

# 纳米零价铁对水中 W(VI) 的去除研究

韩梦媛<sup>1</sup>, 张亚雷<sup>2,3</sup>, 张勇<sup>1,3\*</sup>

(1. 贵州师范大学, 贵州省山地环境信息系统和生态环境保护重点实验室, 贵州 贵阳 550001;

2. 同济大学, 国家设施农业工程技术研究中心, 上海 200092;

3. 同济大学, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 采用液相还原法制备纳米零价铁(nZVI), 用于去除水中的 W(VI), 考察了 nZVI 的质量浓度、W(VI) 的初始质量浓度、磷酸根( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 对去除效果的影响, 并对反应产物进行表征。结果表明, 当 nZVI 的质量浓度为 0.3 g/L、W(VI) 的初始质量浓度为 20 mg/L 时, 去除效果最好。投加不同摩尔浓度  $\text{PO}_4^{3-}$  会改变 W(VI) 的去除效果; W(VI) 被 nZVI 还原为 W(V), 还原产物 W(V) 的质量分数随着  $\text{PO}_4^{3-}$  摩尔浓度的增加呈现递减趋势; 少量  $\text{PO}_4^{3-}$  存在会改变 nZVI 的链状结构, 当  $\text{PO}_4^{3-} : \text{W(VI)} = 10 : 1$  (摩尔比) 时, nZVI 的“核-壳”结构保存完整, 这是因为  $\text{PO}_4^{3-}$  会在 nZVI 表面竞争吸附位点并在其表面形成  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , 抑制 nZVI 对 W(VI) 的去除。

**关键词:** 纳米零价铁; 钨; 钨酸根; 吸附; 磷酸根

**中图分类号:** X523

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)01-0114-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.01.024

## Removal of W(VI) from water by nanoscale zero-valent iron

HAN Meng-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Ya-lei<sup>2,3</sup>, ZHANG Yong<sup>1,3\*</sup>

(1. Guizhou Provincial Key Laboratory for Mountainous Area Environment Information System and Ecological

Environment Protection, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. National Engineering Research Center of Protected Agriculture, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Nano-zero-valent iron (nZVI) is prepared by liquid phase reduction method and is used to remove W(VI) from water. Influences of the concentration of nZVI, the initial concentration of W(VI), temperature and phosphate radical ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) on the removal effect are studied and the reaction products are characterized. It is found that the best removal effect can be achieved when the concentration of nZVI is  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  and the initial concentration of W(VI) is  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The molar concentration of  $\text{PO}_4^{3-}$  can affect the removal effect of W(VI). W(VI) is reduced to W(V) by nZVI and the relative content of the reduction product W(V) shows a decreasing trend with the increase of  $\text{PO}_4^{3-}$  molar concentration. The presence of a small amount of  $\text{PO}_4^{3-}$  can change the chain-like spherical structure of nZVI. When the molar ratio between  $\text{PO}_4^{3-}$  and W(VI) is equal to 10 : 1, the “core-shell” structure of nZVI is intact and remains complete, which indicates that  $\text{PO}_4^{3-}$  and W(VI) compete each other for adsorption sites on the nZVI surface and simultaneous precipitation  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  precipitation forms.

**Key words:** nanoscale zero-valent iron; tungsten; tungstate radical; adsorption; phosphate radical

钨作为一种重金属在军事和工业方面广泛应用, 包括商业制造和军事弹药<sup>[1]</sup>。钨通常以钨酸盐 [W(VI)] 形式存在于土壤和沉积物中, 一般浓度极低, 如一些含磷肥料中就可能含有钨。研究表明, 植物和蠕虫可以大量吸收 W(VI), 含 W(VI) 化合物会被引入食物链, 对自然界生物产生危害<sup>[2-3]</sup>。近年来, 为了实现可持续发展的资源节约型、环境友好型社会, 从溶液中去除重金属的相关技术已经获得了越来越多的关注<sup>[4]</sup>。

纳米零价铁(nZVI)是一种绿色有效的用于重

金属废水处理的纳米级新型功能修复材料, 与普通零价铁相比, nZVI 的比表面积大、反应活性高、吸附性强、适应性广, 已经成为处理土壤和地下水污染的新选择<sup>[5]</sup>。合成 nZVI 的方法有物理制备方法和化学制备方法。物理制备方法中较为常用是机械球磨法<sup>[6]</sup>, 在实验室中最为常用的化学制备方法是液相还原法<sup>[7]</sup>。实验室合成的 nZVI 是一种具有“核-壳”的球形结构, “核”是零价铁( $\text{Fe}^0$ ), “壳”是周围包裹的一层铁氧化物( $\text{FeOOH}$ ), 这种结构为 nZVI 所特有<sup>[8]</sup>。目前多用于研究重金属的处理与回收,

收稿日期: 2018-09-03; 修回日期: 2018-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(51278356)

作者简介: 韩梦媛(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境分析化学, mengyuanhan1994@163.com; 张勇(1980-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为环境分析化学, 通讯联系人, kyyffs@163.com。

应用前景颇为广泛。国内外关于 nZVI 去除 W(VI) 的系统研究尚未见报道,故笔者采用实验室自制 nZVI 对 W(VI) 的去除进行了系统研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钨标准溶液,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;硼氢化钠、无水氯化铁、钨酸钠、磷酸钠、氢氧化钠、硝酸、羟乙基哌嗪乙硫磺酸(HEPES)等均作为分析纯,上海国药集团有限公司生产。

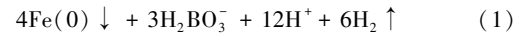
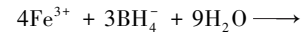
AL204 型电子天平,瑞士 Mettler Toledo 公司生产;雷磁 PHS-4A 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;JJ-1A 数显电动搅拌器,金坛市杰瑞尔电器有限公司生产;FD-1C-50 冷冻干燥箱,北京博医康实验仪器有限公司生产;Agilent 720ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP),美国 Agilent 科技公司生产;Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司生产;PHI 5000C ESCA System X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 PHI 公司生产;JEOL JEM 2011 型高清晰透射式电子显微镜(TEM),日本电子株式会社生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 nZVI 的制备

采用硼氢化钠还原法制备 nZVI,反应方程式如式(1)所示<sup>[9]</sup>。依次称取一定量的硼氢化钠和无水

氯化铁,分别溶于去离子水,NaBH<sub>4</sub> 溶液用蠕动泵(转速为 4 r/min)逐滴加入到 FeCl<sub>3</sub> 溶液中,反应后继续搅拌 15 min。制备所得 nZVI 分别用去离子水和无水乙醇清洗 3 次,用无水乙醇密封保存,置于 4℃ 的冰箱保存。



#### 1.2.2 nZVI 对 W(VI) 的去除实验

配制 1 g/L 的钨酸钠储备液(以 W 计)和 pH = 7.5 的 HEPES 缓冲溶液,在三颈烧瓶中依次加入 HEPES 缓冲溶液、钨酸钠溶液和 nZVI,共计 200 mL。依次考察 nZVI 质量浓度、初始 W(VI) 质量浓度、反应温度和磷酸根(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)等因素对钨酸根去除的影响。反应在敞开体系中进行,采用机械搅拌方式,反应时长为 2 h。在反应进行过程中定时采集样品溶液,经 0.45 μm 滤膜过滤并用 4% 稀硝酸酸化后于 ICP-AES 上测定。反应后的固相产物收集后采用真空冷冻干燥,用 XPS、TEM 进行表征分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 W(VI) 初始质量浓度的影响

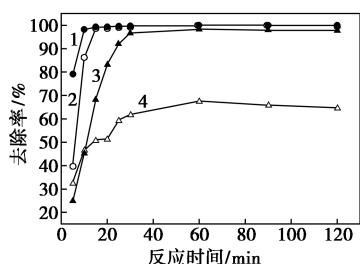
在常温、nZVI 质量浓度为 0.3 g/L 条件下,考察 W(VI) 初始质量浓度(20、50、100、200 mg/L)对 nZVI 去除 W(VI) 的影响,结果如图 1 所示。从图 1

(上接第 113 页)

- [4] Huang Ming, Luo Yan, Zhong Yi, *et al.* Preparation and characterization of microencapsulated phase change materials with binary cores and poly (allyl methacrylate) (PALMA) shells used for thermo-regulated fibers [J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 655: 262–268.
- [5] Young Benjamin A, Wei Zhenhua, Rubalcava-Cruz Jose, *et al.* A general method for retrieving thermal deformation properties of microencapsulated phase change materials or other particulate inclusions in cementitious composites [J]. *Materials and Design*, 2017, 126: 259–267.
- [6] 梁丰收, 陈卫星, 马爱洁, 等. 界面聚合法制备异氰酸酯型微胶囊及其性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(2): 150–154.
- [7] Li Leyuan, Zou Deqiu, Ma Xianfeng, *et al.* Preparation and flow resistance characteristics of novel microcapsule slurries for engine cooling system [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 135: 170–177.
- [8] 海彬, 姜高亮, 芦雷鸣, 等. 复凝聚法制备石蜡相变储能微胶囊及其性能研究 [J]. *应用化工*, 2018, 47(1): 10–17.
- [9] Zhang Jiaojiao, Zhao Tianbo, Chai Yuqiao, *et al.* Preparation and characterization of high content paraffin wax microcapsules and mi-

cro/nanocapsules with poly methyl methacrylate shell by suspension-like polymerization [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2017, 35(4): 497–506.

- [10] 喻胜飞, 罗武生. 石蜡/聚脲相变微胶囊的制备及表征 [J]. *材料工程*, 2015, 43(07): 100–104.
- [11] Zhou Jian, Xu Weixing, Wang Yanan, *et al.* Preparation of polyurea microcapsules containing phase change materials in a rotating packed bed [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(34): 21196–21204.
- [12] Zhan Shiping, Chen Shuhua, Chen Li, *et al.* Preparation and characterization of polyurea microencapsulated phase change materials by interfacial polycondensation method [J]. *Power Technology*, 2016, 292: 217–222.
- [13] Wu Qian, Zhao Di, Jiao Xin, *et al.* Preparation, properties, and supercooling prevention of phase change material *n*-octadecane microcapsules with peppermint fragrance scent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(33): 8130–8136.
- [14] 李钰. 界面聚合聚脲微胶囊相变材料的制备及性能研究 [D]. 西安: 西安工程大学, 2015.
- [15] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Bahramian A R. Process optimization and modeling of microencapsulated phase change material using response surface methodology [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 70(1): 183–189. ■



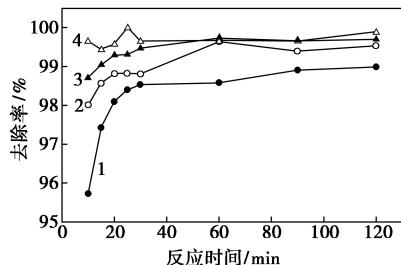
1—20 mg/L; 2—50 mg/L; 3—100 mg/L; 4—200 mg/L

图 1 初始 W(VI) 质量浓度对 nZVI 去除 W(VI) 影响

可以看出,当 W(VI) 初始质量浓度为 20、50、100 mg/L 和 200 mg/L 时,其对应的反应到达平衡的时间也随之延长,分别是 10、20、30、60 min。这是由于特定质量浓度的 nZVI 提供的吸附位点是一定的,随着 W(VI) 初始质量浓度的增加,nZVI 提供的吸附位点相对减少,所以溶液中 W(VI) 的去除率呈逐渐下降趋势,到达反应平衡的时间也逐渐延长。

### 2.2 nZVI 投加量的影响

在常温、W(VI) 的初始质量浓度为 20 mg/L 的条件下,考察 nZVI 质量浓度 (0.15、0.60、1.20、2.40 g/L) 对水中 W(VI) 的去除影响,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着 nZVI 质量浓度的增加,W(VI) 的去除率也随之升高,其对应的到达反应平衡的时间缩短。这主要是因为 W(VI) 的初始质量浓度一定时,nZVI 的质量浓度越高,nZVI 颗粒为 W(VI) 提供表面吸附位点越多,进而加快反应的进行,缩短达到反应平衡的时长。由于 W(VI) 的初始质量浓度是一定的,相对占据的吸附位点有限,所以,当 nZVI 质量浓度增加到一定程度时,W(VI) 的去除率变化会减缓。



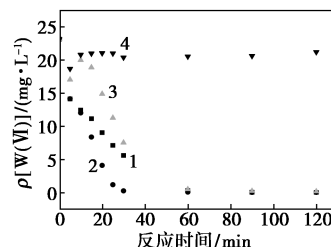
1—0.15 g/L; 2—0.6 g/L; 3—1.2 g/L; 4—2.4 g/L

图 2 nZVI 质量浓度对 nZVI 去除 W(VI) 的影响

### 2.3 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 共存对 nZVI 去除 W(VI) 的影响

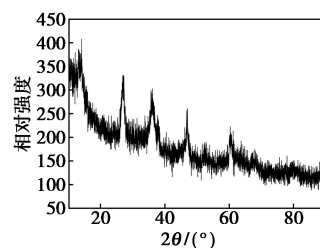
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 是水体中常见的含氧酸根之一,由于其具有较高的核电荷数,往往会与其他阴离子产生吸附竞争。为了研究共存 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 对 nZVI 去除钨酸根的影响,

分别考察了 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 摩尔浓度 (0、0.010 88、0.108 8、1.088 mmol/L) 对 W(VI) 去除的影响 [W(VI) 的质量浓度为 20 mg/L,即摩尔浓度为 0.108 8 mmol/L,为了讨论方便,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 W(VI) 的摩尔比依次记为 0:1、1:10、1:1、10:1]。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 不同摩尔浓度情况下 nZVI 对 W(VI) 的去除效果及 XRD 衍射图如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出,去除率大小依次为 1:10 > 0:1 > 1:1 > 10:1。由图 3(b) 可以看出,在 2θ = 13.184° 附近发现 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O,可以推断,nZVI 可以与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 反应生成 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,这与张颖纯等<sup>[10]</sup> 的研究结果一致。当摩尔比为 10:1 时,W(VI) 几乎没有被去除,这是因为大量的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 W(VI) 在 nZVI 表面竞争吸附位点,并形成 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 覆盖在 nZVI 表面,阻碍对 W(VI) 的去除。



1—0:1; 2—1:10; 3—1:1; 4—10:1

(a) 反应过程 W(VI) 质量浓度变化情况



(b) nZVI(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 除 W(VI) 产物 XRD 图谱

图 3 反应过程中 W(VI) 质量浓度变化及 nZVI(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 除 W(VI) 产物 XRD 图谱

### 2.4 nZVI 的形态学演变及表面微组分变化

#### 2.4.1 nZVI 的形态学演变

为了研究 nZVI 的形态学演变,对反应前后的 nZVI 进行 TEM 表征,结果如图 4 所示。从图 4(a)、图 4(b) 中可以看出,nZVI 整体交错呈链状,颗粒呈现“核-壳”结构,与文献[8] 中的报道一致。从图 4(c) 可以看出,在 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 W(VI) 的摩尔比为 0:1 时,反应后的 nZVI 整体仍保持链状结构,但颗粒中形成了较多的中空结构,发生了 Kirkendall 效应<sup>[11]</sup>。从图 4(d) 中可以看出,当 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 W(VI) 的摩尔比为 1:10 时,nZVI 的链状结构被破坏,产物中出现很多片状结构,这种片状结构产物是 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 或铁

(氢)氧化物。从图4(e)中可以看出,当 $\text{PO}_4^{3-}$ 与W(VI)的摩尔比为1:1时,链状结构被破坏,片状结构增多。从图4(f)中可以看出,当 $\text{PO}_4^{3-}$ 与W(VI)的摩尔比为10:1时,nZVI的链状结构仍能保持,但出现部分中空结构,这是由于大量的 $\text{PO}_4^{3-}$ 会与W(VI)在nZVI表面竞争吸附位点,并在nZVI表面形成 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,从而阻碍了W(VI)与nZVI之间的传质过程,进而nZVI的链状结构能够得以维持。

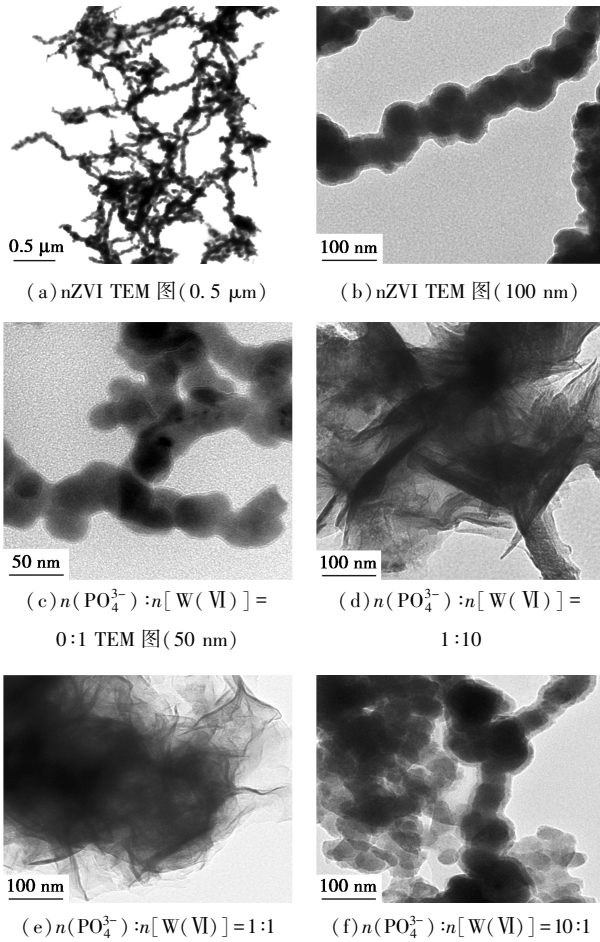


图4 nZVI的形态学演变

#### 2.4.2 反应产物 XPS 表征

为了探讨 $\text{PO}_4^{3-}$ 共存时nZVI的表面微组分变化,分别考察了 $\text{PO}_4^{3-}$ 与W(VI)的摩尔比分别为0:1、1:10、1:1和10:1四个梯度下产物的Fe2p和W4f轨道变化。Fe(0)、Fe(II)和Fe(III)的结合能分别为706.7、709.2 eV和711.2 eV;W(V)和W(VI)的结合能分别为34.5、35.5 eV。运用XPSpeak 4.0软件对Fe2p和W4f轨道进行分峰拟合,结果如图5所示。

铁元素的价态变化规律:从图5可以看出,新制备的nZVI颗粒存在Fe(0)、Fe(II)和Fe(III)3种价态,Fe(0)主要来自于“核壳”结构中的“核”,由

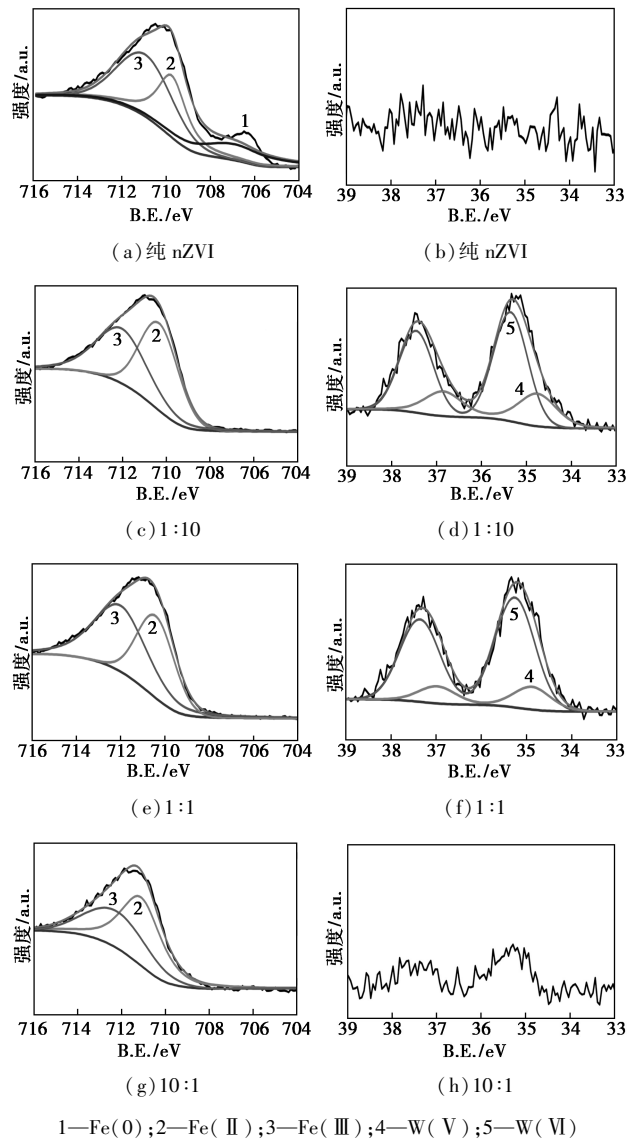


图5 反应产物Fe2p、W4f轨道XPS拟合分析图

于“壳”的保护从而维持了Fe(0)形态的存在。Fe(II)和Fe(III)主要来自于“壳”,因为“壳”本身就是由铁(氢)氧化物组成;参与反应后的nZVI的固相产物中Fe2p轨道中发现了Fe(II)和Fe(III)的存在,反应产物中均未发现Fe(0)。

钨元素的价态变化规律:在 $\text{PO}_4^{3-}$ 与W(VI)的摩尔比分别为0:1、1:10和1:1时,W4f轨道中均发现了W(V)和W(VI)的存在。结合铁元素的价态变化规律表明,随着反应的进行,Fe(0)核会不断发生腐蚀,从而Fe(0)的质量分数会逐渐降低直至消失,Fe(0)在反应中作为电子供体,同时W(VI)作为电子受体会接受到Fe(0)转移的部分电子,从而被还原成W(V)。但在 $\text{PO}_4^{3-}$ 与W(VI)的摩尔比为10:1时,反应产物中未测到W4f图谱,这是由于当 $\text{PO}_4^{3-}$ 摩尔浓度增加到一定程度时, $\text{PO}_4^{3-}$ 的竞争吸附

占据绝对优势地位,从而优先与 nZVI 反应形成  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  膜紧密地覆盖在 nZVI 表面,从而抑制了 nZVI 与 W(VI) 传质过程,故而在固相产物中没有发现钨的存在。

为了更加清晰地展现各种价态元素的质量分数,运用 Origin 8.0 对相关数据绘制成堆积图,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,当  $\text{PO}_4^{3-}$  与 W(VI) 的摩尔比在 0:1 到 1:1 之间时,随着  $\text{PO}_4^{3-}$  摩尔浓度的增加,Fe(II) 的质量分数呈递减趋势,而 Fe(III) 的质量分数呈递增趋势,这是因为在空气敞开系统中,由于氧气的参与,Fe(II) 逐步转化成 Fe(III) 的概率大大提高,从而呈现 Fe(II) 质量分数降低和 Fe(III) 质量分数升高的趋势;但当  $\text{PO}_4^{3-}$  与 W(VI) 的摩尔比为 10:1 时,Fe(II) 的质量分数增加,而 Fe(III) 的质量分数降低,这是由于在  $\text{PO}_4^{3-}$  摩尔浓度较大时, $\text{PO}_4^{3-}$  的竞争吸附占据优势地位,Fe(0) 腐蚀产生的 Fe(II) 会与  $\text{PO}_4^{3-}$  结合从而形成  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,从而限制了 Fe(II) 向 Fe(III) 转化的途径,进而表现出 Fe(II) 质量分数增加,Fe(III) 质量分数降低。当  $\text{PO}_4^{3-}$  与 W(VI) 的摩尔比在 0:1 到 1:1 之间时,随着  $\text{PO}_4^{3-}$  摩尔浓度的增加,W(VI) 的质量分数呈递增趋势,而 W(V) 的质量分数呈现递减趋势。这是因为  $\text{PO}_4^{3-}$  抢先与 nZVI 反应,抑制了 W(VI) 被还原为 W(V),从而表现出 W(V) 的质量分数呈现递减趋势。

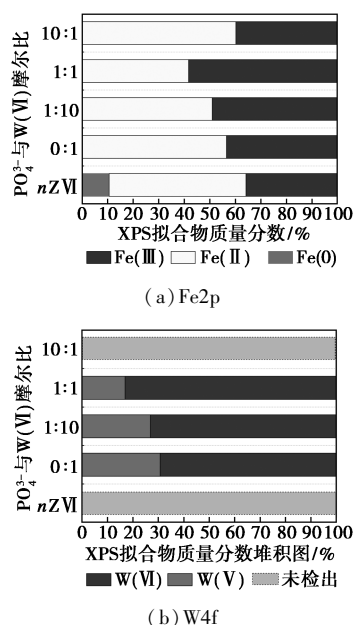


图 6 固相产物元素价态堆积图

### 3 结论

(1) 在常温、W(VI) 的初始质量浓度为 20 mg/

L、nZVI 的质量浓度为 0.3 g/L 时,可以达到良好的去除效果; $\text{PO}_4^{3-}$  的存在会抑制 nZVI 对 W(VI) 的去除,抑制程度与投加量呈正相关。

(2) TEM 分析表明,未投加  $\text{PO}_4^{3-}$  时,nZVI 反应前后的固相产物均能保持链状球形结构;投加少量  $\text{PO}_4^{3-}$  会破坏 nZVI 的链状球形结构;当  $\text{PO}_4^{3-}$  大量存在时, $\text{PO}_4^{3-}$  会在 nZVI 表面形成更多的  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,阻碍 W(VI) 与 nZVI 之间的传质过程,使 nZVI 的链状球形结构得以保持。

(3) XPS 分析表明,溶液中的 W(VI) 可以被 nZVI 吸附并还原为 W(V)。投加  $\text{PO}_4^{3-}$  后, $\text{PO}_4^{3-}$  先于 W(VI) 与 nZVI 反应,还原产物 W(V) 的质量分数随着  $\text{PO}_4^{3-}$  摩尔浓度的增加呈现递减趋势。对于 nZVI 去除 W(VI) 还需要进一步研究其反应机理以及其他离子对 nZVI 除 W(VI) 效果的影响,为实际应用提供更多的理论基础。

### 参考文献

- [1] Plattes M, Bertrand A, Schmitt B, *et al.* Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and flocculation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(3): 613-615.
- [2] Strigul N, Koutsospyros A, Arienti P, *et al.* Effects of tungsten on environmental systems [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(2): 248-258.
- [3] Senesi N, Padovano G, Brunetti G. Scandium, titanium, tungsten and zirconium content in commercial inorganic fertilizers and their contribution to soil [J]. *Environmental Technology Letters*, 1988, 9(9): 1011-1020.
- [4] Ogi T, Makino T, Nagai S, *et al.* Facile and efficient removal of tungsten anions using lysine-promoted precipitation for recycling high-purity tungsten [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3141-3147.
- [5] Mueller N C, Braun J, Bruns J, *et al.* Application of nanoscale zero valent iron (nZVI) for groundwater remediation in Europe [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2012, 19(2): 550-558.
- [6] Li S, Yan W, Zhang W X. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling [J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(10): 1618-1626.
- [7] 张唯, 沈峥, 王晨璐, 等. 纳米零价铁改性及其在废水处理中的应用综述 [J]. *净水技术*, 2016, (4): 23-30.
- [8] 李钰婷, 张亚雷, 代朝猛, 等. 纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展 [J]. *环境化学*, 2012, 31(9): 1349-1354.
- [9] Su Y, Adeleye A S, Keller A A, *et al.* Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal [J]. *Water Research*, 2015, 74: 47-57.
- [10] 张颖纯, 王伟. 纳米零价铁颗粒除磷反应机理 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(5): 2041-2047.
- [11] Ling L, Zhang W. Reactions of nanoscale zero-valent iron with Ni(II): Three-dimensional tomography of the "hollow out" effect in a single nanoparticle [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, 1(3): 209-213. ■