

Al-Ferron 逐时络合比色分光光度法 分析 Al_{30} 形态的研究

叶长青, 王小平, 朱 奇, 李晓东, 杨玉环*

(南通大学 公共卫生学院, 江苏 南通 226019)

摘要:探讨了运用 Al-Ferron 逐时络合比色分光光度法进行 Al_{30} 分析的适用性. 与传统 ferron 比色法属于操作性的定义不同, 该方法对 Al-Ferron 逐时络合比色的时间扫描数据进行非线性拟合, 并假定 3 种动力学可测形态: 一种是瞬时完成的 0 级反应的铝单体; 另两种是一级反应的待定形态. 以拟合得到的特征 k 值和吸光度, 作为定性和定量的依据. 结果表明: 通过优化拟合改进的 ferron 比色法, 可以获得 Al_{30} 的特征 k 值, 其值在 15 mL ferron 比色体系中为 7×10^{-5} 数量级; Al_{30} 用 ferron 比色法的定量分析结果与 ^{27}Al NMR 鉴定结果基本一致, 可用以定量分析 Al_{30} . 该方法既可替代昂贵的 ^{27}Al NMR 鉴定, 又能弥补传统 ferron 比色法定性模糊的不足.

关键词: Al_{30} ; ferron 比色分光光度法; 形态; ^{27}Al NMR

中图分类号: O657.7*6

文献标志码: A

文章编号: 1673-2340(2013)03-0053-06

Study on Al_{30} Speciation by Al-Ferron Complex Timed Colorimetric Method

YE Chang-qing, WANG Xiao-ping, ZHU Qi, LI Xiao-dong, YANG Yu-huan*

(School of Public Health, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The feasibility of Al-Ferron complex timed colorimetric method used in speciation of Al_{30} was probed in this study. Unlike the traditional ferron assay, it can be regarded as operational definition method, three type of species with certain k values were assumed in method of modified ferron assay, the k values and absorbance values through nonlinear simulation for the data obtained from Al-Ferron complex timed scanned can be used to analyze the species in Al-OH solutions. The results prove that the characteristic k value of $\sim 7 \times 10^{-5}$ can be used for identification of the newly found species of Al_{30} . The quantified analysis results of Al_{30} by ferron assay are consistent with that by ^{27}Al NMR. The modified ferron assay can substitute for the costly ^{27}Al NMR, while making up the insufficiencies of uncertainty in Al speciation by traditional ferron assay.

Key words: Al_{30} ; ferron colorimetric method; speciation; ^{27}Al NMR

收稿日期: 2013-08-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(50948055, 51078348); 南通大学人才项目(12R026, 12R027, 12Z022)

作者简介: 叶长青(1973—), 男, 副教授, 博士.

* 通信联系人: 杨玉环(1977—), 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为水环境卫生. E-mail: yangyuhuan77@126.com

具有30个铝原子的 Al_{30} 形态是最近被发现^[1-2]的一种比 Al_{13} 更为大型的新型铝聚合体,其结构由2个 $\delta-Al_{13}$ 通过4个六配位的铝氧八面体连接而成,带18个正电荷.由 Al_{30} 的 ^{27}Al NMR的谱图可见70 ppm处有共振峰,为其中2个四面体中心的铝原子产生.由于 Al_{30} 形态具有独特溶胶大分子结构、纳米分子尺寸和高的电荷,在催化新材料、高效絮凝剂的开发等领域具有巨大潜在的应用前景^[3-8],将成为新的研究热点.

^{27}Al NMR是能准确鉴定 Al^{3+} 、 Al_{13} 以及 Al_{30} 的核磁共振测试技术.目前 Al_{30} 只能通过 ^{27}Al NMR鉴定.以ferron逐时络合比色法是一种以光谱法为基础的动力学分析方法,根据不同形态Al与ferron试剂反应动力学的差异确定形态分布,是目前应用最为广泛的属于间接测定的方法.传统的ferron比色法将铝形态分为3种^[9],即:单体形态,能与Ferron瞬时反应(0~1 min),用 Al_a 表示;中等聚合形态,能与ferron缓慢反应,且能用假一级动力学反应速率进行描述(<120 min),用 Al_b 表示;大的溶胶聚合形态(可透过0.1 μm 滤膜)或初级凝聚固体形态,与ferron反应十分缓慢或基本不反应部分(>120 min),用 Al_c 表示.一般地, Al_b 往往被认为是与 Al_{13} 相当^[10-11],实际上在很多场合未必如此^[12-13].近年来发展了一种 k 值判据的ferron比色法^[14],利用改进的非线性拟合方程对ferron-Al的逐时络合曲线进行优化拟合,得到各形态与ferron反应的动力学速度常数,即特征 k 值,据此进行定量分析,具有较好的形态指向性,可用于准确鉴定 Al_{13} 形态以及单体铝形态,而关于该方法用于 Al_{30} 形态鉴定的可行性则未见报道,本文将对此进行研究.

1 材料与方 法

1.1 ferron 混合比色液的配制

溶液A(0.2%(m/V)ferron水溶液):在适量煮沸过的去离子水中加入2.0 g分析纯ferron试剂,用磁力搅拌使ferron溶解,过滤其不溶杂质,而后转入1 L容量瓶中于冰箱中保存.溶液B(20%(m/V)的NaAc溶液):将50 g分析纯无水NaAc溶解于适量去离子水中,过滤后转入250 mL容量瓶稀释

至刻度线.溶液C(1:9稀盐酸):将100 mL分析纯浓盐酸溶于适量水中,然后转入1 L的容量瓶中稀释至刻度线.最后按2.5:2:1的比例将溶液A、B、C混合,即得ferron缓冲比色液.

1.2 样品制备

取一定量 $AlCl_3$ 贮备液于双层玻璃三颈瓶中,按预定的聚合氯化铝浓度和碱化度 $B(n_{OH}/n_{Al})$ 加入NaOH贮备液和去离子水.加液流量为0.5 mL/min,由兰格BT00-100M蠕动泵的转速控制,反应温度通过循环水浴控制在80 $^{\circ}C$,反应过程采用电机强力搅拌.制成的PAC样品未作特殊说明,其总铝浓度均为0.2 mol/L. Al_{30} 的制备详见文献^[15],主要是将碱化度为2.3的新制 PAC_{23} 样品置于高温恒温振荡箱内,进行 Al_{30} 转化.在不同反应时期,用移液管取出5 mL样品进行 ^{27}Al NMR测试和ferron比色,分析其 Al_{30} 含量和反应速度常数.反应所用试剂皆为分析纯,用水为去离子水.

1.3 Al-ferron 逐时络合比色法

取预先配制的ferron比色液适量加到25 mL的比色管中,定容至25 mL,然后加入待测液,计时,迅速摇匀,将盛有样品的比色皿置于分光光度计(UV-8500,上海天美公司)中自动时间扫描,设定扫描时间2 h,扫描波长366 nm.

用origin拟合工具软件对扫描曲线进行最小二乘法回归非线性拟合.前人将铝盐水解溶液视作只有单体和聚合体(一般场合常为 Al_{13})为动力学可测形态的二元体系,对其拟合获得成功^[9, 16].本文则根据实际铝盐样品水解的复杂性,增加了一元的处理,即所谓“三元拟合”,具体公式如下所示:

$$Y_t = A_0 + (A_1 - b)(1 - e^{-k_1 t}) + (A_2 - b)(1 - e^{-k_2 t})$$

式中: Y_t 为ferron法中测得的 t 时刻吸光度; b 为系数,与仪器状态和ferron性质有关; A_0 , A_1 , A_2 分别为单体铝、形态1和形态2平衡后产生的吸光度; k_1 , k_2 分别为形态1和形态2的一级反应速度常数, $k_1 > k_2$.

“三元拟合”假设存在3种动力学可测的形态:第1种是0级反应的单体铝,以 Al_m 表示,其浓度由“瞬时”完成的吸光度值 A_0 反应;第2种和第3种

是分别为具有 k_1 和 k_2 (准)一级反应动力学速度常数的聚合形态, 在拟合出具体特征值之前, 无法定性归类, 暂以形态 1, 形态 2 分别加以表示, 其吸光度值则分别对应为 A_1 和 A_2 .

定量分析则根据标准曲线, 将以上 3 种形态的吸光度值转化成浓度值, 然后除以样品经消解后测得的总铝浓度, 可计算以上 3 种形态的形态分布, 最后根据质量守恒, 获得不可测形态 (Al_{im}) 的分布.

1.4 ²⁷Al NMR 测试

在核磁共振波谱仪 (JNM-ECA600) 上进行, 测试条件: 主磁场 14.09 T, 共振频率 156.38 MHz, 70 °C 升温, x 脉冲时间 6.4 μs, 驰豫延迟时间 0.3 s, 采样间隔时间 0.46 s, 扫描次数 2 048 次. 测量时采用直径为 5 mm 的样品管, 其中心插入封闭内标液的毛细管, 作为铝含量的内标及锁场, 然后在 NMR 谱仪上进行测试. 样品的总铝浓度在 ICP-AES 上测定. 同样条件, 根据标准溶液制作定量分析用标准曲线. 定量分析中, 首先将各形态对应峰面积进行积分, 并对 80 ppm 处的内标峰面积归一化, 得到相应峰面积的积分, 然后根据标准曲线公式计算得到各形态铝含量.

2 结果与讨论

2.1 速度常数 k 与 [ferron] 的关系

取不同体积 ferron 比色液对 Al₁₃ 溶液进行 ferron 逐时络合比色法分析, 得到不同 ferron 浓度下其与铝形态的逐时络合比色反应的 k 值, 见表 1. 对该结果进行线性分析, 如图 1 所示, 发现两者之间呈良好线性关系, 证明 ferron 与 Al₁₃ 的反应为一级反应动力学. 这说明了, 为了加快比色反应的进程, 可以将一种反应物的浓度, 比如 [ferron] 人为放大, 使得反应呈准一级反应动力学方程进行, 并获得缩短反应测试时间的效果, 提高效率.

表 1 不同 ferron 浓度下的 k 值

V_{ferron}/mL	$[\text{ferron}]/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$k(\text{Al}_{13})/\text{s}^{-1}$
5.5	2.07	0.000 82
8.0	3.01	0.001 17
10.0	3.76	0.001 87
11.5	4.33	0.002 16
15.0	5.71	0.002 89

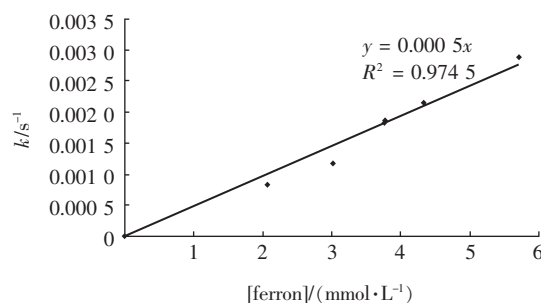


图 1 k -[ferron] 曲线 (实线为拟合结果)

需要指出的是, 在纯 Al₁₃ 溶液以及稳定的聚合氯化铝 PACl 溶液中, 其拟合分析结果的 2 个 k 值 (即 k_1 和 k_2) 是相同的, 即两种假设形态已经合并成一种 Al₁₃ 形态, 这充分表明, 稳定的聚合铝样品中 (包括纯 Al₁₃ 溶液), 只有 3 种形态: 除了单体, 另外动力学可测的形态为 Al₁₃ 以及不可测形态, 只是不同样品的含量不同.

实际上, 不管是三元拟合还是二元拟合均具有可行性, 这在很大程度上是缘于铝盐的“笼式”水解模式理论的合理性. 传统的铝化学核链水解模式认为所有大的 Al-OH 聚合物其最小结构单元都是六元环状的 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ 聚合物 (Al₆) 或者双六元环 (Al₁₀)^[17-18]. 铝水解聚合产物呈连续变化分布, 即从单体到多核聚合物、溶胶、凝胶直至沉淀、晶体都以六元环连接. 其空间结构则从线形、面型、体型发展. 但是这些中间连续发展的形态, 缺乏无可置疑的直接证据来证明. 而最新鉴定技术却发现了一类中心四配位的 Al-O 四面体结构, 这无法通过核链模式得到解释, 因此, 对于铝的水解规律提出了一种 keggin 结构的所谓笼式模式^[19-20]. 该模式认为铝溶液中只有单体铝、低聚体铝、Al₁₃ 以及更高的聚合铝形态, 如新近发现的 Al₃₀, 且各种铝形态间可以相互转化, 由于这些形态都有仪器鉴定的直接证据, 这种观点逐渐得到重视. 基于该笼式模式, 将样品形态分为有限几种加以拟合分析也就合理了, 因此, 该方法的成功也互证了笼式水解模式中形态呈不连续分布.

当然在不稳定的 PACl 样品中, 如新制未熟化的 PACl 样品中, 也可捕捉到不同于 Al₁₃ 的 k 值^[4], 其具体结构由于缺乏先进的鉴定手段目前尚无法确定, 但可推测其为向 Al₁₃ 转化的中间过渡形态. 这些未知形态 (但可测) 的存在, 也证明了铝盐水解

的复杂性,同时也为另外一种水解模式即连续分布的核链式水解模式提供了一些佐证.因此,最近 Bi 等^[21]和 Ye 等^[22]提出了连续模式,试图将两者统一起来.认为 keggin 结构的形成是核链模式下的某种形态的自组装过程,即“ Al^{3+} →单体→核链模式形态(暂态)→keggin- Al_{13} (亚稳态)→ $\text{Al}(\text{OH})_3$ (稳态)”的过程,并且认为以前的研究都是处在这类过程的某个特定阶段而使得结果具有多变性.限于篇幅,这里不再展开.

2.2 Al_{30} 的 ferron 逐时络合比色反应速度常数和拟合形态

新制 PAC_{23} 在 95 °C 高温条件下转化 0.5~96 h 后样品含有不同 Al_{30} 含量,其 ferron 逐时络合比色曲线如图 2 所示.作为大型聚合铝分子,理论上 Al_{30} 属于较难与 ferron 反应的形态,其反应动力学自然比 Al_{13} 要慢,其反应速度常数自然比 Al_{13} 的要低,为了加快反应进程,选择增大 $[\text{ferron}]$ 的操作,此处通过 ferron 比色液体积均取 15 mL 实现.根据优化拟合公式进行拟合,得到系列 ferron- Al_x 反应动力学常数(见表 2),由表可知,存在 Al_{30} 形态的样品中存在两种动力学常数,即存在两种形态,其中一种形态(拟合式中的形态 1)表现出较大的 k 值(拟合式中的 k_1 值),为 2.8×10^{-3} ,经与表 1 所示的 Al_{13} 与 15 mL ferron 比色液反应的 k 值比较,发现两者基本一致,可基本定性为 Al_{13} ;另一种形态(拟合式中的形态 2)的 k 值(拟合式中的 k_2 值)在 7×10^{-5} 数量级,通过与 ^{27}Al NMR 的形态鉴定结果比较(见 2.3 部分),可初步认定为 Al_{30} 的特征 k 值.

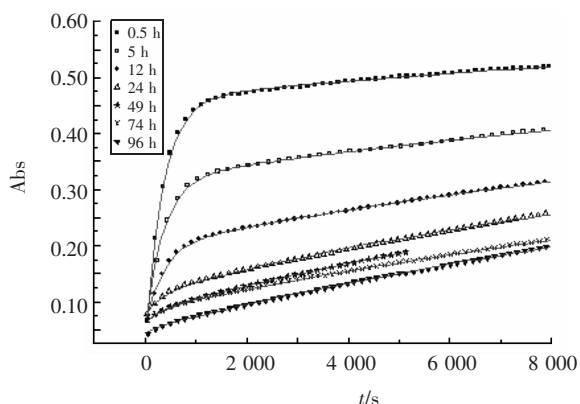


图 2 ferron-Al 逐时扫描曲线(散点)及拟合(实线)结果

表 2 拟合的 ferron- Al_x 反应动力学常数

t/h	$k(\text{Al}_{13})/\text{s}^{-1}$	$k(\text{Al}_{30})/\text{s}^{-1}$	R^2
0.5	2.83×10^{-3}	8.00×10^{-5}	0.997 22
5	2.83×10^{-3}	7.00×10^{-5}	0.998 33
12	2.83×10^{-3}	7.00×10^{-5}	0.999 26
24	2.89×10^{-3}	8.00×10^{-5}	0.998 46
49	2.89×10^{-3}	8.00×10^{-5}	0.999 79
74	2.88×10^{-3}	6.00×10^{-5}	0.999 79
96	2.89×10^{-3}	6.00×10^{-5}	0.999 24

2.3 ferron 比色法与 NMR 法的比较

对 PAC_{23} 在 95 °C 高温转化不同时间后获得不同 Al_{30} 含量的样品,运用 ^{27}Al NMR 进行形态鉴定,其结果^[15]见图 3.图中出现了 5 个位移峰,其中:80 ppm 处为内标物 $\text{Al}(\text{OD})_4^{+}$ 产生;70 ppm 处为 Al_{30} 中间四面体产生;63.5 ppm 处为 Al_{13} 中间四面体产生;0 ppm 处为单体铝产生;10 ppm 附近为非对称性铝氧八面体,主要是低聚体铝的八面体产生,峰宽难以定量,一般不做为定量分析依据.

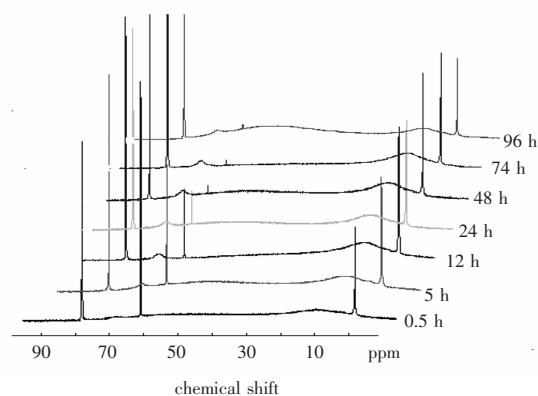


图 3 不同 Al_{30} 含量样品的 ^{27}Al NMR 谱图

根据 ^{27}Al NMR 测试结果和标准曲线方程,同样可对 Al_{30} 、 Al_{13} 、铝单体(Al_m)以及不可测部分(Al_{nd})的浓度进行定量分析.其中单体铝的浓度直接根据 0 ppm 处共振峰的积分面积来计算, Al_{13} 和 Al_{30} 的计算稍有不同,这是因为两者的共振均由其中心对称四面体结构的四配位铝原子产生,而 Al_{13} 有一个中间四面体, Al_{30} 有 2 个中间四面体,因此 Al_{13} 和 Al_{30} 的实际浓度应分别为各自对应共振峰积分面积计算铝浓度的 13 倍和 15 倍. Al_{nd} 浓度则根据质量守恒原理计算,为总铝浓度与前三者浓度的差值.

为了便于比较,将运用 ^{27}Al NMR 测试和 ferron

比色法两种方法 4 种形态的定量分析结果同时作图, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, Al₁₃ 的核磁共振鉴定结果和 ferron 比色法结果高度一致, Al₃₀ 的鉴定结果也大致相同, 除了 0.5 h 处样品存在 25% 误差之外, 其余样品的误差均在 10% 以内。因此, 将 ferron 比色法拟合分析得到的形态 2 归属为 NMR 鉴定的 Al₃₀ 形态, 较为合理。比较单体铝的鉴定结果, 两者在个别点有较大区别, 如转化 24 h 后的样品, ²⁷Al NMR 鉴定的 Al_m 铝单体形态含量为 6%, 而 ferron 比色法得到的铝单体含量为 11%, 相差 36%, 49 h 以及

74 h 时的样品相差 30%。这是由于铝单体的浓度比较低(一般只占总铝 10% 以下), 稍有误差, 容易放大。这样的现象即使运用同一种测试方法也是存在的。综上, 两种方法在定性和定量分析方面都有一定的可靠性和相关性。通过非线性拟合的 ferron 法测的形态与 NMR 鉴定的形态间有很好的对应关系。而这种对应关系在传统的 ferron 比色法中, 只对稳定的聚合铝样品才有一致性, 即 Al_b 大致相当于 Al₁₃, 而非稳态水解铝样品, 中间的过渡态也往往被拆分归属于 Al_b 或者 Al_a, 而无法鉴别, 因此, 运用非线性拟合的 ferron 比色法是对传统方法的极大改进。

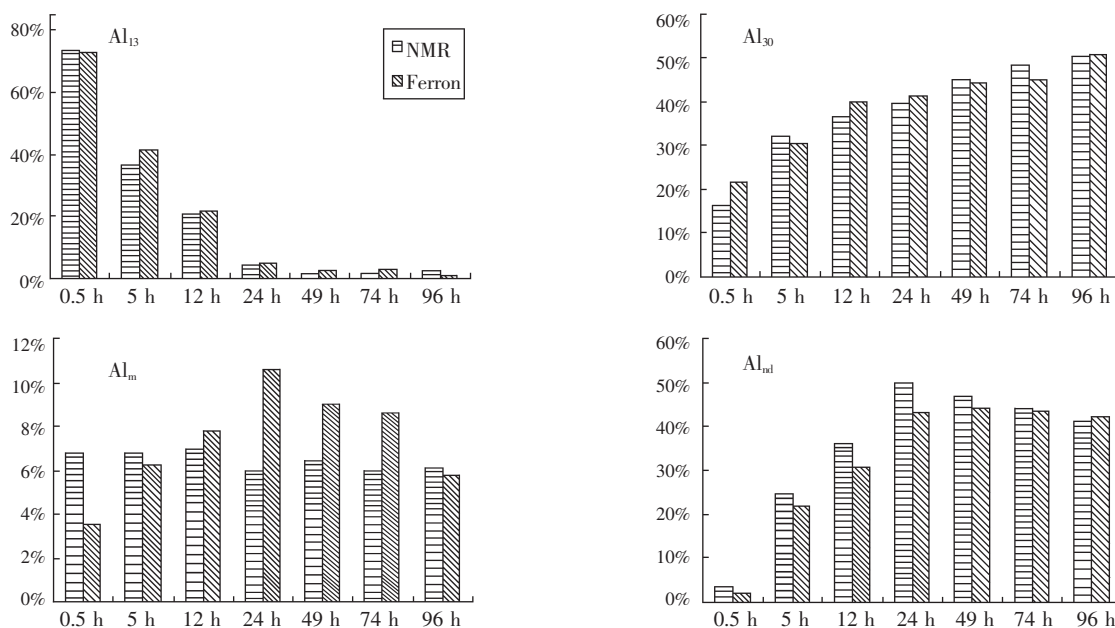


图 4 ferron 比色法与 ²⁷Al NMR 形态鉴定结果的比较

3 结论

基于铝盐水解聚合样品中形态呈不连续分布的笼式水解理论, 非线性拟合假设了几种有限的铝形态。事实证明, 这种假设具有合理性。运用 ferron 比色法可以获得 Al₁₃ 和 Al₃₀ 的特征 k 值, 前者与以往的研究结果一致, 而针对新形态 Al₃₀, 其 k 值在本反应体系中可判定为 7×10^{-5} 数量级。Al₃₀ 用 ferron 比色法的定量分析结果与 ²⁷Al NMR 鉴定结果基本一致, 因此, Al₃₀ 同 Al₁₃ 一样, 也可通过 ferron 比色法的非线性拟合得到的特征 k 值和吸光度加以准确定量。

总体上, ²⁷Al NMR 鉴定定性精确, 是目前唯一的能确切分析铝形态结构的方法, 但是使用仪器昂贵, 而传统的 ferron 法严格说来属于一种操作性的定义, 其形态分类根据不同反应时间来区别, 指向性比较笼统, 不能确指结构, 其形态分析与 NMR 鉴定的形态的对应关系在很多情况下难以成立, 但具有廉价方便的优势。而在改进的 ferron 比色法中, 通过非线性拟合分析, 得到特征 k 值, 其与 NMR 鉴定结果对应关系明确, 因此, 可以较为准确地确定一些已知结构的形态, 并能发现一些未知结构的形态, 克服了传统 ferron 法定性模糊的缺陷。

参考文献:

- [1] Allouche L, Gérardin C, Loiseau T, et al. Al_{30} : a giant aluminum polycation [J]. *Angew Chem*, 2000, 39(3):511–514.
- [2] Rowsell J, Nazar L F. Speciation and thermal transformation in alumina sols; Structures of the polyhydroxyoxoaluminum cluster $[Al_{30}O_8(OH)_{(56)}(H_2O)_{(26)}]^{(18+)}$ and its delta-Keggin moiety [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(15):3777–3778.
- [3] Allouche L, Taulelle F. Conversion of Al_{13} Keggin ϵ into Al_{30} : a reaction controlled by aluminum monomers [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, 6(9):1167–1170.
- [4] Shafran K L, Deschaume O, Perry C C. The static anion exchange method for generation of high purity aluminium polyoxocations and monodisperse aluminium hydroxide nanoparticles [J]. *J Mater Chem*, 2005, 15(33):3415–3423.
- [5] Chen Zhaoyang, Luan Zhaokun, Fan Jinghua, et al. Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al_{13} and Al_{30} species in hydrolytic polymeric aluminum solutions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 292(2/3):110–118.
- [6] Shafran K, Deschaume O, Perry C C. High-temperature speciation studies of Al-ion hydrolysis [J]. *Adv Eng Mat*, 2004, 6(10):836–839.
- [7] Zhang Panyue, Wu Zhen, Zhang Guangming, et al. Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC- Al_{30} on humic acid removal from water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(3):642–647.
- [8] 叶长青, 徐绪铮, 王东升. 复合聚硅铝三十聚凝剂的混凝性能研究 [J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(3):47–50.
- [9] Parker D R, Bertsch P M. Identification and quantification of the Al_{13} tridecameric polycation using ferron [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(5):908–914.
- [10] Wang Dongsheng, Sun Wei, Xu Yi, et al. Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 243(1/2/3):1–10.
- [11] Bertsch P M, Anderson M A, Layton W J. Aluminum- ^{27}Al NMR studies of Ferron-hydroxo-polynuclear Al interactions [J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 1989, 27(3):283–287.
- [12] Wang S L, Wang M K, Yzou Y M. Effect of temperatures on formation and transformation of hydrolytic aluminum in aqueous solutions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2003, 231(1/2/3):143–157.
- [13] 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 等. 聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律 III: Al -Ferron 逐时络合比色法与 ^{27}Al -NMR 法的比较 [J]. *环境化学*, 2000, 20(1):13–17.
- [14] Ye Changqing, Wang Dongsheng, Wu Xiaohong, et al. k-value-based ferron assay and its application [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 335(1):44–49.
- [15] Ye Changqing, Bi Zhe, Wang Dongsheng. Formation of Al_{30} from aqueous polyaluminum chloride under high temperature: Role of Al_{13} aggregates [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2013, 436(1/2/3):782–786.
- [16] Jardine P M, Zelany L W. Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential kinetic reactions with ferron [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1986, 50(4):895–900.
- [17] Weed S B. *Minerals in Soil Environment* [M]. 2nd ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989.
- [18] Brosset C. On the reactions of the aluminum ion with water [J]. *Acta Chem Scand*, 1952, 6:910–940.
- [19] Bottero J Y, Cases J M, Fiessinge F, et al. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions [J]. *J Phys Chem*, 1980, 84(22):2933–2939.
- [20] Akitt J W, Greenwood N N, Khandelwal B L, et al. ^{27}Al NMR studies of the hydrolysis and polymerization of the hexa-aquoaluminium (III) cation [J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1972(5):604–610.
- [21] Bi Shuping, Wang Chenyi, Cao Qing, et al. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin- Al_{13} model [J]. *Coord Chem Rev*, 2004, 248(5/6):441–455.
- [22] Ye Changqing, Wang Dongsheng, Shi Baoyou, et al. Formation and transformation of Al_{13} from freshly formed precipitate in partially neutralized $Al(III)$ solution [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, 41(3):257–265.

(责任编辑:张燕)