



# 利用稳定的零价纳米铁粒子悬浮液还原固定土壤和地下水中的 $\text{ReO}_4^-$

刘宏芳<sup>①②</sup>, 钱天伟<sup>①\*</sup>, 赵东叶<sup>②\*</sup>

① 太原科技大学环境科学研究所, 太原 030024;

② Department of Civil Engineering, 238 Harbert Engineering Center, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA

\* 联系人, E-mail: twqian@sina.com; zhaodan@auburn.edu

2012-03-16 收稿, 2012-07-20 接受, 2013-03-21 网络版发表

国家自然科学基金重点项目(41072265)、国家自然科学基金(40810152)、山西省教育厅高校科技开发项目(20091022)、山西省百强人才引进计划和美国奥本大学 VPR's IGP 资助

**摘要** 利用非放射性的高铼酸根离子( $\text{ReO}_4^-$ )代替放射性的高锝酸根离子( $\text{TcO}_4^-$ ), 研究用淀粉做稳定剂的零价纳米铁(nZVI)粒子悬浮液还原固定土壤和地下水中高锝酸根离子的机理. 批实验研究结果表明, 在 8 h 的反应时间内, 用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液对初始浓度为 10 mg/L 的  $\text{ReO}_4^-$  的还原去除效率高达 96% 左右. 对实验数据进行动力学拟合的结果表明, 该反应满足准一级动力学方程, 其反应速率常数为  $0.43 \text{ h}^{-1}$  ( $T=25^\circ\text{C}$ , pH 6.9). 利用 X 射线衍射仪对反应后的固体混合物进行分析, 结果证实  $\text{ReO}_4^-$  的反应产物为  $\text{ReO}_2$ . pH 7~8 之间是 nZVI 与  $\text{ReO}_4^-$  发生氧化还原反应的最佳 pH 区间. 当实验温度从 15 增加到 45 时,  $k_{\text{obs}}$  相应地从  $0.38 \text{ h}^{-1}$  增加到  $0.53 \text{ h}^{-1}$ . 通过阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程计算得出, 反应的活化能为 7.61 kJ/mol. 柱实验的结果表明, 用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液( $[\text{Fe}]=560 \text{ mg/L}$ )处理含有  $\text{ReO}_4^-$  的黄土时, 流出液中的 Re 元素比对照实验减少了 57%. 研究结果表明, 用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液可用于土壤和地下水中  $\text{ReO}_4^-$  的修复工作.

## 关键词

重金属  
纳米粒子  
高铼酸盐  
高锝酸盐  
放射性核素  
还原固定  
零价铁

过去的冷战时期和近期核能的快速发展已经导致部分地区的土壤和地下水受到放射性核素的污染<sup>[1]</sup>.  $^{99}\text{Tc}$  就是土壤和地下水中重要的放射性污染物之一, 其半衰期为  $2.13 \times 10^5$  年<sup>[2]</sup>.  $^{99}\text{Tc}$  的一种非常重要的特征氧化态为 VII 价, 在土壤里以稳定的无色  $\text{TcO}_4^-$  存在. 该离子有较强的溶解性, 极易在地下水中迁移, 且难于用常用的吸附方法固定. 研究表明, 在缺氧的环境下 Tc 元素能以四价形式(即  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )稳定存在<sup>[2]</sup>, 因此把可溶的  $\text{Tc(VII)}$  还原固定为难溶的  $\text{Tc(IV)}$  是修复被 Tc 污染的土壤和地下水潜在的有效方法之一.

许多研究者致力于应用各种吸附材料来阻滞放射性废物处置库中  $\text{TcO}_4^-$  的迁移<sup>[3-6]</sup>. 然而, 这些材料并不适用于原位固定土壤和地下水中的  $\text{TcO}_4^-$ . 近年

来, 随着纳米材料研究的快速发展, 纳米材料在土壤和工业废水的污染治理中已经得到广泛应用<sup>[6-9]</sup>. 其中零价纳米铁粒子由于具有成本低廉、反应活性高等特点仍然被广泛用于含氯有机试剂以及有毒金属污染的土壤和地下水的修复<sup>[9-13]</sup>. 与普通铁粉相比, 零价纳米铁颗粒具有更大的比表面积和更高的反应活性<sup>[9,12,13]</sup>. 但是没有稳定剂保护的零价纳米铁粒子极易迅速地团聚成微米或毫米级的团聚体, 从而失去了其特有的反应活性和在土壤中的迁移能力. 只有呈分散状的纳米铁粒子才能被传输到地下水的污染带, 从而实现原位固定深层含水层中的污染物.

目前, 已有大量阻止零价纳米铁粒子团聚技术的报道<sup>[14-17]</sup>. He 和 Zhao 等人<sup>[14,16,17]</sup> 研究出了以淀粉

**引用格式:** 刘宏芳, 钱天伟, 赵东叶. 利用稳定的零价纳米铁粒子悬浮液还原固定土壤和地下水中的  $\text{ReO}_4^-$ . 科学通报, 2013, 58: 972-977

**英文版见:** Liu H F, Qian T W, Zhao D Y. Reductive immobilization of perrhenate in soil and groundwater using starch-stabilized ZVI nanoparticles. Chin Sci Bull, 2013, 58: 275-281, doi: 10.1007/s11434-012-5425-3

和纤维素做稳定剂来合成稳定的零价纳米铁粒子悬浮液的新方法. 与未添加稳定剂的纳米铁粒子相比, 该方法制备的纳米铁粒子表现出更高的物理稳定性、土壤迁移能力和化学反应活性. 该技术对含氯有机试剂污染的土壤和地下水的原位修复能力已经被证实, 但该方法能否有效地原位修复土壤和地下水中的放射性核素(比如  $^{99}\text{Tc}$ )的污染尚未见报道.

本研究的目标是初步测试用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液还原固定土壤和地下水中  $^{99}\text{TcO}_4^-$  的有效性. 铼元素和钨元素具有相似的物理和化学性质, 为了便于开展实验工作, 非放射性的  $\text{ReO}_4^-$  被用来替代放射性的  $\text{TcO}_4^-$  进行模拟实验研究<sup>[18,19]</sup>. 本研究的内容包括: (1) 通过批实验来研究  $\text{ReO}_4^-$  与用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液的反应动力学; (2) 各种实验参数(如 pH、温度、初始浓度)对还原反应的影响; (3) 通过柱实验初步测试用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液原位固定土壤中  $\text{ReO}_4^-$  的有效性.

## 1 材料和方法

(i) 化学试剂. 硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ ), 分析纯, 国药控股有限公司; 七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 分析纯, 国药控股有限公司; 高铼酸钾( $\text{KReO}_4$ ), 光谱纯, 国药控股有限公司; 可溶性淀粉( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), 分析纯, 美国 Alfa Aesar 公司. 所有溶液使用  $18.2 \Omega \text{cm}^{-1}$  的超纯去离子水配制.

(ii) 实验仪器. CPA225D 型电子分析天平, 德国 Sartorius 公司; ZD-85 双功能气浴恒温振荡器, 中国金坛市杰瑞电器有限公司; HITACHI CF16RX II 高速离心机, 日本日立公司; PHB-1 精密 pH 计, 中国上海三信仪表厂; Optima 7300 等离子发射光谱, 美国铂金埃尔默股份有限公司, X 射线衍射仪, 美国布鲁克麦迪逊股份有限公司.

(iii) 稳定的零价纳米铁粒子悬浮液的制备. 采用液相还原法制备用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液<sup>[14,17]</sup>. 在室温下, 量取质量分数为 2% 的淀粉溶液 20 mL 加入到装有 160 mL 去离子水的抽滤瓶中, 再加 10 mL 0.2 mol/L 的  $\text{FeSO}_4$  新鲜溶液, 然后用氮气对混合溶液进行 30 min 的去氧处理; 之后将抽滤瓶放置在振荡器上, 边振荡边用滴定管将 10 mL 0.4 mol/L 的  $\text{NaBH}_4$  在 2~3 min 时间内匀速滴到抽滤瓶中, 即可制得浓度为 560 mg/L 的用淀粉做稳定剂的零

价纳米铁粒子悬浮液. 反应完毕后, 放置 20 min 备用.

(iv) 黄土样品的制备. 实验土样取自位于山西省榆次市的中国辐射防护研究院实验田. 实验用黄土的有机质(SOM)含量为 0.39%. 黄土样品的制备方法: 将 200 g 过 2 mm 标准筛的风干黄土样品与 1 L 浓度为 433.5 mg/L 的  $\text{KReO}_4$  溶液混合, 将装有混合液的反应容器放在振荡器上振荡反应 1 个月, 反应期间混合液的 pH 始终保持在 5.5. 黄土对  $\text{ReO}_4^-$  的吸附量为 55 mg/kg. 将制备好的黄土样品存储备用.

(v) 动力学实验. 在 200 mL 带塞玻璃瓶中, 填装 198 mL 已经制备好的零价纳米铁粒子悬浮液, 再将 2 mL 的  $\text{KReO}_4$  储备液添加到玻璃瓶中, 混合体系中零价纳米铁粒子悬浮液的初始浓度为 560 mg/L,  $\text{ReO}_4^-$  的初始浓度为 10 mg/L, 淀粉浓度为 0.20% (质量分数, 下同). 将玻璃瓶放在转速为 200 r/min 的振荡器上充分接触反应, 按照预先设定的时间间隔取样. 然后将待测样品在 5000 g 的离心力下高速离心 15 min 后再通过 25 nm 的滤膜, 即可制得澄清透明的上层清液. 用 ICP-OES 测定上层清液中剩余的  $\text{ReO}_4^-$  浓度.

(vi) XRD 分析. 将收集在滤膜上的固体混合物通氮气干燥, 用研钵将干燥后的样品研磨成均匀的混合物后, 用 X 射线衍射仪进行分析测定. 分析条件为: 恒定步宽(step width)为  $0.010^\circ$ , 步长时间(step time)为 600 s, 测试温度为  $25^\circ\text{C}$ , 衍射角( $2\theta$ )的范围为  $10.000^\circ \sim 79.990^\circ$ .

(vii) 柱实验. 柱实验装置如图 1, 其中包括一个高效液相色谱泵, 一个  $1.0 \text{cm} \times 15 \text{cm}$  的透明玻璃柱和一个全自动部分收集器. 实验时, 玻璃柱中填装 8 g 已制备好的黄土样品, 填装好的土柱孔隙度为 0.49, 土样总体积为 5.8 mL. 实验分两阶段进行. 首先, 进行第一阶段对照试验, 即将去离子水以 0.1 mL/min 的恒定流速注入黄土柱中, 用部分收集器在土柱底部收集流出液然后测定流出液中的 Re 元素; 待此步骤结束后进行第二阶段目标实验, 即将浓度为 560 mg/L 的零价纳米铁粒子悬浮液以相同的流速注入实验土柱中, 用部分收集器在土柱底部收集流出液然后测定流出液中的 Re 元素.

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始浓度的影响

图 2(a)显示了用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒

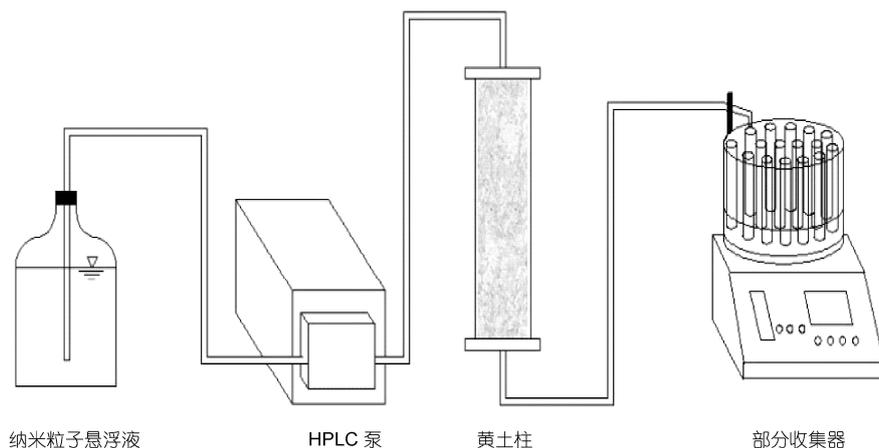


图1 柱实验的实验装置

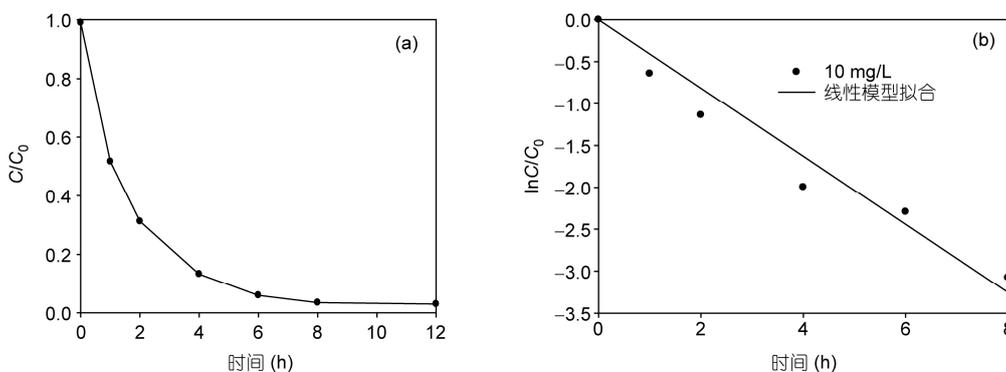


图2  $\text{ReO}_4^-$ 浓度随时间的变化关系

(a) 用淀粉做稳定剂的零价铁纳米粒子还原  $\text{ReO}_4^-$ 的动力学实验结果; (b) 实验数据的准一级动力学拟合结果. 实验条件:  $C_{0(\text{ReO}_4^-)}=10 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}]=560 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{淀粉}]=0.2\%$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} 6.9$ ,  $\text{pH}_{\text{final}} 7.3$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

子悬浮液还原  $\text{Re(VII)}$ 的动力学过程. 由图可知, 在 8 h 的反应时间内, 用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液对初始浓度为 10 mg/L 的  $\text{ReO}_4^-$ 的还原去除效率高达 96%左右.

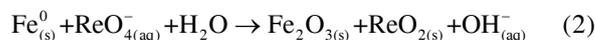
$\text{ReO}_4^-$ 的还原速率可以用一级动力学模型表示<sup>[20,21]</sup>:

$$v = \frac{dC}{dt} = -k_{\text{obs}}C, \quad (1)$$

式中  $C$  为水中  $\text{ReO}_4^-$ 的浓度(mg/L);  $t$  为时间(h);  $k_{\text{obs}}$  是准一级表观速率常数( $\text{h}^{-1}$ ).  $k_{\text{obs}}$  的值可由公式(1)计算得出(图 2(b)). 图 2(b)为实验数据的拟合结果, 相关系数( $R^2$ )为 0.96, 速率常数为  $0.43 \text{ h}^{-1}$ . 实验结果表明, 用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液能有效地还原水中的  $\text{Re(VII)}$ .

图 3 为干燥后的实验固体混合物的 X 射线衍射

图. 从图中可以清楚地发现,  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及单质铁 3 种物质的结晶相. 由此判断,  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是零价铁和  $\text{ReO}_4^-$ 发生氧化还原反应的主要产物. 生成不溶性  $\text{ReO}_2$ 是从水相中去除  $\text{ReO}_4^-$ 的关键步骤. 方程(2)为二者发生氧化还原反应的反应式:



由于  $\text{ReO}_4^-$ 和  $\text{TcO}_4^-$ 具有相似的化学性质, 放射性核素  $\text{TcO}_4^-$ 也应该可以被以淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液有效地还原为  $\text{TcO}_2$ . 有研究发现,  $\text{TcO}_2$  在地下水环境中极其稳定<sup>[3,5,22]</sup>. 另有研究者发现, 在有硝酸、单质铁和有机物存在的还原环境中,  $\text{TcO}_4^-$ 比  $\text{ReO}_4^-$ 更容易被锡(II)还原; 研究进一步证实,  $\text{TcO}_4^-$ 被锡(II)还原为固态  $\text{TcO}_2$ . 方程(3)和(4)为  $\text{TcO}_4^-$ 和  $\text{ReO}_4^-$ 的标准氧化还原电位( $E^0$ ):

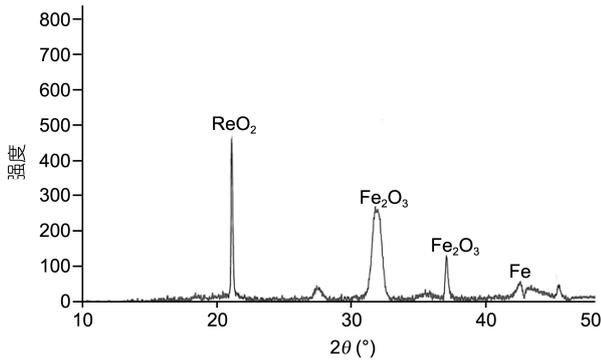
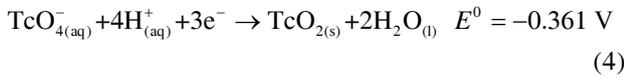
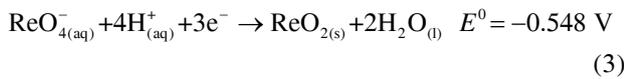


图3 实验固体混合物的X射线衍射图



在湿法制备零价纳米铁的过程中,制备出的固体混合物大约含有4%的含硼化合物<sup>[23,24]</sup>. Nikolay等人<sup>[25]</sup>研究发现,较高浓度的硼单质纳米粒子对水生生物有一定的毒害作用.本研究在制备淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子过程中,硼氰根离子主要转化为硼的氧化物或氢氧化物<sup>[26]</sup>,因此产生的硼对环境的不利影响是相对较低的.

## 2.2 pH的影响

方程(3), (4)和作者前期的工作<sup>[21]</sup>表明, pH可能会影响零价纳米铁粒子的反应速度和效率.为了探究pH对还原速率的影响,分别在pH为5.0, 7.0, 8.0, 10.0条件下进行了动力学实验.实验结束时,相应的pH分别增加到6.1, 7.4, 8.3, 10.3.在4种pH条件下,  $\text{ReO}_4^-$  的去除率均达到90%以上, pH为8.0时,  $\text{ReO}_4^-$  的去除率达到最大值(98%).图4为溶液pH与准一级表观速率常数的关系图. pH从5.0增加到8.0时,  $k_{\text{obs}}$  从  $0.32 \text{ h}^{-1}$  增加到  $0.45 \text{ h}^{-1}$ , 但当pH增加到10.0时,  $k_{\text{obs}}$  值反而降低到  $0.30 \text{ h}^{-1}$ . 实验表明, 在低pH时  $\text{H}^+$  会与零价铁争夺电子生成大量的副产物  $\text{H}_2$ , 从而抑制零价铁粒子对  $\text{ReO}_4^-$  的还原效率, 且  $\text{Re(VII)}$  不能被生成的  $\text{H}_2$  还原, 因此在一定的pH范围内,  $k_{\text{obs}}$  与  $\text{H}^+$  浓度负相关. 当溶液中的  $\text{OH}^-$  大量增加时, 生成的  $\text{Fe}^{3+}$  会与  $\text{OH}^-$  生成  $\text{Fe(OH)}_3$  沉淀. 生成的  $\text{Fe(OH)}_3$  沉淀包裹在零价纳米铁粒子表面, 阻断了  $\text{ReO}_4^-$  与零价纳米铁粒子的有效接触, 从而抑制了反应的快速进行. 所以,

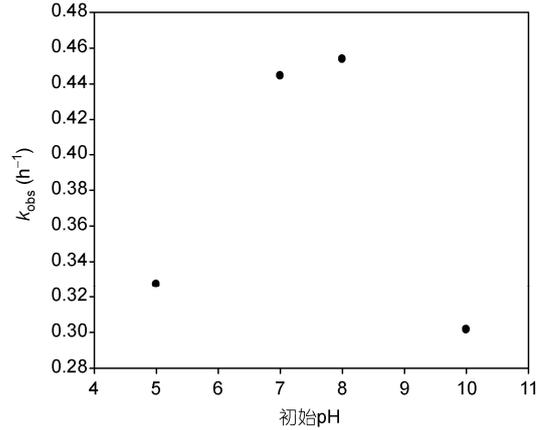


图4 溶液pH与  $k_{\text{obs}}$  的关系

实验条件:  $C_0(\text{ReO}_4^-) = 10 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}] = 560 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{淀粉}] = 0.2\%$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.00 \sim 10.00$ ,  $\text{pH}_{\text{final}} = 6.10 \sim 10.29$ ,  $T = 25$

强碱性溶液也不利于反应的进行. 本研究发现, pH在7~8是用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液与  $\text{ReO}_4^-$  发生氧化还原反应的最佳pH区间. 此外, 溶液的pH也会影响零价纳米铁粒子外面包裹层的表面电位<sup>[21]</sup>, 在较高的pH条件下, 带负电的  $\text{ReO}_4^-$  难以吸附在零价铁表面而发生化学反应. 此外, 高pH还会减弱淀粉颗粒的稳定性, 进而间接造成纳米铁粒子团聚沉淀, 从而降低了纳米铁粒子特有的反应活性和迁移能力.

## 2.3 温度的影响

反应温度对  $\text{ReO}_4^-$  处理效果的影响示于图5. 由图5(a)可知, 随着反应温度的升高, 零价纳米铁还原固定  $\text{ReO}_4^-$  的速率常数  $k_{\text{obs}}$  有一定的上升趋势. 表1列出了4种反应温度下的  $k_{\text{obs}}$  值. 由表1可知,  $k_{\text{obs}}$  值从  $15^\circ\text{C}$  时的  $0.38 \text{ h}^{-1}$  逐渐升高到  $45^\circ\text{C}$  时的  $0.53 \text{ h}^{-1}$ . 在8h的反应时间内, 零价纳米铁悬浮液在给定的实验温度下对  $\text{ReO}_4^-$  的去除率都达到95%以上. 这是因为升高反应温度可以提高反应活化能和纳米铁表面的化学位点活性, 进而提高零价纳米铁还原  $\text{ReO}_4^-$  的能力. 研究还发现, 零价纳米铁还原  $\text{ReO}_4^-$  反应的  $\ln k_{\text{obs}}$  与绝对温度的倒数呈负相关, 以  $\ln k_{\text{obs}}$  对  $1/T$  作图, 得到图5(b). 从图5(b)可以看出,  $\ln k_{\text{obs}}$  与  $1/T$  呈良好的线性关系, 其相关系数  $R^2 = 0.98$ . 由公式(5)可以计算得到活化能  $E_a$ , 其值为  $7.61 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 指前因子常数  $A$  为 33223. 由此可知, 升高反应温度, 可以增强零价纳米铁粒子悬浮液对  $\text{ReO}_4^-$  的还原去除效果.

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (5)$$

A 为指前因子常数,  $E_a$  为活化能(kJ/mol),  $T$  为绝对温度(K),  $R$  为气体常数( $8.314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). 表 1 列出了不同温度下的  $k_{\text{obs}}$  值.

### 2.4 柱实验

图 6 显示了去离子水(对照实验)和零价纳米铁粒子悬浮液(目标实验)的柱穿透实验. 如图 6 所示, 当

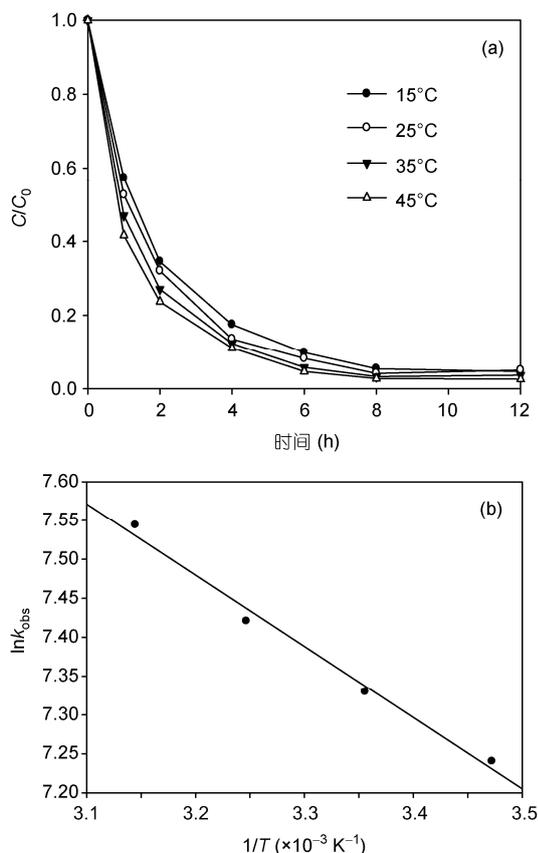


图 5  $\text{ReO}_4^-$  浓度随温度的变化关系

(a)  $C_t/C_0$  与时间的关系; (b)  $1/T$  与  $\ln k_{\text{obs}}$  的关系. 实验条件:  $C_0(\text{ReOO}_3) = 10 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}] = 560 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{淀粉}] = 0.2\%$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} = 7.2$ ,  $\text{pH}_{\text{final}} = 7.4 \sim 7.6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

表 1 不同温度下的表观速率常数( $k_{\text{obs}}$ )

温度( $^\circ\text{C}$ )	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	$R^2$
15	0.38	0.97
25	0.43	0.96
35	0.46	0.97
45	0.53	0.95

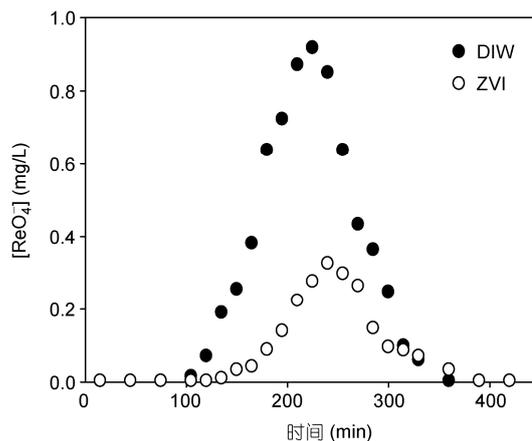


图 6 nZVI 柱穿透实验

实验条件:  $[\text{Fe}] = 560 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{淀粉}] = 0.2\%$ ,  $\text{pH} = 7.2$ ,  $\text{EBCT} = 58 \text{ min}$

去离子水通过装有黄土样品的实验装置时, 土柱中 88% 的 Re 元素被洗出; 零价纳米铁粒子悬浮液通过样品柱时只有 31% 的 Re 元素从柱中洗出, 被洗出的 Re 元素明显减少了 57%. 由图可知, 在 225 min 时, 对照实验流出液中 Re 元素的浓度达到了峰值; 目标实验流出液中 Re 元素浓度的峰值在 240 min 达到, 且目标实验的浓度峰值明显低于对照实验的浓度峰值. 由实验可知, 用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液在黄土柱中有较强的迁移能力; 此技术制得的零价纳米铁粒子悬浮液能有效地原位固定土壤和地下水中的  $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ , 实现  $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$  污染土壤和地下水的原位修复.

### 3 结论

本研究初步探讨了用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液还原固定土壤和地下水中  $\text{ReO}_4^-/(\text{TcO}_4^-)$  的有效性. 动力学实验表明, 用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液可以有效地还原水中的  $\text{ReO}_4^-$ . 在 8 h 的实验时间内, 该悬浮液对初始浓度为  $10 \text{ mg/L}$  的  $\text{ReO}_4^-$  的去除率达到 96% 左右, 其  $k_{\text{obs}}$  值为  $0.43 \text{ h}^{-1}$  ( $\text{pH} = 6.9$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). 在实验的 4 种 pH 条件下, 该悬浮液对  $\text{ReO}_4^-$  的去除率均达到 90% 以上, pH 为 8.0 时的去除率最大(98%),  $k_{\text{obs}}$  也达到了实验的最大值( $0.45 \text{ h}^{-1}$ ). 随着温度的升高, 零价纳米铁粒子悬浮液还原固定  $\text{ReO}_4^-$  的  $k_{\text{obs}}$  有一定的上升趋势, 从  $15^\circ\text{C}$  时的  $0.38 \text{ h}^{-1}$  逐渐升高到  $45^\circ\text{C}$  时的  $0.53 \text{ h}^{-1}$ . 在 8 h 的反应时间内, 悬浮液在给定的实验温度下对  $\text{ReO}_4^-$  的去除率都达到

95%以上. 反应的活化能  $E_a$  为 7.61 kJ/mol, 指前因子常数  $A$  为 33223. 柱实验表明, 与对照实验相比, 以淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液通过样品柱时, 从黄土中被洗出的 Re 元素明显减少了 57%.

研究初步表明, 用淀粉做稳定剂的零价纳米铁粒子悬浮液在黄土中有较强的迁移能力. 因此, 该纳米粒子悬浮液可用于土壤和地下水中的  $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$  污染的原位固定修复工作.

## 参考文献

- Long J C, Ewing R C. Yucca Mountain: Earth-science issues at a geologic repository for high-level nuclear waste. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2004, 32: 363–401
- Plymale A E, Fredrickson J K, Dohnalkova A C, et al. Competitive reduction of pertechnetate ( $^{99}\text{TcO}_4^-$ ) by dissimilatory metal reducing bacteria and biogenic Fe(II). *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 951–957
- Liang L, Gu B, Yin X. Removal of technetium-99 from contaminated groundwater with sorbents and reductive material. *Separat Technol*, 1996, 6: 111–122
- León M G.  $^{99}\text{Tc}$  in the Environment: Sources, distribution and methods. *Nucl Radiochem Sci*, 2005, 6: 253–259
- Gu B, Dowlen K E, Liang L, et al. Efficient separation and recovery of technetium-99 from contaminated groundwater. *Separat Technol*, 1996, 6: 123–132
- Bradley W, Nagy K. Perrhenate uptake by iron and aluminum oxyhydroxides: An analogue for pertechnetate incorporation in hanford waste tank sludges. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 1765–1771
- Dale L, Huber D. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 2005, 1: 482–501
- Gautham J, Kanchan M, Sha S B, et al. Arsenate remediation using nanosized modified zero valent iron particles. *Environ Prog*, 2005, 24: 289–296
- Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Nano Res*, 2003, 5: 323–332
- Chen S S, Hsu H D, Li C W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *Nano Res*, 2005, 6: 639–647
- Joo S H, Feitz A J, Sedlak D L, et al. Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron. *Environ Sci Technol*, 2005, 38: 2242–2247
- Yang G C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways. *Water Res*, 2005, 39: 884–894
- 张美一, Wang Y, Zhao D Y, 等. 稳定化的零价 Fe, FeS,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒在土壤中的固砷作用机理. *科学通报*, 2009, 54: 3637–3644
- He F, Zhao D Y. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3314–3320
- Ponder M S, Helkowski R, Mallouk E T. Continuous flow process for the separation of cesium from complex waste mixtures. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 40: 3384–3389
- He F, Zhao D Y. Manipulating the size and dispersibility of zero-valent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6216–6221
- He F, Zhao D Y, Liu J C, et al. Stabilization of Fe-Pd bimetallic nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced degradation of TCE in water. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 29–34
- Poineau B F, Fattahi M C, Auwer D, et al. Speciation of technetium and rhenium complexes by *in situ* XAS electrochemistry. *Radiochim Acta*, 2006, 94: 283–289
- Maset E R, Sidhu H S, Fisher A, et al. Experimental effect of organic co-contaminants on technetium and rhenium speciation and solubility under reducing conditions. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5472–5477
- Xu Y, Zhao D Y. Reductive immobilization of chromate in soils and groundwater by stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Water Res*, 2007, 41: 2101–2108
- He F, Zhao D Y. Hydrodechlorination of trichloroethene using stabilized Fe-Pd nanoparticles: Reaction mechanism and effects of stabilizers, catalysts and reaction conditions. *Appl Catal, B: Environ*, 2008, 84: 533–540
- Hallam R J, Enans N D M, Jain S L. Sorption of Tc(IV) to some geological materials with reference to radioactive waste disposal. *Mineral Mag*, 2011, 75: 2439–2448
- Schrack B, Jennifer L, Blough A, et al. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles. *Chem Mater*, 2002, 14: 5140–5147
- Lowry G, Johnson K. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5208–5216
- Nikolay S, Liana V, Catherine G, et al. Acute toxicity of boron, titanium dioxide, and aluminum nanoparticles to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. *Desalination*, 2009, 248: 771–782
- Liu Y, Majetich S A, Tilton R D, et al. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1338–1345