

硫酸铝絮凝物的荧光光谱研究*

王复东 吴 鸣 张 勇 顾婉贞 胡皆汉

中国科学院大连化学物理研究所, 116023 大连

摘 要 本工作发现硫酸铝加碱后得到的絮凝物在 340nm 处有明显的荧光发射峰。在同样的中和度下, 其 340nm 峰高与硫酸铝的浓度成正比, 在不同的硫酸铝的浓度下, 其峰高与中和度有类似的规律性变化。

主题词 硫酸铝, 硫酸铝絮凝物, 荧光光谱

硫酸铝用于造纸业已有近两个世纪的历史。加入硫酸铝不仅有利于增强剂及施胶剂的保留, 而且也能有效地清除过程中水和机器滤网上的流出物, 加速造纸的过程。然而, 硫酸铝化学是复杂的。它在水中可以不同的物种形式存在。当硫酸铝水溶液中加入碱时, 在溶液中就会产生硫酸铝絮凝物。目前人们多认为这种絮凝物是造纸过程中起着助留、助滤作用的活性物种^[1,2]。有人用原子吸收光谱分析这种絮凝物的组成为 $Al(OH)_{2.3}(SO)_{0.28}^{[3]}$, 然而其结构至今尚未搞清楚。我们在研究这种絮凝物产生的条件时, 有趣地发现它在紫外光激发下, 在 340nm 处出现明显的荧光发射峰。实验表明, 在 340nm 处的峰高与中和度 (OH^-/Al^{3+} , 摩尔比) 及硫酸铝的浓度有关, 并呈规律性的变化。这一发现将深化硫酸铝化学的研究, 并提供了用荧光光谱法来测定与研究硫酸铝絮凝物相关信息的可能。

实 验 部 分

仪器 荧光光谱仪 (MPF-4, 日本日立公司产), 该仪器与计算机连接。自制高效混合器。

试剂及硫酸铝絮凝物制备及测试 (1) 试剂: 硫酸铝 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ (分析纯); 氢氧化钠 NaOH (分析纯)。(2) 试剂配制: 硫酸铝和氢氧化钠以确定的浓度分别溶解在二次蒸馏水中, 硫酸铝浓度以 $[Al^{3+}]$ 计算。(3) 硫酸铝絮凝物制备及测试: 将确定浓度等体积的硫酸铝及氢氧化钠分别置于注射器中, 快速推动活塞, 使两溶液经涡轮混合器充分混均, 并立即记录时间。将混合液尽快倒入石英池中, 定时打开光闸进行荧光光谱测定。

结 果 与 讨 论

一、硫酸铝絮凝物的荧光行为

将硫酸铝与氢氧化钠以为 1 : 2 的摩尔比混合, 此时溶液中便会出现类似胶体的絮凝物。对其悬浊液进行测试, 则发现在 340nm 处有一明显的荧光发射峰。而未经混合的氢氧化钠和

硫酸铝溶液均无此峰，这表明此峰来自硫酸铝与氢氧化钠反应的产物（图1）。

上述悬浊液进行离心分离处理（2000转/分，离心10分钟）。上层清液和悬浊液的荧光光谱分别见图2中曲线（2）和曲线（1），将两者作差谱处理得曲线（3）。曲线（3）可认为是悬浊液中固体粒子的荧光光谱。其荧光发射最高峰恰在340nm处，我们认为该峰应归属为硫酸铝的絮凝物。

为了进一步证实340nm峰的归属，我们选择三个激发波长的入射光（250, 260, 280nm）分别对相同浓度（ $[Al^{3+}] = 5 \text{ mmol/l}$ ）的硫酸铝，在相同中和度（ $OH^- / Al^{3+} = 2.0$ ）、相同混合时间条件下的三个样品进行了考察，结果见图3。虽然激发波长不同，但是三条荧光发射曲线在340nm处都有明显的发射峰。它的出现与激发波长无关。众所周知，物质的拉曼散射峰位置随入射光波长的不同而改变，尽管拉曼位移的频率是一样的，而荧光波长通常不随激发光的波长而改变，故我们认为340nm峰是硫酸铝絮凝物的荧光发射峰。

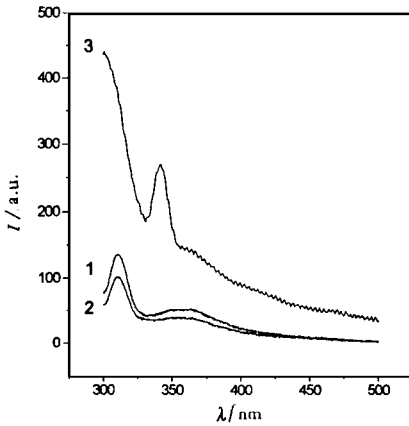


图1 硫酸铝絮凝物悬浊液的荧光光谱

(1) 硫酸铝, (2) NaOH, (3) 硫酸铝 + NaOH ($1/2$ 摩尔)

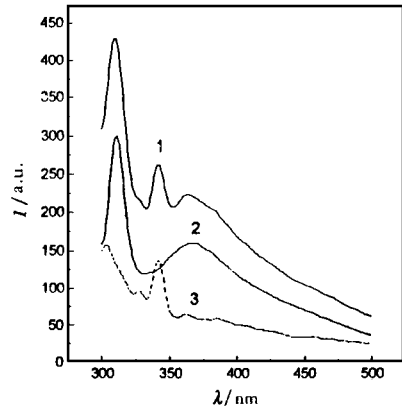


图2 硫酸铝絮凝物的荧光光谱

$OH^- / Al^{3+} = 2.0$; $[Al^{3+}] = 4.46 \text{ mmol/l}$

(1) 悬浊液, (2) 上层清液, (3) 悬浊液中固体粒子

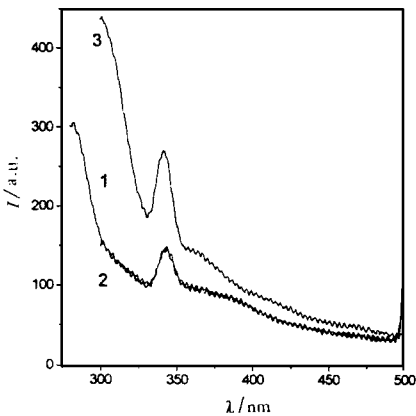


图3 不同激发波长下硫酸铝絮凝物悬浊液的荧光光谱

激发波长: (1) 260nm, (2) 250nm, (3) 280nm

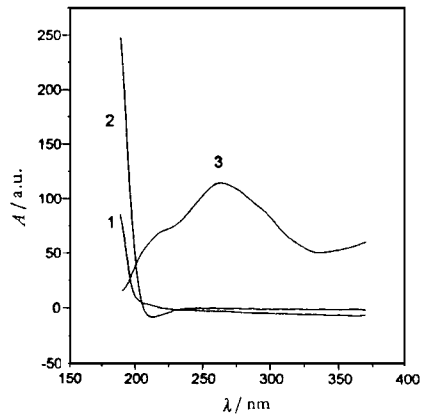


图4 硫酸铝絮凝物在紫外区的吸收光谱

(1) 硫酸铝, (2) NaOH, (3) 硫酸铝絮凝物

我们还考察了硫酸铝、氢氧化钠及二者按一定的中和度混合后生成的絮凝物的吸收光谱(图4)。结果表明,在200nm以上的紫外区,硫酸铝和氢氧化钠都没有明显的吸收峰,而生成的絮凝物则明显地显示有吸收峰,这也旁证了硫酸铝絮凝物显示荧光发射峰的可能性。

二、硫酸铝絮凝物生成量与中和度的关系

进一步研究发现,340nm的峰高与硫酸铝的浓度及中和度有关。在固定一个中和度($\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 2.8$)的情况下,改变硫酸铝的浓度,在快速中和两分钟以后进行测试,结果见图5。从图5我们可以看到340nm处的峰高随硫酸铝浓度的增加而增加。高斯峰高的线性回归对浓度的关系是一直线,其相关系数为0.999(图6)。

另外我们在固定硫酸铝浓度的情况下改变氢氧化钠的浓度,即改变中和度,实验条件列于表1,结果示于图7和图8。

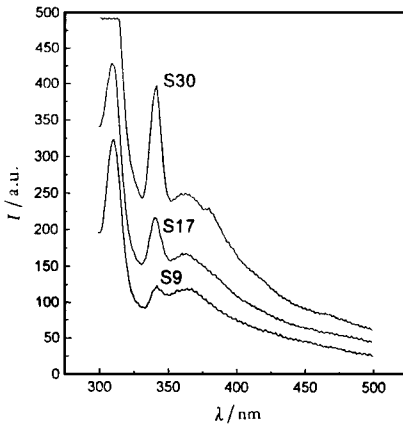


图5 硫酸铝浓度对其絮凝物体系荧光光谱的影响

$\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 2.8$; $[\text{Al}^{3+}]/\text{mmol}$;
(S9) 0.89, (S17) 2.23, (S30) 4.46

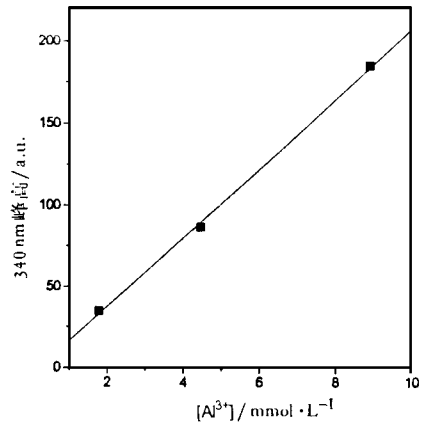


图6 硫酸铝浓度与340nm峰高的关系

峰高 = $4.74 + 21.2[\text{Al}^{3+}]$;
相关系数 = 0.999

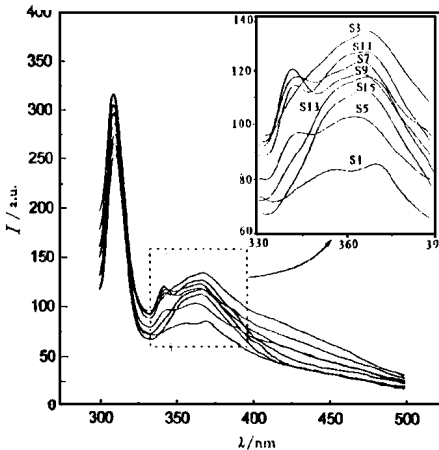


图7 低浓度下硫酸铝的中和度对体系荧光光谱的影响

$[\text{Al}^{3+}]/\text{mmol} = 0.9 \text{ mmol}$; 实验条件见表1

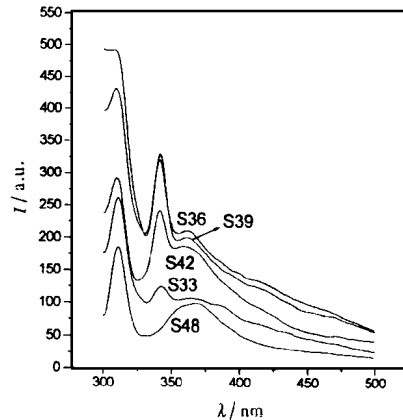


图8 高浓度下硫酸铝的中和度对体系荧光光谱的影响

$[\text{Al}^{3+}]/\text{mmol} = 5.0 \text{ mmol}$; 实验条件见表1

此外,还考察了 340nm 峰的峰高与溶液 pH 及中和度的关系,得到图 9 和图 10。由此二图发现,虽然两个实验选用的硫酸铝浓度不同,但产生的絮凝物的 340nm 荧光发射强度随中和度及 pH 的变化很相似,即大约在中和度为 2.5,溶液 pH 为 5.2 附近出现了最大的荧光发射强度,预示在该条件下有最大量的硫酸铝絮凝物生成。这一结果与原子吸收法得的结果非常吻合。

表 1 固定硫酸铝浓度情况下改变氢氧化钠浓度的各样品的实验条件

低浓度 $[Al^{3+}] = 0.9 \text{ mmol/l}$ 时								
	S1	S3	S5	S7	S9	S11	S13	S15
$[OH^-]/(\text{mmol})$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
OH^-/Al^{3+}	0.56	1.12	1.68	2.24	2.80	3.36	3.92	4.48
pH	4.4	4.5	4.6	4.8	5.4	7.5	8.9	9.0
高浓度 $[Al^{3+}] = 5.0 \text{ mmol/l}$ 时								
	S33	S36	S39	S42	S48			
$[OH^-]/(\text{mmol})$	5	10	15	20	30			
OH^-/Al^{3+}	1	2	3	4	6			
pH	4.3	4.5	6.5	9.6	11.3			

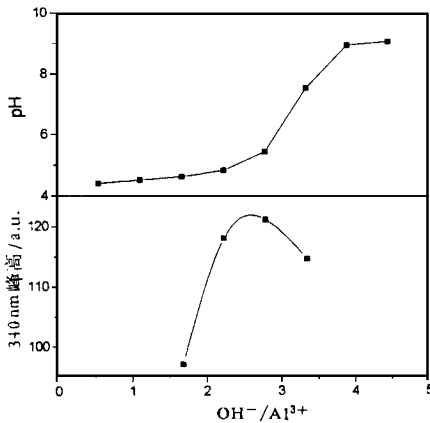


图 9 低浓度下硫酸铝的中和度与 340nm 峰高的关系
; $[Al^{3+}] = 0.9 \text{ mmol/L}$

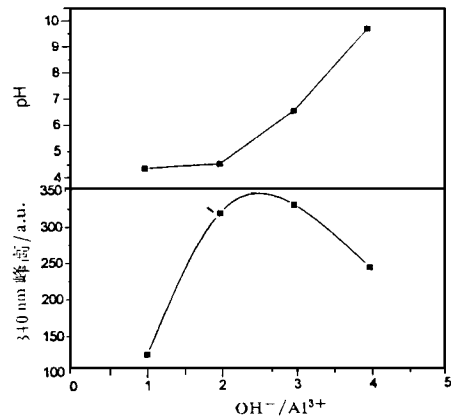


图 10 高浓度下硫酸铝的中和度与 340nm 峰高的关系
 $[Al^{3+}] = 5.0 \text{ mmol/L}$

参 考 文 献

- 1 Reynolds W F, Linke W F. Tappi, 1963; 46(7): 410
- 2 Arnsom T R. Tappi, 1982; 65(3): 125
- 3 Reynolds W F. Papemakers Conference 1986; 321

INVESTIGATION OF FLUORESCENCE SPECTRA OF ALUM FLOC

WANG Fudong, WU Ming, ZHANG Yong, Gu Wanzhen and HU Jiehan

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 116023 Dalian

Abstract The sharp fluorescence peak of alum floc was observed at 340nm. The peak height at 340nm is in proportion to alum concentration under same degree of neutralization. There is similar regular change of this peak height as change of neutralization degree under different alum concentration.

Keywords Alum, Alum floc, Fluorescence spectra

(Received May 19, 1997)



WANG Fudong was born in 1942. She graduated from Department of Modern Chemistry, Chinese University of Science and Technology. She is an associate professor in Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Her research interest includes photocatalysis and organic synthesis. This work was supported financially by the PMC Company of Japan.