materials[J]. NanoStructured Materials, 1999, 11(8): 1219~1229.

- [8] 袁静明. 凝胶层析法及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1975. 65~68.
- [9] 施良和. 凝胶色谱法[M]. 北京: 科学出版社, 1980. 178~179.
- [10] 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄. 铝水解聚合形态研究方法的对比[J]. 环境化学, 1993, 12(5): 373~379.
- [11] 高宝玉, 李翠平, 于慧, 等. PSAA 水溶液中铝形态分布研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(3): 279~282.
- [12] Smith R W. Reactions among equilibrium and non-equilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes[J]. Adv. Chem. Ser., 1971, 106: 250~256.
- [13] Parker D R, Bertsch P M. Formation of the Al₁₃ Tridecameric polycation under diverse synthesis conditions[J]. Environ. Sci. Technol., 1992, 26(5): 914~921.
- [14] Akil J W, Farthing A. Aluminium-27 NMR studies of the hydrolysis of the hydrolysis aluminium (III) [J]. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1981, 1606~1626.