



^{27}Al 核磁共振波谱法测定环境生物样品中铝研究进展

王先龙 邹公伟 毕树平*

(南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室 南京 210093)

近二十年来, 高分辨率 ^{27}Al 核磁共振 (^{27}Al NMR) 广泛应用于研究 $\text{Al}(\text{III})$ 离子水解过程, $\text{Al}(\text{III})$ 与环境生物配体的配位化学, 环境与生物样品中铝含量测定和形态分析, 监测铝在植物、动物、酵母菌等微生物中的转运过程, 具有快速、直接、非破坏性等优点。 ^{27}Al NMR 不仅适用于高浓度的溶液, 也可应用于低浓度 ($10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的实际环境、生物样品。应用 ^{27}Al MAS NMR 可直接对固态样品中铝的存在状态和含量进行表征和测量。本文中 ^{27}Al NMR 的应用进展作一评述, 并总结了近二十年来文献发表的 ^{27}Al 化学位移数据。引用文献 70 余篇。

关键词: ^{27}Al 核磁共振波谱法 铝 环境与生物样品

分类号: O614.3+1 0657.61

0 前 言

铝是地壳中含量最丰的金属元素, 约占地壳质量的 8%, 以氧化物的形式广泛存在于岩石和土壤中, 对铝的分析研究日益受到人们重视^[1-4]。测定铝在天然水体、土壤等环境样品中含量与形态, 对理解铝的环境化学与其毒性至关重要, 分析铝在动植物组织中的存在形态与含量有助于我们了解其生物活性与毒性机理。

铝的微量与痕量分析方法多种多样, 包括分光光度法, 原子吸收光谱法, 原子发射光谱法, 色谱法及各种电化学方法, 大多数方法在测定简单基底样品时, 可获得良好的结果。而在实际测定中, 由于环境生物样品基底复杂、铝含量低等原因, 难以获得满意的结果。并且预处理复杂需要加入各种试剂, 不仅带来污染, 而且改变了体系的组成, 这对于形态分析是不利的。

近年来, 出现许多以快速、非破坏性、高灵敏度、适于形态分析为特征的一些测铝方法, 如 ^{27}Al 核磁共振谱 (^{27}Al NMR)、电感耦合高频等离子体质谱 (ICP-MS)、中子活化分析 (NAA)、X-射线荧光 (XRF) 等谱学方法。并被广泛应用于测定环境生物样品中铝的含量与形态, 其中以 ^{27}Al NMR 最为广泛应用。 ^{27}Al 核天然丰度 100%, 具有较高的可接受度 (为 ^1H 核的 20.6%) 特别适应于应用研究^[5]。自七十年代以来, ^{27}Al NMR 就开始应用于研究环境生物样品, 发表的论文数在不断增加, 尤其是在 80 年代中期以来, 傅立叶变换 (FT)、超导磁铁、魔角旋转 (MAS) 等技术的广泛运用, 使 ^{27}Al NMR 应用范围从液相扩展到固相, 从高浓度 ($> 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 扩展到

收稿日期: 2000-03-10。收修改稿日期: 2000-03-29。

国家自然科学基金资助项目 (Key Project No. 49831005 & No. 29777013) 和南京大学配位化学国家重点实验室开放基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 王先龙, 男, 24 岁, 研究生, 研究方向: 环境分析化学。

低浓度 ($10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 范围, 灵敏度大大提高。本文对近二十年来 ^{27}Al NMR 应用于环境生物样品中铝的测定与形态分析的研究进展作一评述。

表 1 ^{27}Al 核的 NMR 性质^[5]Table 1 NMR Properties of ^{27}Al Nucleus

natural abundance/%	100
receptivity: ^1H as unity	0. 206
^{13}C as unity	$1. 17 \times 10^3$
NMR frequency/MHz at a magnetic field strength where the protons of TMS resonate at 100MHz and Al is in form Al^{3+} aqu.	26. 077
spin quantum number	5/2
quadrupole moment, $Q(10^{-28}\text{m}^2)$	0. 149
magnetogyric ratio, $\gamma(10^7 \text{ rad s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1})$	6. 9763

^{27}Al NMR 谱提供了关于不同铝离子存在形态的化学位移、线形、线宽、偶合常数等信息, 不仅可以应用于结构测定, 研究铝离子的配位化学, 还可以进行铝离子的定量测定和形态分析。

1 化学位移

化学位移反映了核处的局域化学环境, 是进行结构测定与形态分析的主要依据。 ^{27}Al NMR 谱通常可采用两种参考溶液, 对化学位移进行定标。一是铝盐水溶液, 参考物种为八面体配体的 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ^[6-8] (0 ppm); 二是强碱性铝酸根离子溶液, 参考物种为 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (80ppm 相对于 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$)^[8-10], 二者都具有高对称性, 线宽都很窄, 可根据需要选择。D₂O 常用作锁场试剂。 $[\text{Al}(\text{D}_2\text{O})_6]^{3+}$ 向高场移动 (-0. 25ppm), $[\text{Al}(\text{OD})_4]^-$ 则向低场方向位移^[5]。 ^{27}Al 化学位移与配位原子种类、配位数、配位几何构形等因素有关系。(1) 配位原子种类与数目。硫酸根与 Al(III) 配合物化学位移出现在高场区, -3 ~ -7ppm; 磷酸铝水溶液中存在的各物种化学位移分布在 -1. 5 ~ -9. 0ppm 之间。苯基磷酸铝固体中的 ^{27}Al 信号出现在更高场 -20ppm^[11]; 羟基(氢氧根) 铝化物化学位移出现在低场。二聚体 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 在 3ppm, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 在 4ppm 聚合铝 Al_{13} 结构中间单元为铝氧四面体配位, 共振吸收信号出现在 62. 5ppm, 四面体配位 $\text{Al}(\text{OH})_4$ 的化学位移在 80ppm 左右; Al(III) 与羟基羧酸类配体螯合, 在酸性 pH (≈ 1) 条件下, 化学位移在 0 ~ 6ppm。多氨基、多羧基类有机配体, 由于其高水溶性、低毒性与强螯合能力, 常作为生物螯合试剂应用在医药等领域。Iyer^[12] 研究了 IDA、NTA、HEDTA、EDTA、PDTA、DCTA、DTPA 等一系列氨基多羧酸与 Al(III) 的螯合物, 得出化学位移与配位体配位齿数成线性关系的结论。Al³⁺ 水合离子中, 一个水分子配体被一个 N 或 O 给体取代形成 5 元螯合环, 平均去屏蔽效应为 6 ~ 7ppm, 而八面体配位的水分子被 OH⁻ 取代, 产生的去屏蔽效应仅为 2ppm^[13]。(2) 配位几何构型。非水溶剂中烷基铝化物, 由于 Al-C 键形成和三配位倾向, 化学位移出现在 150ppm 左右及更低场; 四配位的非烷基铝化学位移出现在 140 ~ 40ppm 之间; 为数不多的五配位化合物在 70 ~ 30ppm 之间有共振吸收信号; 八面体配位的铝共振信号出现在 40 ~ -46ppm 之间的高场区。

因此, 一般可根据化学位移判断配合物的几何构型, 见图 1。如八面体配位的 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{AlM}_6\text{O}_{21}]^{3-}$ 的共振吸收信号出现在 0ppm 附近。四面体配位的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 出现在 80ppm, $[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 共振吸收信号在 72ppm。非水溶剂中四卤合铝离子 $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{AlBr}_4]^-$ 与 $[\text{AlF}_4]^-$ 化学位移分别为 102. 9、80 和 47. 4ppm^[14]。但在实际应用中, 由于各种几何构型物种

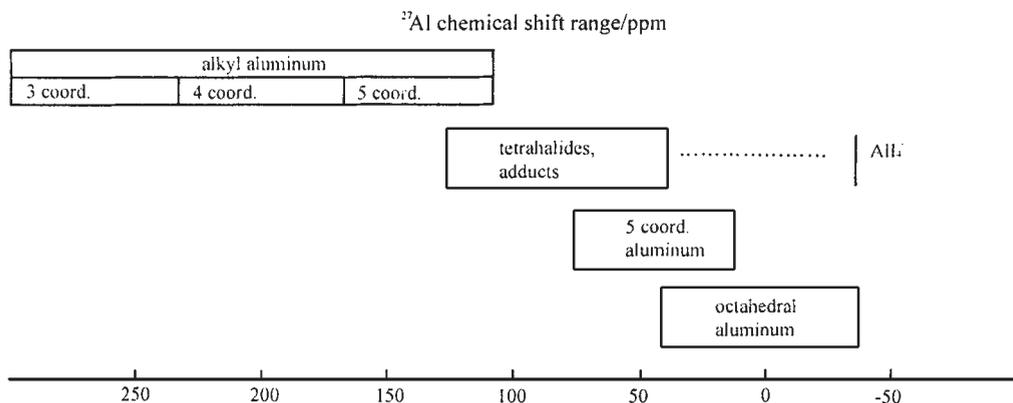


图 1 化学位移与铝的配位数的关系。含 Al-C 键的化合物化学位移出现在低场。铝与 V A、VI A 及 VII A 族元素配位的化合物化学位移出现在高场区^[5]。

Fig. 1 Aluminum-27 chemical shift range as a function of coordination number of aluminum. Compounds containing Al-C bonds resonate to low field and those containing Al bonded to elements of group V A, VI A and VII A are found to high field.

的化学位移有相当大的重叠仍需谨慎地判断。 $[\text{AlH}_4]^-$ 反常地出现在高场区 (-26.7ppm)。Akitt^[5] 认为这是由于较大体积的碘原子在金属原子上的电子云重排效应引起的。Nakatsuji^[15] 则认为自旋-轨道相互作用 (SO 效应) 的结果, 并利用 UHF/FD 方法从理论上计算了四卤合铝离子 (AlX_4^-) 的化学位移, 理论值与实验值相当接近。(3) 环张力效应。环的大小不同引起的空间效应也使化学位移发生变化。草酸与丙二酸同 Al^{3+} 配合, 分别形成五元环与六元环的配合物。五元环较大的张力导致草酸- Al^{3+} 配合物化学位移出现在低场^[16], Yokoyama^[17] 比较了分别与 Al^{3+} 形成五、六、七元环配合物的钛试剂、水杨酸、邻苯二甲酸等羧基配体, 发现随着环大小的增加, 配合物稳定性逐渐降低 ($五 > 六 > 七$), 共振吸收信号逐渐向高场移动。(3) 氢键。程昌炳^[18] 发现土壤胶样中, 由于配位原子形成氢键, 降低了铝原子上电子云密度, 化学位移向低场位移 2.7ppm 。(4) 镧系化学位移试剂 (如 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ^[17], $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ ^[19]) 也使 ^{27}Al 共振吸收信号移向低场, 移动幅度与化学位移剂浓度成正比关系。(5) 外磁场强度。由于二阶四极位移与外磁场成反比, 外磁场强度增加, 化学位移向低场方向移动, 同时谱线变窄。Aramini^[20] 根据 ^{27}Al NMR 谱与外磁场强度的关系, 确定了 Al (III) 与卵铁传递蛋白等大分子的键合位。

表 2 中归纳了水溶液中铝离子各种水解产物, 以及铝与水环境中常见无机、有机配体及生物有机配体及螯合试剂等形成的配合物的化学位移数据。Akitt^[5] 在其一篇综述中对非水溶剂及混合溶剂中铝各种化合物的化学位移作了罗列与详尽的研究, 并对 ^{27}Al 化学位移进行了理论推导。Kubicki^[51] 以自洽等密度极化连续介质模型 (SCIPCM) 考虑长程溶剂能力学的影响, 采用从头计算法预测了 Al^{3+} 各种水解产物、Al (III) 与醋酸、草酸、儿茶酸、乳酸、丙二酸、苹果酸、水杨酸等羧酸类有机配体形成的各种配合物的化学位移。理论计算与实验数据符合得较好。

2 线形和线宽

^{27}Al 共振吸收信号的线宽强烈地依赖于配合物对称性、化学交换等因素。(1) 配位场对称性。 ^{27}Al 核的自旋量子数 $I = 5/2$, 具有四极矩, 与核周围的配体形成的电场梯度 (EFG) 相互作用, 非球形对称的电荷分布使谱线展宽。因而, ^{27}Al 谱线宽反映了 Al (III) 核周围的对称性及配体

表 2 水溶液中铝的各种物种的 ^{27}Al 化学位移
Table 2 ^{27}Al Chemical Shifts of Species Present in Aqueous Solution

compound or ligand	chemical shift/ppm	line width/Hz	references
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (reference)	0	1.8 ~ 2.7	[6, 7, 8]
$[\text{Al}(\text{D}_2\text{O})_6]^{3+}$	-0.25		[5]
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	0		[8]
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	79.9		[8, 9, 21]
$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	0		[5]
$[\text{Al}(\text{OD})_4]^-$	80.3	12	[5]
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	3.3		[22]
Al_2 complexes	4.50		[23]
$[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2-}$	4		[5]
$[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$	62.5, 62.9, 63.5		[8, 9, 22, 5, 16]
(central AlO_4 unit)			
	12.5 (AlO_6)	8000	[5]
$\text{Al}(\text{III})$ sulphate complex	-3.3		[5]
-sulphuric acid complex	-7.0		[5]
-bis sulphate complex	-6.7		[5]
$[\text{AlF}]^{2+}$	0.7	620	[24, 25]
$[\text{AlF}_2]^+$	1.3	890	[24]
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	-1.2	17	[24]
aluminophosphate			[8, 26, 27]
$\text{Al}(\text{III})-\text{H}_3\text{PO}_4$	-3.6, -6.2, -7.6		[8]
$\text{Al}(\text{III})-\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-3.6, -7.6		[8]
$\text{Al}(\text{III})-\text{HPO}_4^{2-}$	-1.4, -9.0		[8]
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]^-$	-7.6		[5]
$\text{Al}(\text{III})$ -pyrophosphate	-2, -5		[5]
$\text{Al}(\text{III})$ -trisphosphate	-4, -7		[5]
$\text{Al}(\text{III})$ basic cation with acetate	-4	1000	[5]
$\text{Al}(\text{III})$ bidentate acetate	38	5000	[5]
oxalic acid (H_2L)			
$[\text{AlL}]^+$	6.8	200	[21]
$[\text{AlL}_2]^-$	12.5	200	[21]
$[\text{AlL}_3]^{3-}$	16.3	110 ~ 180	[21, 28, 29]
glycollic acid (HL)			[29]
$[\text{AlL}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	9.0	400	[29]
$[\text{AlL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	17.5	1400	[29]
$[\text{AlL}_3]$	27.0	2200	[29]
$[\text{AlH}_{-1}\text{L}_3]^{3-}$	34.0	1600	[29]
$[\text{AlH}_{-1}\text{L}(\text{OH})_2]^-$	55.5	700	[29]
$[\text{AlH}_{-1}\text{L}_2]^-$	60.5	2100	[29]
malonic acid (H_2L)			
$[\text{AlL}_3]^{3-}$	2.2	150	[21, 29, 30]
lactic acid (H_2L)			[5, 31, 32]
$[\text{AlL}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	9	50	[5, 31]
$[\text{AlL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	14, 15		[5, 31]
$[\text{AlL}_3]$	24	500	[5, 31]
malic acid (H_2L)			
$\text{Al}(\text{III})-\text{L}$	-1.64	410	[28]
$\text{Al}(\text{III})-\text{L}(\text{Al}:\text{L}) = 1:3$	11.4	1300	[28]
	19.2	900	[28]

Table 2 (Continued I)

compound or ligand	chemical shift/ppm	line width/Hz	references
[AlL] ⁺	- 0. 7, - 2. 8	200	[21, 25]
[AlH ₋₁ L] ²⁻	12. 0, 12. 2	400	[21, 25]
[AlH ₋₂ L] ⁻	18. 9, 20. 9	400	[21, 25]
[AlH ₋₁ L(OH) ₂] ²⁻	65		[33]
<i>D</i> -tartaric acid (H ₂ L)			
Al(III)-L	11 (pH < 0. 5), 23 (pH2)	600	[21]
[AlH ₋₆ L ₃] ⁹⁻	33. 4	450	[21]
succinic acid (H ₂ succ)			
[Al(succ)] ⁺	4. 6, 1. 1, - 1. 7		[13, 25]
citric acid (H ₃ L)	8, 12	750	[31]
[AlH ₋₁ L] ⁻	14. 0	500	[21, 19]
[AlHL] ⁺	9. 3		[21, 19]
[AlL]	21. 1	300	[21, 19]
<i>DL</i> -mandelic acid(H ₂ L)			
Al(III)-L	7. 5 (pH ~ 1)	400	[21]
[AlL ₃] ³⁻	26. 6	700	[21]
	25. 7	1720	[28]
catechol			
Al(III)-L (Al: L = 1: 3)	11. 0	broad peak	[28]
Al(III)-salicylic acid (1: 1 complex)	4. 3, 2. 6	600	[28, 17]
Al(III)-phthalic acid (1: 1 complex)	- 3. 5		[17]
Al(III)-pyrogallol	23. 0	1915	[28]
	24. 0	shoulder	[28]
	30. 0	1325	[28]
Al(III)-gallic acid	- 1. 7, 11		[34]
tiron			
Al(III)-L (Al: L = 1: 1)	13. 7, 15. 7	1325	[28, 35]
Al(III)-L (Al: L = 1: 2)	33. 9	2595	[28]
Al(III)-L (Al: L = 1: 3)	36. 9		[28]
Al(III)-protocatechuic acid	36. 4	895	[28]
Al(III)-kojic acid	13. 4	480	[28]
	25. 6, 29. 4, 36. 7 (pH5. 2)		[28]
Al(III)-ascorbic acid	8. 9	1415	[28, 36]
catechin			
	18		[28, 25, 37 28]
Al(III)-L (Al: L = 1: 1)	8. 3	1390	[28]
Al(III)-L (Al: L = 1: 2)	13. 4	1920	[28]
Al(III)-L (Al: L = 1: 3)	34. 0	1280	[28]
glycine (HL)			
[Al(H ₂ O) ₄ L] ²⁺	8	broad shoulder	[38]
Al(III)-asparagic acid(Asp)	10. 0	130 ~ 180	[13]
NH(CH ₂ CO ₂ H) ₂ (H ₂ L)			
[Al(H ₂ O) ₃ L] ⁺	18. 2, 19	210	[38, 40]
[AlL ₂ (OH) ₂ (μ-OH) ₂] ⁻	22		[40]
[AlL ₂] ⁻	36. 5, 38	18. 5	[38, 40]
Al(III)-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	4. 2	shoulder	[41]
Al(III)-N(CH ₂ CO ₂ H)(CH ₂ CHOH) ₂	24. 95	59	[41]
N(CH ₂ CO ₂ H) ₂ (CH ₂ CH ₂ OH)(H ₂ L)			
[AlL(H ₂ O)] ₂	25		[9]
[Al ₁₃ (μ ₃ -OH) ₆ (μ ₂ -OH) ₁₂ L ₆ (H ₂ O) ³⁺]	2		[9]

Table 2 (Continued II)

compound or ligand	chemical shift/ppm	line width/Hz	references
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3(\text{H}_3\text{L})$			
[Al(H ₂ O) ₂ L]	25.4	40	[38]
Al(III)-L-(phosphate)	21		[26]
Al(III)-L-(phosphate) ₂	17		[26]
[Al(H ₂ O)(HEDTA)]	32.8	380	[38]
Al(III)-EDTA	32	850(pH2)	[31]
[Al(EDTA)] ⁻	41.2	975	[38]
PDTA(H ₄ L)			
[Al(H ₂ O) ₂ LH ₂] ⁺	25.6	230	[38]
[AIL] ⁻	42.0, 40.7	1100, 560	[38, 12]
[Al(OH)L] ²⁻	37.9	1590	[38]
[Al(DCTA)] ⁻	40.5	740	[38]
[Al(DTPA)] ²⁻	37.2	1835	[38]
Al(III)-N, N''-bis(butylamide) derivative of DTPA triethylenetetraamine-N, N, N', N'', N''', N''''	40.3	2600	[42]
-hexaacetic acid(TTHA)(H ₆ L)			
Al(III)-L	35.7 ± 0.1	1450 ± 20	[33]
[AILH ₂] ⁻	25.5	1010	[38]
[AILH] ²⁻	32.5	1100	[38]
[AIL] ³⁻	31.0	1420	[38]
Al(III)-TTHA-bis(butanamide)	37.8 ± 0.1	3120 ± 20	[33]
nitritotrimethylenephosphonic acid (H ₆ L)			
[Al(OH)L] ⁴⁻	43.3		[5]
[AIL] ³⁻	37.0		[5]
[AlH ₂ L] ⁻	5.0		[5]
picolinic acid (HL)			
[Al(H ₂ O) ₄ L] ²⁺	8.4	250	[43]
[Al(H ₂ O) ₂ L ₂] ⁺	16.0	510	[43]
quinolic acid			
Al(III)-L(Al: L = 1: 1)	8		[44]
Al(III)-L(Al: L = 1: 2)	15.6		[44]
imidazolidine-2-one			
Al(III)-L(Al: L = 1: 1)	-2.0	6	[45]
Al(III)-L(Al: L = 1: 2)	-3.6	10	[45]
Al(III)-L(Al: L = 1: 3)	-5.0	13	[45]
Al(III)-maltol(Al: L = 1: 3)	38	900	[46]
3-Hydroxy-1, 2-dimethyl-4-pyridinone(HL)			
[AIL(H ₂ O) ₄] ²⁺	14		[46]
[AIL ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	26		[47]
[AIL ₃]	36		[47]
Al(III)-alumichrome C	41.5	1400	[5]
ATP			
Al(III)-L	-3(pH1), -2(pH4), -1(pH6)		[48, 49]
Al(III)-L(Al: L = 1: 1)	-10		[5]
Al(III)-L(Al: L = 1: 2)	0		[5]
Al(III)-ADP	-4		[5]
Al(III)-NADP	-4, -6		[5]
Al(III)-ovotransferrin			
(N-site)	-4.6	180	[50]
(C-site)	-6.8	240	[50]

空间排列情况。只有在对称性很高的配合物中,电场梯度很小,谱线很窄,酸化溶液中,八面体配位的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 线宽可达到 1.8 Hz^[6]。在对称性扭曲的情形中,谱线展开很宽,几百甚至几千 Hz,甚至观测不到。聚合铝 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13}) 中心 AlO_4 四面体结构对称性高,化学位移在低场(62.5 ppm),谱线较窄,周围十二个铝处在扭曲八面体配位场中,谱线很宽(8000 Hz^[51]),很难观测到,这也是限制 ^{27}Al NMR 检测限的一个因素。谱线对配体场变化的敏感性已应用于观测铝取代 Ferrichromes 对称性变化的研究^[31]。(2)化学交换。 ^{27}Al 化学交换过程的存在,也会使谱线展宽,这方面的研究可以应用于动力学测定。Akitt^[24]根据线宽与 pH 的依赖关系确定了水解过程中 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 阳离子的存在。(3)温度与粘度。溶液的粘度影响弛豫时间,从而影响谱线宽度。两核的自旋-自旋偶合在弛豫时间 T_1 足够长,满足 $2\pi J T_1 \gg 1$ 的情况下,可以观测到。 ^{27}Al 的弛豫时间一般都很短,通常只能观察到单峰,只有在电场梯度很小的情况下,才能观察到 ($I = 5/2$) 核的六重线分裂^[5]。杨明生^[69]在高浓度 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子共存时,观察到 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 吸收谱线的分裂。(4)外磁场强度。外磁场强度的增加,可使谱线得到窄化^[20,50],提高灵敏度。Aramini^[52]详细地研究了温度、粘度及分子大小对铁传递蛋白等大分子结合的 ^{27}Al 信号的影响,提供了一种测定金属蛋白四极偶合常数、转动相关时间等性质的方法。

3 水溶液中铝的配位化学研究

3.1 水解过程

水解聚合铝作为一种新型无机高分子絮凝剂^[53],在水处理、混凝领域中有较广泛的应用。铝的水解聚合反应过程及其形态组成极其复杂多变,涉及制备方法和溶液化学组成等多种因素^[32,43],至今对其确切的形态分布尚不十分清楚。传统的方法,如 Al-Ferron 逐时配合比色法,只能将铝的水解形态粗略地划分为 Ala、Alb、Alc 三种形态,对具体的结构无从知晓。 ^{27}Al NMR 法可以定量地区分铝水解聚合溶液中各种形态^[22,23,53-56],并可进行动力学测定。铝离子水解聚合溶液中形态包括:单核铝, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 等;二聚铝, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$;高聚铝, Al_{13} , 以及其它低聚铝(如 Al_7 等)。测定体系的总铝浓度从大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.2 无机配体

水溶液中, Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 等离子不与 Al^{3+} 形成紧密离子对。 SO_4^{2-} 可以取代 H_2O 与 Al^{3+} 配合,共振吸收信号出现在 -3.3 ppm ,酸化后出现在更高场 -7.0 ppm 处,使用高磁场强度的核磁共振谱仪还可观察到铝与两个硫酸根配位的信号,出现在 -6.7 ppm 。 F^- 也是水环境中一种常见的浓度较高的配体, F^- 取代一个 H_2O 、二个 H_2O 及六个 H_2O 分子,所得的配合物 $[\text{AlF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 、 $[\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 化学位移分别为 0.7, 1.3 和 -1.2 ppm 。磷酸盐的铝离子水溶液也是催化剂、土壤科学、医药等领域的重要组成部分。Wilson^[8]对氯化铝水溶液同磷酸二氢盐、磷酸氢盐和磷酸不同条件下的反应产物进行了细致的研究。各种磷酸铝盐的化学位移出现在高场范围, $-1.4 \sim -9.0 \text{ ppm}$ 。

3.3 环境中有机配体

水环境及土壤中存在大量动植物代谢物及各种腐败物等有机配体。它们可以与铝离子配合,影响其生物活性与毒性。大部分的研究采用含羟基、羧基等官能团的有机配体作为灰里霉酸、腐殖质等环境实际配体的官能团模拟化合物,考察它们与铝离子的相互作用。这些有机配

体包括:乙酸、柠檬酸、苹果酸、水杨酸、草酸、丙二酸、钛试剂、羟基乙酸、酒石酸、乳酸等。它们大部分可以与 Al^{3+} 形成含 1、2、3 个配体的配位化合物。这类有机配体 配位基团多为羟基和羧基, pH 对溶液中铝的形态分布影响很大。pH 值在由强酸性 (pH < 1) 逐渐增大过程中, 先是有有机配体取代水合铝离子, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 的水分子配体, 化学位移逐渐向低场位移。之后, 铝离子发生水解, OH^- 取代水合离子, 在更高的 pH 值时, 羟基铝发生聚合反应, 甚至有 Al_{13} 聚合阳离子生成。Hunter^[57]以 ^{27}Al NMR 直接观测到酸性森林土壤中 Al_{13} 聚合阳离子的存在。体系中存在的化学交换过程也可应用 ^{27}Al NMR 进行研究。Lambert^[58]应用 ^{27}Al NMR 测定了 Al^{3+} 与腐殖质配合物的条件稳定常数。Yokoyama^[17]以钛试剂、水杨酸、苯二甲酸作为灰里霉酸官能团的模型化合物, 研究了与 Al^{3+} 的相互作用。Thomas^[59-61]对在有机酸存在下 $\text{Al}(\text{III})$ 的水解过程进行研究。

3.4 生物有机配体

Mhatre^[28]根据茶叶中大量存在的各种有机配体, 如儿茶酚、原儿茶酸、儿茶素、曲酸、抗坏血酸、水杨酸、草酸等与 $\text{Al}(\text{III})$ 的作用情况, 对茶叶浸液的 ^{27}Al NMR 谱共振吸收峰进行了归属。Nagata^[25, 62]应用 ^{27}Al NMR 和 ^{19}F NMR 对不同年龄的茶树及茶树不同部位铝存在形态进行了表征, 研究了茶树中铝的动力学行为。EDTA、TTHA、PDTA 等螯合试剂由于其高水溶性、低毒性广泛应用于医药中, 它们与 $\text{Al}(\text{III})$ 的作用也已用 ^{27}Al NMR 进行了研究。Transferrin, Albumin, Maltol, Imidazolidine-2-one, Alumichrome C 等配体对在生物体内 $\text{Al}(\text{III})$ 转运起重要作用^[5, 63, 64], 它们与 $\text{Al}(\text{III})$ 的作用及铝在生物体内的运输过程也可应用 ^{27}Al NMR 进行研究。Rao^[19]对酵母菌细胞膜上 $\text{Al}(\text{III})$ 转运过程进行了研究, 铝在 15 分钟时进入细胞内, 14 小时后内外铝含量达到平衡。柠檬酸的存在不会加速铝的转运, 而具强螯合能力的 EDTA 能将细胞内所有的铝夺回来。Xia^[65]利用 ^{27}Al NMR 研究了生物衍生材料中铝的键合位。 ^{27}Al NMR 还用于研究其它生物配体, 如氨基酸、多肽、ATP、ADP、NADP、DNA 等与 $\text{Al}(\text{III})$ 的相互作用。

4 定量测定

^{27}Al NMR 可直接用于溶液样品铝含量的测定, 无需预处理, 对固体生物、环境样品可采用适当的消化方法进行预处理, 或采用固体 ^{27}Al MAS NMR 直接进行测定^[66-68]。由于受谱线展宽和灵敏度因素的制约, 目前对样品的测定多局限于测定八面体配体的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的含量。若测定铝总量, 可加入 HNO_3 酸化, 使 pH < 1, $\text{Al}(\text{III})$ 主要以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形式存在。在某些情况下, 需要对溶液进行加热预处理, 破坏 $\text{Al}(\text{III})$ 形成的单核或多核配合物。定量测定方法, 可以采用内标法或外标法。采用内标法时, 可于内管中加入一定量镧系位移试剂, 避免内标溶液与样品溶液共振吸收峰的重叠。或是采用杨明生^[69]建议的内外管分别采用强酸 (pH < 1), 强碱 (pH > 14) 体系, 二者化学位移相距 80ppm。

表 3 ^{27}Al NMR 应用于定量测定

Table 3 Quantitative Determination of Aluminum using ^{27}Al NMR

system	DL / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	RSD / %	dynamic range / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	reference
aqueous solution	≥ 10 (non acidified)	0.88	10 ~ 100	[6]
	< 0.4 (acidified)			
aqueous solution		0.2 ~ 0.4	500 ~ 20000	[6, 9]
tea infusion and tea digest	2.0	2 ~ 10	2.5 ~ 5000	[7]

定量测定无明显的基底效应。不同的基底可能会通过影响自旋-晶格弛豫时间从而会影响积分值^[61],这可以通过控制实验参数来解决。高浓度的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 等对测定无影响^[69]。分光光度法中,常见干扰离子 Fe^{3+} 在低浓度对 ^{27}Al 吸收谱线无明显影响^[61],高浓度时,会导致 ^{27}Al 谱线展宽,但对积分值无影响。一定浓度的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子对 ^{27}Al 谱线无明显影响。高浓度时,使 ^{27}Al 谱线分裂成多重峰,但积分强度不变^[65]。 ^{27}Al NMR 定量测定与其它测铝方法相比,灵敏度较低,Bertsch^[61] 在酸化水样中,检测限可达 $0.4 \mu g \cdot mL^{-1}$ 以下, ^{27}Al NMR 分析灵敏度与所用磁场强度有关。早期采用共振频率为 20.8 MHz,现在 156.4 MHz (14.1 T) 高场核磁共振仪也已应用于铝的分析^[70]。高磁场的 NMR 谱仪的出现有助于进一步提高分析灵敏度,可以对其它各种铝存在形态进行准确定量。同时, ^{27}Al NMR 的检测限还与本底信号大小有关。若采用特制的探头和样品管,对其中铝含量严格控制,可使检测限达到 $10^{-6} mol \cdot L^{-1}$ 水平^[71,72],可以对天然水样进行测定。

5 形态分析

近年来,越来越多的证据表明铝对生物体显示出特殊的毒性是与铝存在的化学形态紧密相连的。一般认为,自由铝离子和 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 等无机单核铝是致毒形态,铝氟配合物毒性较低,铝的有机配合物则无毒,聚合铝 Al_13 对植物根部的毒性高出水合铝离子 10 倍以上。大量在环境学和生物学上有重要意义的有机配体与 Al^{3+} 水溶液相互作用的体系已应用 ^{27}Al NMR 进行形态分析。有机配体的存在可抑制 $Al(III)$ 的水解,降低其毒性。铝的不同物种的 ^{27}Al 信号具有不同的化学位移和线宽,可以很方便地进行形态分析。Karweer^[33] 应用 130.32 MHz 的 ^{27}Al NMR 对 $Al(III)$ 与苹果酸配体水溶液进行形态分析。发现在 $pH 2 \sim 8$ 范围内,有 4 个物种共存。Wilson^[81] 对不同制备条件不同 pH 值下磷酸铝水溶液中形态分布进行分析,推断反应机理。Thomas^[59] 对在乳酸、水杨酸存在时, $Al(III)$ 水解过程中物种形态分布进行研究,发现存在 1:1、2:1、3:1 (L:M) 的配合物及其它单核铝,以及 Al_13 聚合物,在 $pH > 4.5$ 时,还发现有胶体生成。Hook^[35] 研究腐殖质与 $Al(III)$ 作用体系的形态分布。由于 ^{27}Al 核具有四极矩,铝与有机配体形成的配合物大多不具高对称性,导致 ^{27}Al 共振线展开很宽,从几百到数千 Hz,检测灵敏度不高,对实际环境水样进行形态分析还不多。Mhatre^[28] 对含铝量较高的茶叶浸液进行形态测定,Karlik^[31] 使用 52.1 MHz 的 ^{27}Al NMR 仪对总铝浓度为 $10 mmol \cdot L^{-1}$,存在乳酸、柠檬酸、EDTA 等有机配体的水样进行形态分析。Vivit^[73] 测定了总铝浓度在 $0.4 \sim 1 mmol \cdot L^{-1}$ 之间模拟环境水样中铝的形态分布,并同 Ferron 比色法作比较,认为体系中羟基铝聚合体未达到热力学平衡,但是一种稳态。Parker^[43] 测定了总铝浓度在 $0.02 \sim 5 mmol \cdot L^{-1}$ 间水溶液中, Al_13 聚合阳离子和其它水解产物的含量。MacFall^[71] 使用特制的无铝 NMR 探头和样品管,对 $Al(III)$ 含量在 $10^{-6} mol \cdot L^{-1}$ 水平的实际环境水样进行了形态分析。Fairman^[74] 比较了 ^{27}Al NMR 与 8-羟基喹啉 (8-HQ)、Driscoll、Chelex-100、 F^- 离子选择电极、高效液相色谱 (HPLC) 等形态分析手段在分析天然水样中铝的应用。同分光光度法、色谱法、毛细管电泳等铝形态分析方法相比, ^{27}Al NMR 是一种直接的、非破坏性分析方法,无需加入新的试剂,减少了污染,也不会破坏原有体系的平衡。

6 结束语

^{27}Al NMR 作为一种非破坏性分析技术,可以用于环境生物样品铝的定量测定和形态分

析。大多数共存的金属离子、有机配体不会造成干扰,基底效应小,预处理简单,用样量少。Kock^[2]对茶叶浸液的定量测定,使用标准 5mm NMR 管,只需 0.5mL 溶液,检测限可达到 $2.0\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以下, ^{27}Al NMR 的不足之处在于其灵敏度相对较低,对称性高的物种,如 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$,检测限可达 $10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其它对称性扭曲的存在形态,由于谱线展宽,检测限高。一方面,更高磁场强度的核磁共振仪的使用,可以使灵敏度进一步提高。另一方面,可以增加数据累积次数来降低检测限。Candy^[75]在 104.2MHz(9.4T)的固体核磁仪上,使用特制的无铝探头,用 ^{27}Al MAS NMR 对存在于患有 Alzheimer 氏早老性痴呆症病人脑中,由铝和蛋白质组成的衰老斑进行研究。使用 1mg 固体样品、花费 14 小时,对 250,000 次数据叠加,得到其核磁共振谱,发现铝以 4 和 6 配位两种配位环境形式存在。

其它核的核磁共振谱也广泛应用于研究铝的配位化学,如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{17}O 、 ^{15}N 、 ^{29}Si NMR 等。Bell^[64]利用 ^1H NMR 研究了人血浆中 Al(III)与柠檬酸的键合情况,Huang^[76]利用脉冲化场梯度(Pulsed Field Gradient, PFG) ^1H 和 ^{31}P NMR 技术对 ATP 和 Al(III)-ATP 配合物自扩散系数进行测定,认为配合物分子大小并不比自由的 ATP 分子大,并根据化学位移判断了与 Al(III)配位的原子。Lycka^[77]利用 ^{27}Al 、 ^{15}N 、 ^{13}C 、 ^{17}O 和 ^1H NMR 谱研究了一系列重氮类染料与 Al(III)的配位化学,Akitt^[52]利用 ^1H 、 ^{27}Al 、 ^{17}O 、 ^{13}C 谱对 Al(III)在碱性水解过程中形态分布进行分析。

致谢 感谢季国亮教授、陈洪渊教授和于天仁院士对本工作的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] PENG An(彭 安), WANG Wen-Hua(王文华) *Environmental Bioinorganic Chemistry*(环境生物无机化学), Beijing: Peking University Press, 1992, p100.
- [2] National Natural Science Fund Committee(国家自然科学基金委员会) *The National Science Developing Stratagem—Environmental Chemistry*(国家自然科学基金发展战略—环境化学), Beijing: Science Press, 1996.
- [3] CHEN Chang-Jie(陈昌杰), LIU Yuan(刘 源), WANG Xian-Ren(王献仁) *Chinese Science Fund*(中国科学基金), 1994, 3, p163.
- [4] LEI Jian-Ping(雷建平), CHEN Yu(陈 瑜), GANG Ning(干 宁), ZOU Gong-Wei(邹公伟), BI Shu-Ping(毕树平) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), 2000, 16, 13.
- [5] Akitt J. W. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1989, 21, 1.
- [6] Bertsch P. M., Barnhisel R. I., Thomas G. W., Layton W. J., Smith S. I. *Anal. Chem.*, 1986, 58, 2583.
- [7] Koch K. R. *Analyst*, 1990, 115, 823.
- [8] Wilson M. A., Collin P. J. *Anal. Chem.*, 1989, 61, 1253.
- [9] Heath S. L., Jordan P. A., Johnson I. D., Moore G. R., Powell A. K., Helliwell M. *J. Inorg. Biochem.*, 1995, 59, 785.
- [10] Bertsch P. M., Thomas G. W., Barnhisel R. J. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50, 825.
- [11] Cabezg A., Aranda M. A. G., Bruge S., Poojary D. M., Clearfield A., Sanz J. *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 4168.
- [12] Iyer R. K., Karweer S. B., Jain V. K. *Magn. Reson. Chem.*, 1989, 27, 328.
- [13] Kiss T., Sovago I., Toth I., Lakatos A., Bertani R., Tapparo A., Bombi G., Martin R. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1967.
- [14] Colton R., Eller P. G. *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 1605.
- [15] Nakatsuji H., Hoda M., Tejima T., Nakajima T., Sugimoto M. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 249, 284.

- [16] Karweer S. B., Mhatre S. N., Pillai B. P., Iyer R. K., Moorthy P. N. *Indian J. Chem., Section A*, **1993**, **32**, 502.
- [17] Yokoyama T., Abe H., Hurisaki T., Wakita H. *Anal. Sci.*, **1997**, **13**, 425.
- [18] CHENG Chang-Bing(程昌炳), CHEN Qiong(陈琼), ZHOU Lian-Zhong(周良忠) *Bopuxue Zazhi(Chin. J. Magn. Reson.)*, **1995**, **12**, 593.
- [19] Rao K. S. J., Eastwaran K. R. K. *Mol. Cell Biochem.*, **1997**, **175**, 59.
- [20] Aramini J. M., Germann M. W., Vogel H. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 9750.
- [21] Greenanay F. T. *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, **116**, L21.
- [22] YAO Chong-Hua(姚重华), YAN Xu-Shi(严煦世), SUN Yao-Jun(孙尧俊), ZHAO Pei-Yu(赵丕裕), FEI Lun(费伦) *Huanjing Kexue Xuebao(Acta Scientiae Circumstantiae)*, **1989**, **9**, 116.
- [23] FENG Li(冯利), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄) *Huanjing Huaxue(Environ. Chem.)*, **1993**, **12**, 373.
- [24] Akitt J. W., Elders J. M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1985**, **81**, 1923.
- [25] Nagata T., Hayatsu M., Kosuge N. *Phytochemistry*, **1993**, **32**, 771.
- [26] Yokoyama T., Murata T., Kinoshita S., Wakita H. *Anal. Sci.*, **1998**, **14**, 629.
- [27] Miyazaki Y., Hiramatsu E., Miura Y., Sakashita H. *Polyhedron*, **1999**, **18**, 2041.
- [28] Mhatre S. N., Iyer R. K., Moorthy P. N. *Magn. Reson. Chem.*, **1993**, **31**, 169.
- [29] Venema F. R., Peters J. A., van Bekkum H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 2137.
- [30] Tapparo A., Heath S. L., Jordan P. A., Moore G. R., Powell A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1601.
- [31] Karlik S. J., Tarien E., Elgavish G. A., Eichhorn A. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 525.
- [32] Parker D. R., Bertsch P. M. *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, **26**, 914.
- [33] Achour B., Costa J., Delgado R., Garrgues E., Geraldles C. F. G. C., Korber N., Nepveu F., Prata M. I. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 2729.
- [34] Nagata T., Hayatsu M., Kosuge N. *Phytochemistry*, **1991**, **31**, 1215.
- [35] Hook J., Xiaoqiao L., Howe R. F. *Bull. Magn. Reson.*, **1996**, **18**, 186.
- [36] Ohman L. O., Nordin A. *Acta Chem. Scand.*, **1992**, **46**, 515.
- [37] Nagata T., Hayatsu M., Kosuge N. *Anal. Sci.*, **1991**, **7**, 213.
- [38] Karweer S. B., Pillai B. P., Iyer R. K. *Magn. Reson. Chem.*, **1990**, **28**, 922.
- [39] Belwal S., Seema F. N., Singh R. V. *Indian J. Chem., Section A*, **1999**, **38A**, 596.
- [40] Yokoyama T., Abe H., Kurisaki T., Wakita H. *Anal. Sci.*, **1999**, **15**, 393.
- [41] Karweer S. B., Iyer R. K. *Indian J. Chem., Section A*, **1998**, **37A**, 547.
- [42] Geraldles C. F. G. C., Delgado R., Urbano A. M., Costa I., Jasomado F., Nepveu F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 327.
- [43] Parker D. R., Bertsch P. M. *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, **26**, 908.
- [44] Yokoyama T., Abe H., Kurisaki T., Wakita H. *Anal. Sci.*, **1999**, **15**, 969.
- [45] Caminiti R., Lai A., Saba G., Crisponi G. *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 97, 180.
- [46] Finnegan M. M., Rettig S. J., Orvig C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**, 5033.
- [47] Clevette D. J., Nelson W. D., Nordin A., Ovig C., Sjoberg S. *Inorg. Chem.*, **1989**, **28**, 2079.
- [48] Karlik S. J., Elgarish G. A., Eichhorn G. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**, 602.
- [49] DANG Shu-Qin(党淑琴) *Tongweisu(J. Isotopes)*, **1993**, **6**, 137.
- [50] Aramini J. M., Vogel H. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 245.
- [51] Kubicki J. D., Sykes D., Apitz S. Z. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **103**, 903.
- [52] Aramini J. M., Vogel H. J. *J. Magn. Reson., Ser. B.*, **1996**, **110**, 182.
- [53] LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), FENG Li(冯利), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄) *Huanjing Kexue Xuebao(Acta*

Scientiae Circumstantiae), **1995**, **15**, 39.

- [54] Akitt J. W., Elders J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 1347.
- [55] YAO Chong-Hua(姚重华), YAN Xu-Shi(严煦世), SUN Yao-Jun(孙尧俊), ZHAO Pei-Yu(赵丕裕), FEI Lun(费伦) *Huanjing Kexue Xuebao(Acta Scientiae Circumstantiae)*, **1989**, **9**, 488.
- [56] Changui C., Stone W. E. E., Vielvoye L., Dereppe J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1723.
- [57] Hunter D., Ross D. S. *Science*, **1991**, **251**, 1056.
- [58] Lambert J., Buddrus J., Burda P. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1995**, **351**, 83.
- [59] Thomas F., Masion A., Bottero J. Y., Rouiller J., Montigny F., Genevrier F. *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, **27**, 2511.
- [60] Thomas F., Masion A., Bottero J. Y., Rouiller J., Genevrier F., Boudot D. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, **25**, 1553.
- [61] Thomas F., Masion A., Bottero J. Y., Canet D. *Natl. Meet. Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem.*, **1993**, **33**, 152.
- [62] Nagata T., Hayatsu M., Kosuge N. *Phytochemistry*, **1992**, **31**, 1215.
- [63] Futemi S. J. A., Williamson D. J., Moore G. R. *J. Inorg. Biochem.*, **1992**, **46**, 35.
- [64] Bell J. D., Kubal G., Radulovic S., Sadler P. J., Tucker A. *Analyst*, **1993**, **118**, 241.
- [65] Xia H. A. *Study of Metal Binding Sites on Biologically Derived Materials Using ^{113}Cd and ^{27}Al NMR Spectroscopy*, Ph. D. Thesis, New Mexico State University, Las Cruces, **1997**.
- [66] Kellberg L., Bildsøe H., Jakobsen J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1294.
- [67] Xia H. Y., Rayson G. D. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, **32**, 2688.
- [68] Looknan R., Grobet P., Merckx R. et al *Geoderma*, **1997**, **80**, 369.
- [69] YANG Ming-Sheng(杨明生), LI Tian-Bao(李添宝), XU Bing-Kun(徐秉坤) *Fenxi Huaxue(Chin. J. Anal. Chem.)*, **1996**, **24**, 661.
- [70] Tao T., Maciel G. L. *Langmuir*, **1999**, **15**, 1236.
- [71] MacFall J. S., Ribeiro A. A., Cofer G. P., Dai K. H. G., Labiosa W. Faust B. C., Richter D. D. *Appl. Spectrosc.*, **1995**, **49**, 156.
- [72] Faust B. C., Labiosa W. B., Dai K. H. et al *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **1995**, **59**, 2651.
- [73] Vivit D. V. et al *Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Environ. Chem.*, Ed. by Narry M. A. et al., Oxford University Press: New York, **1997**, p140.
- [74] Fairman B. Sanz-Medel A. *Tech. Instrum. Anal. Chem.*, **1995**, **17**, 215.
- [75] Candy J. M., Oakley A. E., Klinowski J., Carpenter T. A., Perry R. H., Atack J. R., Perry E. K., Blessed G., Fairbairn A., Edwardson J. A. *Lancet*, **1986**, **1**, 354.
- [76] Huang H., Liu M. L., Mao X. A. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1998**, **54A**, 999.
- [77] Lycka A., Rys P., Skrabal P. *Magn. Reson. Chem.*, **1998**, **36**, 279.

Advances in Determination of Aluminum in Environmental and Biological Materials by ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

WANG Xian-Long ZOU Gong-Wei BI Shu-Ping*

(*Department of Chemistry, State Key Laboratory of*

Coordination Chemistry of China,

Nanjing University, Nanjing 210093)

^{27}Al nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, as a rapid, direct and non-destructive analytical tool, has been used to investigate the hydrolysis process of aluminum (III) in the presence and absence of other organic and inorganic ligands, to study the structure and reactivity of aluminum (III) complexes with environmentally and biologically important ligands, to quantitatively determine different aluminum (III) species present in environmental and biological samples and to monitor the transport process of aluminum in plants, animals, yeast and other organisms during the last twenty years. It can deal with not only the high aluminum content solutions but also the natural dilute ($10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) aluminum (III) samples from the environment and biological materials. ^{27}Al MAS NMR can characterize and determine aluminum in the solid samples. In this paper, the advances of these applications were reviewed and a lot of ^{27}Al chemical shift data of species present in aqueous solution were collected. More than 70 references were cited.

Keywords: ^{27}Al NMR aluminum environmental and biological samples