

纳米材料在环保与检测领域的应用研究进展

郑大中, 郑若锋, 王惠萍
(成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081)

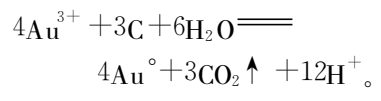
摘要:论述了纳米粒子的物理化学特性。综述了纳米材料在吸附、光催化分解污染物、杀菌、消毒等环境保护领域的应用;纳米材料在分离富集、无机及有机物料的分析检测方面的应用。对今后工作提出了建议。
关键词:纳米材料;环境保护;分析检测
中图分类号: X793 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X(2008)04—0066—07

1 纳米微粒的物理化学特性

纳米微粒是粒径尺寸为 0.1~100 nm 的粒子。它可以是单质(金属、非金属)、合金、氧化物、氢化物、氢氧化物、氮化物、硫化物、硅铝酸盐等。纳米微粒是由数目很少的原子或分子组成的原子或分子聚集体,介于原子、分子与宏观物体间。它具有小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应、宏观隧道效应^[1-4]。并由这些效应引起奇异的力学、电学、磁学、光学、化学活性特性,其物理化学性质与传统宏观固体相比发生了巨大变化。如传统固体纯金的熔点为 1 064℃,而 2 nm 纯金粒的熔点仅 327℃^[1], 30~40 nm 纯金粒的熔点为 483℃^[5];大块铅的熔点为 327.3℃,而 20 nm 球形铅粒的熔点仅 15℃, 40 nm 球形铅粒的熔点为 147℃,纳米粒子的粒径越小,其熔点越低^[6]。纳米微粒具有壳层结构,粒子的表面层原子的比例随粒径减小而显著增加。如纳米金粒子 10 nm 时,比表面积为 90 m²/g 表面金原子所占比例为 20%; 2 nm 时,比表面积增到 450 m²/g 表面金原子所占比例为 80%^[6]。

纳米微粒具有高密度缺陷,其表面原子周围缺少相邻的原子有许多悬空键,随表面原子

数的迅速增加,其表面能、表面结合能随之增大,有更大的吸附容量和很大的化学活性。如活性炭在盐酸介质中对金的吸附量为 600 mg/g^[7],活性炭纤维(ACF)对金的吸附量可达 3 000 mg/g^[8]。活性炭表面虽然含有多种官能团,它们会对 Au³⁺ 的吸附有所贡献。但从新近研究表明,活性炭属非石墨化炭,其晶尺寸小于 5 nm,它是由碳的超微粒子、大比表面积、不规则结构及纳米空间组成的混合体系,其孔径范围及超微粒子均在纳米尺度^[9];其比表面积可高达 1 000~4 000 m²/g^[7,10];活性炭吸附金时有碳的损失和 CO₂、H⁺ 产生^[11]。显然主要对金起吸附作用的是纳米碳,而不是炭表面的官能团,并可用如下化学反应式表述:



再如金是一种惰性很强的金属,化学性质非常稳定,块金、大粒金的吸附能力均很小,几乎没有催化活性;而纳米金粒即使在 -183℃ 的低温下也能吸附催化 CO 氧化成 CO₂^[12]。

纳米粒子易于吸附气体,有的还能与吸附的气体作用生成熔点、沸点比对应单质的熔点、沸点低许多的化合物。如吸氢后生成氢化物,吸 CO 后生成羰基化合物^[13-18]。

纳米微粒有相当大的比表面积和结合能,可根据需要进行掺杂改性,或引入有机官能团以提升其性能。如纳米 ZnO 掺杂 Ag^+ 后,其光催化效能大大提高^[19]。又如将 Zn^{2+} 掺杂于纳米 TiO_2 表面时,能阻止电子-空穴的复合,并增加电子转移强度,提高了反应效率; Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 掺杂纳米 TiO_2 , 充当 TiO_2 反应时的电子捕获剂俘获光生电子,提高 TiO_2 活性^[20]。稀土元素离子掺杂纳米 TiO_2 , 阻止了 TiO_2 由锐钛矿相向金红石相转变(锐钛矿型 TiO_2 较金红石型 TiO_2 光催化性能更好),抑制了纳米晶粒的长大,掺杂后的 TiO_2 拓宽了光谱响应范围,对紫外光吸收能力增强,光催化能力显著提升^[21-24]。再如纳米氧化铝负载双硫脲后可定量吸附分离富集地质样品中金、铂、钯^[25]。

纳米微粒极易聚合成大颗粒而失去其特性和功能,且在使用后其回收困难。若预先将纳米微粒固定在载体表面,就能抑制其聚合,又便于使用后的回收重复使用,有的载体还有协同作用,这就构成纳米材料(纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料^[26])。如凹凸棒石- TiO_2 磁性颗粒纳米复合材料^[27],凹凸棒石为铝硅酸盐链层状结构的粘土矿物,其晶体直径一般为 40~50 nm,长几百纳米至几微米,有相当大的比表面积,具 $0.38 \text{ nm} \times 0.63 \text{ nm}$ 的蜂窝状内孔孔道,表现出很强的表面活性和吸附性能,是一种性能优异的廉价的天然纳米矿物材料。将纳米 TiO_2 - Fe_3O_4 负载在凹凸棒石表面制成纳米复合材料,用于光催化氧化有机物效果良好,又易于回收。天然矿物为纳米 TiO_2 理想的载体,不但使光催化剂牢固地与矿物结合,而且使光催化性能更稳定持久,便于回收重复多次使用。国内外作为负载纳米 TiO_2 的天然矿物主要有石英、高岭石、累托石、海泡石、凹凸棒石、云母、蛭石、沸石、硅藻土等^[28]。

两种或两种以上纳米微粒可组成多功能的复合纳米材料。如以磁性纳米 Fe_3O_4 为核包裹纳米 TiO_2 , 可解决纳米 TiO_2 使用后的回收困难的问题。为降低磁性核对光催化活性的影响,可在核上增加一层纳米 SiO_2 膜层^[29]。在纳米 TiO_2 表面装载纳米贵金属或合金,可以提高电

荷分离效率和基底的吸附能力,从而增强其活性。此外,二元金属催化剂存在“整体效应”和“配件效应”等协同作用。可通过科学地在纳米 TiO_2 表面负载二元金属,调整表面原子的布局 and (或) 电子能态,在光催化上获得高活性和高选择性^[29]。

2 纳米材料在环境保护领域的应用

2.1 纳米材料吸附去除污染物

纳米聚合硫酸铁对污染水中 COD(化学需氧量)的吸附去除率和浊度去除率优于传统的普通聚合硫酸铁、聚丙烯酰胺、聚合氯化铝等絮凝剂^[30]。纳米活性炭吸附催化氧化处理含氰废水,氰根被氧化成 HCO_3^- 和 NH_3 而解毒^[31]。采用活性炭吸附塔工艺处理煤气发生站废水,可去除其中硫化物、挥发酚、氰化物等^[32]。采用活性炭结合氧化法可有效地处理印染废水、造纸废水、含重金属废水、温度计厂含汞废水、汞去除率大于 97%, 1 kg 活性炭可吸附 2 kg 汞^[33]。活性炭纤维对二氧化硫的饱和吸附量高达 975 mg/g 用它对烟气脱硫,水洗再生,活性炭纤维不受化学消耗。可重复使用,水洗氧化能直接制得质量浓度为 10%~20% 的硫酸,可用以制磷肥^[34]。纳米铜锰复合氧化物主要物相为 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。它在室温或低于室温的条件下能选择性地使 CO 氧化为 CO_2 , 已被用于军事、采矿、高空作业的净化空气的催化剂。它还是热煤气直接脱硫高效的可再生吸附剂^[35]。纳米羟基磷灰石为一高效对环境友好的新型吸附剂,广泛用于含重金属离子废水和含苯酚废水处理^[36], 还用于生物蛋白质的吸附与分离,药物缓释载体。一些纳米纳米制成复合材料用作香烟滤嘴,可吸附去除相当部分烟毒^[37]。在室温下 CO 不能自行氧化成 CO_2 , 纳米金粒子吸附 CO 可在室温和更低温度的条件下触媒催化 CO 变成 CO_2 ^[12-38]。这一机制能合理解释呈 $\text{Aa}(\text{CO})_5$ 配合物迁移成矿^[39], 为何自然矿物包裹体中气相成分约 90% 是 CO_2 , 其余则主要是 N_2 气^[40]

2.2 纳米材料光催化分解污染物质

纳米 TiO_2 是纳米材料的“明星”之一,在许多领域有广泛的用途,利用它实现太阳能转换为化学能、电能,在环境保护领域,利用纳米锐钛型 TiO_2 ,可实现光催化降解大气和水溶液中污染物^[41]。纳米 TiO_2 是目前唯一进入实用化的光催化剂^[42],将 N 取代 TiO_2 中 O 原子,形成 Ti—N 键,使 TiO_2 的能隙窄化,从而导致其光吸收从波长小于 387.5 nm 红移至 530 nm,对可见光吸收性能良好,光催化活性显著提高。通过二氧化硅改性纳米二氧化钛,可使其禁带加宽,增加表面的活性位,从而使纳米 TiO_2 光催化剂有更强的氧化能力。另外, SnO_2 能有效控制 TiO_2 颗粒的长大、聚合,改性生 TiO_2 的有效比表面积是纯 TiO_2 的几倍^[43]。利用纳米 TiO_2 光催化可有效地降解和消除有害污染物,具有能耗低,操作简便、反应条件温和,可减少二次污染,它将有机污染物转化为 H_2O 、 CO_2 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、卤素离子等,达到完全无机化。用它处理工业废水、农药废水、含油废水、生活废水,均取得较好效果^[44]。

网络状纳米 ZnO 在偏碱性溶液中光催化降解有机染料,其降解效果明显优于纳米 TiO_2 ^[45]。纳米 Cu_2O 化学性质较稳定,它在日光作用下可使水中有机污染物最终完全氧化成 CO_2 和 H_2O ^[46],并可多次重复使用。

负载金纳米粒子的 TiO_2 薄膜的光催化活性较纯 TiO_2 薄膜高,且负载 8 nm Au 粒子的 TiO_2 薄膜的光催化活性比负载 12 nm Au 粒子的 TiO_2 薄膜的光催化活性高效果好。对于 Pt、Ru、Rh、Pd、Ag 负载在 TiO_2 上,在紫外光照射下进行光催化还原丙炔反应,结果除 Ag 的 TiO_2 光催化几乎没有增加丙稀的生成量外,其它贵金属加氢活性以 $\text{Ru} < \text{Rh} < \text{Pt} < \text{Pd}$ 的顺序增大^[47]。

光催化氧化是光催化剂在特定波长光源的照射下产生催化作用,使周围的水分子及 O_2 激发形成极具活性的 $\cdot\text{OH}^-$ 及 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由离子基。使用的催化剂还有 WO_3 、 CdS 、 ZnS 、 SnO_2 、 Fe_3O_4 等^[48]。

2.3 纳米材料在杀菌消毒除臭方面的应用

纳米 TiO_2 具有广谱杀菌功能,能抑制和杀灭大肠杆菌、绿脓杆菌、黄色葡萄球菌等病菌和癌细胞,有除臭、防霉、消毒的作用^[48]。将纳米级银粒附着在棉纱纤维上,可作为广谱杀菌消毒的烧伤敷料^[49]。它还能提高 CH_4 选择还原 NO 的催化活性,消除 NO 的污染。稀土元素由于特殊的外层电子构型,使其具有许多独特的物理化学性质,还有抗炎、杀菌、抗癌、抗凝血、镇痛、降血糖等作用^[50]。6 种纳米稀土谷氨酸咪唑三元配合物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌都具有较好的抑制作用,特别是对革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌效果更好,且重纳米稀土配合物的抑菌作用比轻纳米稀土配合物要好。其抑菌机制为稀土离子、谷氨酸和咪唑三者协同作用。其广谱抗菌效果明显优于非纳米稀土三元配合物、稀土氯化物、L-谷氨酸或咪唑^[51]。

3 纳米材料在检测领域的应用

3.1 分离富集

纳米材料固相萃取过渡金属、贵金属及稀土元素,具有操作简便,分离速度快,富集比大,吸附效率高,无乳化现象,热稳定性好,无污染等特点。如用纳米 Al_2O_3 定量萃取 La^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} ^[52]和痕量贵金属离子^[53]。用纳米 TiO_2 在 pH 值为 1~10 时吸附 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} ,吸附率均大于 98%^[54]。用纳米 TiO_2 膜吸附 Cd^{2+} ,在 pH=7 时其吸附容量高达 15.2 mg/g^[55]。纳米 Al_2O_3 负载双硫脲吸附金、铂、钯,其吸附率均在 95% 以上,金、铂、钯的静态饱和吸附容量 (mg/g) 分别为 12.50、12.36、19.92^[25]。用纳米 Al_2O_3 微粒分离富集痕量铅、镉^[56]和银^[57]。在常温, $\text{pH} < 2.0$ 时, Cr(VI) 可被纳米钛酸锶钡定量吸附,而 Cr(III) 不被吸附;当 $\text{pH} > 13.0$ 时, Cr(III) 可被纳米钛酸锶钡定量吸附,而 Cr(VI) 几乎不被吸附。通过改变介质的 pH 值,实现 Cr(VI) 和 Cr(III) 的富集分离^[58]。用涂

有单分散性壳聚糖的 Fe_3O_4 纳米粒从水溶液中回收 Au^{3+} , 最大吸附容量为 $59.52 \text{ mg/g}^{[59]}$ 。纳米活性炭材料广泛用于贵金属、稀有金属、稀土元素、有色金属、黑色金属及部分非金属等数十种离子的分离富集^[60-63]。活性炭还能分离富集有机物, 如有机氯、有机溴^[60]、苯甲酸^[64]。活性炭具有还原吸附、阴离子交换吸附、有机螯合吸附等作用。如在盐酸介质中, 活性炭是将 AuCl_4^- 还原被吸附的, 金的吸附和还原是同时发生的^[7-11, 65]。

这表明纳米炭粒子在室温亦具有相当高的化学活性。

3.2 无机物料检测

无机物料经纳米材料富集分离后, 可针对性地选用酸、碱、有机溶剂、有机溶剂与酸或碱的混合溶剂解脱, 或灰化灼烧后制成试样或试液, 用光度法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、X 射线荧光光谱法、气相色谱法、质谱法、滴定法等进行检测。

地质样品中稀土离子经纳米 Al_2O_3 富集分离后, 用等离子体原子发射光谱法进行测量^[52]。地质样品中金、铂、钯离子经负载双硫脲的纳米 Al_2O_3 富集分离后, 用原子吸收光谱法进行测量^[25]。环境水样中痕量铈离子经纳米 TiO_2 富集分离后, 用石墨炉原子吸收光谱法进行测量^[54]。水中 Cd^{2+} 吸附在纳米 TiO_2 膜上, 在紫外光照射下加入 NO_3^- 和 HCO_2^- , Cd^{2+} 在电极表面发生光化学反应, 分别生成 CdO 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 Cd^0 , 用 QCM (石英晶体微天平质量传感器) 进行检测^[55]。环境试样中痕量铅、镉经纳米 Al_2O_3 微柱分离富集后, 用石墨炉原子吸收法测定^[56]。污染水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 经纳米钛酸锶钡分离后, 用光度法或原子吸收光谱法测定^[58]。岩石、矿石、矿物、水、金属、合金、化学试剂、化工产品等试样中痕量组分经纳米活性炭分离富集后, 用光度法、原子吸收光谱法、发射光谱法、X 射线荧光光谱法、气相色谱法、质谱法、中子活化法、极谱法、滴定法等^[60-65]进行测量。

化学需氧量 (COD) 是评价水体污染程度

的重要指标之一。以纳米 TiO_2 — KMnO_4 协同光催化氧化—光度法测定水样中化学需氧量, 具有线性范围宽, 抗 Cl^- 干扰能力强, 快速、简便等优点^[66]。将一定量四羧基铝酞菁掺杂的 SiO_2 纳米粒子溶于水溶液中, 随溶液 pH 值的增加荧光强度增强, 并具有良好的线性关系, 已成功地用于自来水和模拟生物体系中 pH 值的测定^[67]。

3.3 有机物料检测

纳米技术是开展生物纳米技术研究的重要内容之一和新的生长点。可广泛用于生物物质、无机物质及小分子的分离、药物、生物分子的检测。采用化学沉积在聚碳酸酯膜上沉积金纳米粒制得金纳米通道膜, 用探针 DNA 对金纳米通道进行修饰, 是一种新的低耗无需标记的 DNA 的检测方法^[68]。在最近召开的 56 届匹茨堡分析化学暨应用谱学会议上, 以纳米技术为基础的新颖的检测报告有: ①应用配位子共轭的纳米晶体瞄准细胞表面的神经末梢; ②拉曼光谱活化的发光高荧光的贵金属量子点; ③应用以纳米粒子为基础的生物条形码作超灵敏的蛋白质复式检测; ④具生物相容性的量子点的超灵敏彩色在活细胞和动物方面的应用; ⑤新发光材料——半导体纳米晶体作为 La 系元素阳离子的敏化剂; ⑥纳米级神经传递囊性能的分析方法^[69]。以上报告大多集中于生物样品的检测研究。

纳米金粒的颜色随其直径大小和周围化学环境的不同而呈现红色至紫色。纳米金在 DNA、蛋白质、免疫、酶、糖等各类生物传感器发挥了广泛的作用^[70-73]。显著提高了检测灵敏度, 缩短了生化反应的时间, 提高了检测的通量。金纳米粒子是一种性能优异的标记物, 可进行光分析、电分析、在核酸、蛋白质、生物分子等生化检测中得到广泛的应用^[74-76]。血清中甲胎蛋白的含量不仅可作为原发性肝癌和畸胎瘤的早期诊断指标之一, 也可作为疗效观察和愈合判断的指标。多层酶/纳米金固定甲胎蛋白免疫传感器能有效检测血清中甲胎蛋白的含量^[77]。纳米金修饰玻碳电极电化学法测定邻苯二酚^[78]。利用金纳米粒子自组装的光度法

测定半胱氨酸^[79]。纳米银粒子修饰电极的电化学法测定血红蛋白^[80]。铜纳米粒子与维生素 B₁ 作用测定维生素 B₁^[81]。碳纳米管修饰电极电化学法检测有机磷农药^[82]。硝苯地平是治疗心血管病的重要药物之一。用多壁碳纳米管—Nafion(全氟化高分子聚合物磺酸盐阳离子交换剂)复合膜修饰玻碳电极的电化学法准确测定硝苯地平含量^[83]。纳米氧化锌表面修饰制备出灵敏的生物探针,用于蛋白质的检测和生物分子的识别^[84]。羧基化多壁碳纳米管/壳聚糖复合膜修饰玻碳电极测定药片中维生素 C 的含量^[85]。簇状纳米二氧化锰修饰玻碳电极电化学发光法测定己烯雌酚^[86]。纳米 La(OH)₃ 修饰电极电化学法同时测定邻苯二酚和对苯二酚^[87]。磁性纳米粒子传感器测定辣根过氧化物酶^[88]。

4 对今后工作的建议

近十多年来,纳米技术在环境保护与分析检测领域的应用研究发展十分迅速,已成为研究的热点和新的生长点。对今后工作有如下建议:(1)纳米材料光催化分解污染物的研究应扩大实验规模,加快实验成果工业化、商品化的进程;(2)开展纳米材料光催化分解水工业制 H₂ 和 O₂、获取绿色能源的研究;(3)纳米材料在无机物料的检测研究相对比较薄弱,建议提高认识,加大力度,扩展其辐射面和辐射强度;(4)加强以纳米材料、纳米检测技术为基础的微型分析检测仪器的研制。

参考文献:

- [1] 郭永, 巩雄, 杨宏秀. 纳米粒子 [J]. 化学通报, 1996, 59(3): 1—5.
- [2] 李新勇, 李树本. 纳米半导体研究进展 [J]. 化学进展, 1996, 8(3): 231—259.
- [3] 龚荣洲, 沈翔, 张磊, 等. 金属基纳米复合材料的研究现状和展望 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1311—1320.
- [4] 龚家竹, 于奇志. 纳米二氧化钛的现状与发展 [J]. 无机盐工业, 2006, 38(7): 1—2, 48.
- [5] 刘伟, 张现平, 崔作林, 等. 氢电弧等离子体法制备纳米金粒子 [J]. 稀有金属, 2004, 28(6): 1082—1084.
- [6] 瞿金葵, 胡明安, 陈敬中, 等. 纳米粒子的熔点与粒径的关系 [J]. 地球化学, 2005, 30(2): 195—198.
- [7] 郑大中. 活性炭吸附金机理的探讨 [J]. 地质地球化学, 1991(5): 59—61, 71.
- [8] 黎小玲. 活性炭纤维还原性能及其在金回收的应用 [J]. 国外选矿快报, 1994(10): 19.
- [9] 刘振宇, 郑经堂, 王茂章, 等. 多孔炭的纳米结构及其解析 [J]. 化学进展, 2001, 13(1): 10—18.
- [10] 郑经堂, 张引枝, 王茂章, 等. 多孔炭材料的研究进展及前景 [J]. 化学进展, 1996, 8(3): 241—250.
- [11] 符若文, 曾汉民. 还原产物在活性炭纤维上的形态及分布 [J]. 水处理技术, 1992, 18(2): 102—110.
- [12] 董守安. 纳米技术中的金元素 [J]. 贵金属, 2003, 24(1): 54—61.
- [13] 郑大中, 郑若锋. 小秦岭金矿床金的迁移富集机理新探 [J]. 黄金, 1999, 20(8): 1—5.
- [14] 郑大中, 郑若锋. 论氢化物是成矿的重要迁移形式 [J]. 盐湖研究, 2004, 12(4): 9—17.
- [15] 郑大中, 郑若锋. 钛迁移成矿地球化学模式新探索 [J]. 化工矿产地质, 2003, 23(2): 77—86.
- [16] 郑大中, 郑若锋. 铈的成矿机理新探 [J]. 资源环境与工程, 2006, 20(2): 103—109.
- [17] 郑大中, 郑若锋. 锆的重要迁移形式——锆氢化物 [J]. 化工矿产地质, 2006, 28(3): 140—148.
- [18] 郑大中. 铅的成矿机理新探索 [J]. 云南地质, 2003, 22(4): 382—394.
- [19] 钟已未, 万益群, 付敏恭, 等. 纳米氧化锌光催化降解有机染料性能研究 [J]. 分析试验室, 2006, 25(12): 30—34.
- [20] 单志俊, 邓慧萍. TiO₂ 光催化氧化技术的研究进展 [J]. 中国资源综合利用, 2007, 25(2): 7—11.
- [21] 李凤丽, 彭绍琴, 李越湘. Gd³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 的制备及性能 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2007(3): 41—42.
- [22] 崔玉民, 范少华, 张颖. 铈掺杂 TiO₂ 光催化降解甲基橙的研究 [J]. 稀有金属, 2006, 30(4): 469—474.
- [23] 蔡河山, 刘国光, 吕文英, 等. 钛掺杂提高 TiO₂ 纳米晶光催化活性的光谱性能机制研究 [J]. 中国稀土学报, 2007, 25(1): 16—21.
- [24] 卢新宇, 张宁, 宋维启, 等. 氧化铜掺杂 TiO₂ 纳米管的制备及光催化性能研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2007(1): 46—49.
- [25] 熊文明, 周方钦, 舒永红. 纳米氧化铝负载双硫脲分离富集—原子吸收法测定地质样品中 Au, Pt, Pd 的研究 [J]. 分析测试学报, 2006, 25(5): 52—55.
- [26] 郭树荣, 孔育梅, 彭军, 等. 多金属硝酸盐纳米材料的研究进展 [J]. 化学通报, 2007, 70(10): 748—758.
- [27] 庆承松, 谢晶, 陈天虎, 等. 凹凸棒石—TiO₂—磁性颗粒纳米复合材料的制备 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(4): 309—313.
- [28] 武丽娟, 管俊芳, 雷绍民, 等. 纳米 TiO₂ 天然矿物复合材料的环境效应 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25

- (4); 314—318.
- [29] 谢添华,柳松.核壳型二氧化钛复合纳米材料研究进展[J].无机盐工业,2007,39(7):8—11.
- [30] 晏井春,朱岩坤,闫永胜,等.纳米聚合硫酸铁的制备、表征及应用研究[J].无机盐工业,2007,39(11):27—29.
- [31] 林桓.活性炭吸附催化氧化法处理含氰废水的研究[J].黄金,1994,15(4):47—51.
- [32] 何绪文.煤气发生站洗冷废水治理研究[J].环境污染与防治,1996,18(5):4—7.
- [33] 周勤俭,李先柏.废水处理中吸附法的研究与应用[J].湿法冶金,1997,(4):58—62.
- [34] 刘中正,申亚权,尹华强,等.活性炭烟气脱硫技术研究新进展[J].四川环境,1993,12(4):9—12.
- [35] 李海霞.纳米铜锰复合氧化物固相反应法的制备与表征[J].无机盐工业,2007,39(11):30—33.
- [36] 潘家永,林元利,董满红,等.纳米羟基磷灰石制备及其对溶液中苯酚吸附的优化设计[J].化学通报,2006,69(2):926—930.
- [37] 许保鑫,李中昌,缪明明,等.活性炭复合滤嘴吸附性能的热脱附研究[J].分析试验室,2007,26(10):45—48.
- [38] 陶道敏.纳米金触媒净化 CO 技术[J].无机盐工业,2004,36(5):60.
- [39] 郑大中,郑若锋.论金矿成矿与 CO₂ 相关性的实质[J].黄金地质,2004,10(2):8—16.
- [40] R. W. 博伊尔·金的地球化学及金矿床[M].北京:地质出版社,1984,31.
- [41] 崔晓莉,汪志裕.纳米 TiO₂ 薄膜的制备方法[J].化学进展,2002,14(5):325—331.
- [42] 邢朋飞,王金淑,李辉,等.机械化学法制备 N 掺杂纳米 TiO₂ 可见光催化剂及其性能研究[J].稀有金属,2006,30(5):649—652.
- [43] 肖逸帆,柳松.二氧化硅改性二氧化钛光催化活性研究进展[J].无机盐工业,2007,39(9):5—8.
- [44] 王蔚君,刘云. TiO₂ 光催化氧化有机污染物的研究进展[J].化学试剂,2000,24(2):80—85.
- [45] 万益群,钟己未,郭岚,等.网络状纳米氧化锌光催化降解水中有机染料的研究[J].分析科学学报,2007,23(1):48—50.
- [46] 梅光军,师伟,解科峰,等.纳米氧化亚铜的制备及其光催化性能研究[J].资源环境与工程,2007,21(3):335—338.
- [47] 崔玉民.负载贵金属的 TiO₂ 光催化剂的研究进展[J].贵金属,2007,28(3):62—65,70.
- [48] 单志俊,邓慧萍. TiO₂ 光催化氧化技术的研究进展[J].中国资源综合利用,2007,25(2):7—11.
- [49] 张昊然,李清彪,孙德华,等.纳米级银颗粒的制备方法[J].贵金属,2005,26(2):51—56.
- [50] 郑大中.稀土的应用现状与发展前景[J].四川化工与腐蚀控制,2001,4(5):27—31.
- [51] 周美锋,何其庄,费菲.纳米稀土谷氨酸咪唑三元配合物的合成、表征及抗菌活性研究[J].中国稀土学报,2007,25(5):549—555.
- [52] 全光日,杨兰浩,普旭力,等.等离子体原子发射光谱法研究纳米 Al₂O₃ 材料对稀土离子 (La³⁺, Eu³⁺, Yb³⁺) 的吸附行为[J].分析科学学报,2004,20(4):337—340.
- [53] 舒永红,何华焜.原子吸收和原子荧光光谱分析[J].分析试验室,2007,26(8):106—122.
- [54] 吴旭,翁玥,肖亚兵,等.纳米二氧化钛富集石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样尸痕量锑[J].分析科学学报,2004,26(4):376—378.
- [55] 何纯莲,杨政鹏,刘国聪.纳米 TiO₂ 表面对 Cd²⁺ 的吸附与光化学还原过程的 QCM 研究[J].分析科学学报,2005,21(4):371—374.
- [56] 蒋红梅,秦永超,胡斌,等.纳米 Al₂O₃ 微柱分离/富集—石墨炉原子吸收法测定环境试样中痕量铅和镉[J].分析科学学报,2006,22(2):193—195.
- [57] 熊文明,周方钦,江放明.纳米氧化铅微柱在线预富集火焰原子吸收光谱法测定痕量银[J].分析化学,2006,34(5):742.
- [58] 张东,苏会东,高虹.钛酸锶钛纳米粉体的制备及其对铬(VI)和铬(III)吸附性能[J].冶金分析,2007,27(4):7—10.
- [59] 李玉敏.用涂壳聚糖磁性纳米吸附剂回收 Au(III)[J].黄金,2007,28(3):61.
- [60] 储亮皎.活性炭吸附分离及应用[J].地质实验室,1989,5(6):345—352.
- [61] 曾幼荣.活性炭富集发射光谱法测定化探样品中痕量金、铂、钯[J].地质实验室,1989,5(3):139—142.
- [62] 熊英.活性炭富集发射光谱法测定化探样品中金、铋、钼[J].地质实验室,1989,5(2):70—73.
- [63] 陶大钧,顾建平.活性炭富集催化极谱法测定地面水中痕量镍[J].地质实验室,1989,5(1):5—8.
- [64] 贾金平,冯雪,王亚林,等.活性炭纤维固相微萃取方法分析酱油中的苯甲酸[J].分析化学,2002,30(1):121.
- [65] 郑大中.金的地球化学前沿热点问题思考[J].地质实验室,1996,12(5):295—302.
- [66] 陈玉娥,吴映辉,朱丽华,等.纳米二氧化钛——高锰酸钾协同光催化体系快速测定化学需氧量[J].分析化学,2006,34(11):1595—1598.
- [67] 陈小兰,邹健莉,赵婷婷,等.新型四羧基铝酞菁—二氧化硅荧光纳米粒子的合成及在酸度测定中的应用[J].分析化学,2006,34(11):1611—1614.
- [68] 黄杉生,尹志芳,羊小海,等.基于纳米通道膜检测脱氧核酸的研究[J].分析化学,2006,34(11):1515—1518.
- [69] 周南.56届匹茨堡分析化学暨应用谱学会议[J].分析试验室,2007,26(5):123—124.
- [70] 樊爱萍,刘彩云,廖志新,等.基于金纳米微粒的化学发光金属免疫分析[J].分析化学,2006,34(1):35—37.

- [71] 董守安,唐春. DNA 识别生物传感器和基因芯片中纳米金和银粒子 [J]. 贵金属, 2005, 26(1): 53—61.
- [72] 莫志宏,余红伟,王红力. 纳米金增效微量法核酸检测的研究 [J]. 分析化学, 2006, 34(8): 1169—1171.
- [73] 刘英菊,石翠娟,袁锐昌. 纳米金在生物传感领域的应用进展 [J]. 黄金, 2007, 28(6): 5—8.
- [74] 王月荣,胡坪,梁琼麟,等. 牛血清蛋白在修饰氯离子金纳米通道中的迁移研究 [J]. 分析化学, 2007, 35(4): 583—585.
- [75] 梁月园,蒋治良,江波. 纳米金标记分析 [J]. 分析测试技术与仪器, 2007, 13(3): 163—168.
- [76] 林章碧,苏星光,张家骅,等. 纳米粒子在生物分析中的应用 [J]. 分析化学, 2002, 30(2): 237—241.
- [77] 黎雪莲,袁若,柴雅琴,等. 基于多层酶 纳米金固定甲胎蛋白免疫传感器的研究 [J]. 化学学报, 2006, 64(4): 352—360.
- [78] 张英,袁若,柴雅琴,等. 纳米金修饰玻电极测定邻苯二酚 [J]. 理化检验 (化学分册), 2007, 43(6): 468—471.
- [79] 李正平,段新瑞,白玉惠. 基于金纳米粒子自组装的分光光度法测定半胱氨酸 [J]. 分析化学, 2006, 34(8): 1149—1152.
- [80] 林丽,仇佩红,杨丽珠,等. 纳米银粒子修饰电极法测定血红蛋白 [J]. 分析化学, 2006, 34(1): 31—34.
- [81] 王齐,刘忠芳,孔玲,等. 铜纳米微粒与维生素 B₁ 相互作用的吸收光谱和共振瑞利散射光谱研究 [J]. 分析化学, 2007, 35(3): 365—369.
- [82] 刘润,郝玉翠,王明林. 基于碳纳米管修饰,电极检测有机磷农药的生物传感器 [J]. 分析实验室, 2007, 26(9): 9—12.
- [83] 谭学才,麦智彬,韦冬萍,等. 多壁碳纳米管—Nafion 复合膜修饰玻碳电极测定硝基地平的研究 [J]. 分析化学, 2007, 35(4): 495—499.
- [84] 刘莹,何领好,宋锐. 纳米氧化锌表面修饰的研究进展 [J]. 化学通报, 2007, 70(11): 823—828.
- [85] 谭学才,韦冬萍,邓光辉,等. 维生素 C 在多壁碳纳米管 壳聚糖复合膜修饰玻碳电极上的电化学行为及测定 [J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 662—664.
- [86] 吕昊,章竹君,郭志慧,等. 簇状纳米二氧化锰修饰玻碳电极电化学发光法测定己烯雌酚 [J]. 分析化学, 2007, 35(1): 143—145.
- [87] 孙进高,王广凤,焦守峰,等. 纳米 La(OH)₃ 修饰电极对邻苯二酚和对苯二酚的同时测定 [J]. 分析化学, 2007, 35(3): 335—337.
- [88] 袁永海,李建平. 磁性纳米粒子固定辣根过氧化物酶的生物传感器 [J]. 分析化学, 2007, 35(7): 1078—1082.

Application of Nanometer Materials in Environment Protection and Testing Field

ZHENG Da-zhong ZHENG Ruo-feng WANG Huiping

(Chengdu Testing Center of Integrated Rock Mine Chengdu 610081, China)

Abstract Physico-chemical characteristics of nano-particles are discussed in the paper. The applications in adsorption, photocatalysis, decomposition of pollutants, sterilization and disinfection in environment protection are summarized. It can also be used in the separation and enrichment and detecting of inorganic and organic compounds. The paper puts forward some suggestions for subsequent work.

Key words Nanomaterial; Environment protection; Analysis and determination

《盐湖研究》2009年征订启事

《盐湖研究》是国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行人。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A₄ 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本, 全年订价: 32.00 元。中国标准刊号: ISSN1008—858X; CN63—1026/P。邮发代号: 56—20。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971—6301683。