# 纳米 TiO<sub>2</sub> 对土壤 Hg<sup>2+</sup>吸附解吸性能的影响

张金洋<sup>1,2</sup>, 王定勇<sup>2,3</sup>, 张 成<sup>2,3</sup>, 王永敏<sup>2,3</sup>, 梁 丽<sup>2</sup>

(1. 内江师范学院化学化工学院,四川 内江 641112; 2. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 3. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室,重庆 400716)

摘要:为了研究纳米  $TiO_2$  对土壤吸附解吸汞性能的影响,以三峡水库消落区土壤为代表,选择 2 种晶型 (锐钛矿和金红石)的纳米  $TiO_2$  颗粒,设置 3 个浓度梯度(2,4,8 g/kg),制成含有不同浓度纳米  $TiO_2$  颗粒的土样,配制不同浓度的  $Hg^{2+}$  溶液,进行吸附解吸试验。结果表明:纳米  $TiO_2$  颗粒可提高土壤对  $Hg^{2+}$  的吸附量,但受颗粒的晶型和浓度的影响;锐钛矿颗粒对土壤吸附解吸  $Hg^{2+}$  的影响更大,其吸附作用力更强,不易解吸,其中 4 g/kg 处理组吸附作用最强,与对照相比,最大吸附量可提高 32.65%,且其解吸率低于对照组;金红石颗粒处理组对  $Hg^{2+}$  的吸附量随颗粒浓度的升高而增大,但吸附作用力较弱,容易被解吸,8 g/kg 处理组影响最大,与对照相比,最大吸附量提高 18.18%,但其解吸率也最大。因此,纳米  $TiO_2$  颗粒增强土壤对汞的吸附作用,从而可能影响汞在环境中的迁移转化过程,特别是锐钛矿型颗粒。

关键词:纳米 TiO2; 汞; 土壤; 吸附; 解吸

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:1009-2242(2017)05-0345-05

**DOI:** 10. 13870/j. cnki. stbcxb. 2017. 05. 054

## Effect of Nano-TiO2 on the Adsorption and Desorption of Hg2+ in Soil

ZHANG Jinyang<sup>1,2</sup>, WANG Dingyong<sup>2,3</sup>, ZHANG Cheng<sup>2,3</sup>, WANG Yongmin<sup>2,3</sup>, LIANG Li<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang, Sichuan 641112; 2. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716;

3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716)

**Abstract:** To investigate the effects of nano-TiO<sub>2</sub> on the adsorption and desorption of  $Hg^{2+}$  in soil of the drawdown area of the Three Gorges Reservoir, nano-TiO<sub>2</sub> particles of different crystal structures (anatase and rutile) were selected, and were added to soil to preparade four concentrations (0, 2, 4, and 8 g/kg) samples. Meanwhile,  $Hg^{2+}$  solutions with different  $Hg^{2+}$  concentrations were preparade to conduct the  $Hg^{2+}$  adsorption and desorption experiments. The results showed that nano-TiO<sub>2</sub> particles increased  $Hg^{2+}$  adsorption capacity of soil, but it was affected by the crystal form and concentration of nano-TiO<sub>2</sub> particles. The adsorption capacity of anatase particles was stronger than that of rutile particles, and adsorbed  $Hg^{2+}$  was difficult to be desorbed. In anatase particles treatments, when the concentration of nano-TiO<sub>2</sub> particles was 4 g/kg, its  $Hg^{2+}$  adsorption capacity was the largest, which was 32.65% higher than that of the control group, and its desorption rate was lower than that of the control group. In the treatments with rutile particles, the amount of adsorbed  $Hg^{2+}$  increased with increasing of particle concentration, however  $Hg^{2+}$  was easily desorbed. When the particles concentration was 8 g/kg, its adsorption capacity was the maximum and was 18.18% higher than that of the control group, but its desorption rate was the largest. Nano-TiO<sub>2</sub> particles, especially anatase particles, enhance the  $Hg^{2+}$  adsorption capacity of soil, and this may impact the migration and transformation of  $Hg^{2+}$  in the environment.

**Keywords:** Nano-TiO<sub>2</sub>; Hg<sup>2+</sup>; soil; adsorption; desorption

纳米 TiO<sub>2</sub> 是商业化最早的纳米材料之一,已经被 广泛应用到工业生产和日常生活中。在生产、使用和废 物处理过程中,纳米 TiO<sub>2</sub> 可以通过多种途径进入环境, 如纳米 TiO<sub>2</sub> 应用于牙膏、医药、油漆、纸、纤维、防晒霜 等产品中,可以随着这些消费品的使用和处理进入环 境;其次,纳米 TiO<sub>2</sub> 是最有发展前景的光催化剂之一,被广泛应用到环境净化中,可作为环境净化剂主动添加到水或土壤中<sup>[1-2]</sup>;此外,纳米 TiO<sub>2</sub> 还应用于太阳能电池、抗菌、传感器等领域,均可排放到环境中<sup>[3-4]</sup>。土壤作为环境污染物的主要聚集场所,也是纳米 TiO<sub>2</sub> 在环

境中的主要汇聚地。有研究预测在污泥处理土壤中纳米  $TiO_2$  的含量以每年  $42 \sim 89 \mu g/kg$  的速度增加<sup>[5]</sup>,预计到 2025 年,全球高风险区域土壤中纳米  $TiO_2$  的浓度可达  $20 g/kg^{[6]}$ 。

纳米 TiO<sub>2</sub> 具有纳米材料的小尺寸效应、表面界 面效应等基本特性,并且相对于其他金属氧化物, TiO<sub>2</sub> 中 Ti-O 键的极性较大,表面吸附的水因极化发 生离解,容易形成羟基,这种表面羟基可提高 TiO<sub>2</sub> 的吸附性能,因而作为吸附剂被广泛应用到各领域 中。纳米 TiO<sub>2</sub> 用作除汞材料,既可吸附烟气中的 Hg<sup>0[7-9]</sup>,也可吸附水中的 Hg(Ⅱ)<sup>[10-11]</sup>。因此,纳米 TiO<sub>2</sub> 可与不同形态的汞发生密切的反应,进入环境 后可能会影响汞在环境中的迁移转化,先前的研究也 显示,在淹水条件下,纳米 TiO<sub>2</sub> 影响底泥中汞的释 放和转化[12-13]。然而,纳米 TiO2 进入土壤后,是否 会影响土壤对汞的吸附特性目前尚不清楚。因此,本 研究以三峡水库消落区土壤为对象,添加不同浓度的 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒,通过批量吸附试验探讨纳米 TiO<sub>2</sub> 对土壤汞吸附解吸的影响,为进一步研究纳米 TiO<sub>2</sub> 对土壤汞迁移转化的影响提供基础。

### 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

100 nm 锐钛矿颗粒和 25 nm 金红石颗粒 2 种纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒,均购自阿拉丁试剂公司(Aladdin),纯度均为 99.8%。X-射线衍射(XRD)分析结果见图 1。

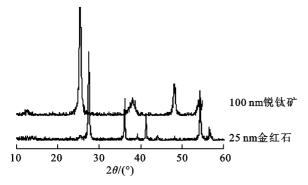


图 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的 X-射线衍射图谱

BET 比表面积测定显示,100 nm 锐钛矿颗粒的比表面积为 110.87 m²/g,25 nm 金红石颗粒的比表面积为 16.95 m²/g。供试土样采自三峡库区腹心地带重庆市忠县石宝寨(30°25′5.5″N,108°10′5.5″E)消落区,于 2013 年 6 月退水落干期采集,样品风干后粉碎,分别过 2 mm 和 0.149 mm 筛,混匀装袋冷冻保存备用。土壤基本性质测定显示,pH 8.04,有机质含量 15.76 g/kg,阳离子交换量(CEC)7.12 cmol/kg,汞含量 108.97  $\mu$ g/kg,机械组成分别为:>0.25 mm 颗粒占 3.12%,0.02 $\sim$ 0.25 mm 颗粒占 51.00%,<0.02 mm 颗粒占 45.88%。

#### 1.2 吸附试验

于 2016 年 5 月开展试验,将纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒用超

纯水配制成 0.2,0.4,0.8 g/L 的颗粒悬液,超声波 30 min 混匀。分别称取 40 g 经过 0.149 mm 筛网的 土壤样品,将其加到 400 mL 0.2,0.4,0.8 g/L 的纳米  $TiO_2$  颗粒悬液中,混匀,自然风干,研磨,过 0.149 mm 筛子备用,同时以不加纳米  $TiO_2$  颗粒的土样经过同样的处理作为对照,得到含纳米  $TiO_2$  颗粒的浓度分别为 0.2,4.8 g/kg 的土样备用。准确称取 1.35 g HgCl<sub>2</sub> 溶于 0.01 mol/L 的硝酸钠溶液中,定容至 1.000 mL 的容量瓶中,配制成 1.000 mg/L 的  $Hg^{2+}$  溶液,再用 0.01 mol/L 的硝酸钠溶液分别稀释至 1.5,10,20,40,60,80,100 mg/L。

分别称取 1.00 g 添加不同浓度纳米  $TiO_2$  的土样置于离心管中,并对装有土样的离心管进行称重,加入 10 mL 不同浓度的  $Hg^{2+}$  溶液,恒温(25 °C)振荡 4 h,离心后取上清液,采用冷原子吸收测汞仪(F732 -V)测定吸附前后溶液中  $Hg^{2+}$  的浓度,计算吸附量。称取分离后残渣和离心管重量,计算土样中残留液体积,然后加入 0.01 mol/L 的硝酸钠溶液,继续恒温(25 °C)振荡 4 h,离心后取上清液测定  $Hg^{2+}$  的浓度,减去解吸前残留在土壤溶液中的  $Hg^{2+}$  量,计算出土壤汞的解吸量。

#### 1.3 数据处理

吸附量计算公式为:

$$Q = (C_0 - C_e)V_a/m \tag{1}$$

式中:Q 为吸附量(mg/kg); $C_0$  为初始  $Hg^{2+}$  溶液浓度(mg/L); $C_e$  为  $Hg^{2+}$  吸附平衡浓度(mg/L); $V_a$  为  $Hg^{2+}$ 溶液体积(mL);m 为土样质量(g)。

解吸量计算公式为:

$$q = (C_d V_d - C_e V_r)/m \tag{2}$$

式中:q 为解吸量(mg/kg); $C_d$  为解吸平衡时溶液中  $Hg^{2+}$ 浓度(mg/L); $V_d$  为解吸液体积(mL); $C_e$  为  $Hg^{2+}$ 吸附平衡浓度(mg/L); $V_r$  为吸附后土样中残 留液体积(mL);m 为土样质量(g)。

分别采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程 拟合土壤对汞的等温吸附和解吸特征,如符合 Langmuir 方程,可根据拟合方程的参数计算得到理论上 的最大吸附量。

### 2 结果与分析

### 2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒对土壤汞吸附性能的影响

从图 2 可以看出,2 g/kg 处理组与对照组有类似的规律,吸附量与平衡浓度的变化呈较明显的倒"L"形,低浓度时吸附量急剧增加,且斜率基本保持不变,说明低浓度时土壤与 Hg²+ 有较高的亲和力,随 Hg²+ 浓度的升高,土壤表面吸附位点减少,吸附量的增加趋于平缓。4,8 g/kg 锐钛矿颗粒处理组汞吸附量明显高于对照和 2 g/kg 处理组,吸附量随初始 Hg²+ 的升高而升高,尚未出现明显的平衡

趋势,其中 4 g/kg 处理组吸附量最高,在本试验浓度范围内,最大吸附量达到 1 838. 94 mg/kg。因此,并非锐钛矿纳米  $TiO_2$  含量越高,土壤对  $Hg^{2+}$  的吸附量越大。

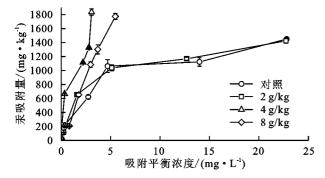


图 2 锐钛矿颗粒处理组等温吸附曲线

从图 3 可以看出,与对照相比,添加金红石颗粒处理的土壤汞吸附量均增加,且随金红石颗粒含量的升高而增加,8 g/kg 金红石处理组吸附量最高,在试验浓度范围内,最大吸附量为 1 699.64 mg/kg。因此,两种晶型的纳米  $TiO_2$  颗粒对土壤吸附  $Hg^{2+}$  性能的影响存在较大的差异,整体来看,添加锐钛矿颗粒的土壤对  $Hg^{2+}$ 的吸附量更大,并且颗粒含量对两种晶型颗粒处理土壤的吸附作用影响较大。

根据不同处理土壤对汞的吸附量与吸附平衡浓度的关系,采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程对吸附特征进行拟合(表 1),结果显示,3 个方程均能拟合 4 个处理的等温吸附特征,其中 Langumir 方程拟合效果最好,其次是 Freundlich 方程,Temkin 方程拟合效果相对较差,说明土壤表面对  $Hg^{2+}$  的吸附为单层吸附。根据Langumir方程可得理论上的最大吸附量( $Q_m$ )值,与

试验值的变化规律类似,锐钛矿颗粒处理 4 g/kg 组  $Q_m$ 最大,为 2 040.82 mg/kg,金红石颗粒处理组  $Q_m$  值随颗 粒浓度的升高而升高。根据 Q 值,计算添加不同含量 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒处理土壤汞吸附量增加的比例分别为 3.17% (2 g/kg 锐钛矿), 32.65% (4 g/kg 锐钛矿), 22.64%(8 g/kg 锐钛矿), 8.33%(2 g/kg 金红石), 16.07%(4 g/kg 金红石),18.18%(8 g/kg 金红石)。当 颗粒含量为4,和8g/kg时,锐钛矿对土壤吸附汞的促 进作用均高于金红石颗粒,特别是 4 g/kg 处理组;但颗 粒含量较低时(2 g/kg),虽然两种颗粒对汞吸附量的影 响均较小,但锐钛矿的作用略低于金红石,说明低浓度 时锐钛矿颗粒提供的有效吸附位点低于金红石颗粒,这 可能是由于颗粒含量低时,其表面主要被土壤中有机质 包裹[14],占据了吸附位点,且锐钛矿颗粒的分散性比金 红石更差,有效吸附面积更小。Freundlich 方程中  $k_2$  为 吸附常数,其大小可表征吸附剂的吸附能力[15]。从 k2 值也可以看出,4 g/kg 锐钛矿颗粒组吸附能力最强,其 次是8g/kg锐钛矿和金红石颗粒处理组。

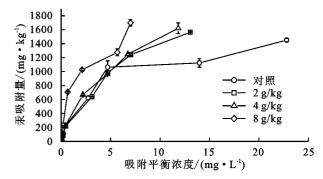


图 3 金红石颗粒处理组等温吸附曲线

表 1 土壤汞吸附等温线拟合的特征值

方程		7-1- H77	锐钛石	广颗粒处理/(g⋅	$kg^{-1}$ )	金红石颗粒处理/(g•kg <sup>-1</sup> )			
		对照	2	4	8	2	4	8	
Langmuir 方程 $1/Q=1/Q_m k_1 C_e+1/Q_m$	$Q_m$	1538.46	1587.30	2040.82	1886.79	1666.67	1785.71	1818.18	
	$k_1$	0.3591	0.3247	1.361	0.2255	0.3108	0.3256	0.7746	
	$R^2$	0.9995**	0.9999**	0.9860 * *	0.9994 * *	0.9978**	0.9988**	0.9998**	
Freundlich 方程 $Q=k_2Ce^{1/n}$	$k_2$	241.37	267.21	855.24	457.97	323.66	345.92	439.14	
	n	1.412	1.467	1.762	1. 262	1.520	1.378	1.341	
	$R^2$	0.9414 * *	0.9382**	0.9537 * *	0.9223 * *	0.9903**	0.9920**	0.9756**	
Temkin 方程	а	508.10	525.93	779.58	652.61	487.88	528.41	627.09	
	b	586.73	594.49	1092.73	804.85	680.53	681.73	888.70	
$Q=a\lg Ce+b$	$R^2$	0.9038**	0.9241 * *	0.9047 * *	0.7578*	0.8309 * *	0.8627 * *	0.9321**	

注: $Q_m$  为最大吸附量(mg/kg); $C_e$  为吸附平衡浓度(mg/L);\*表示 p < 0.05 显著水平;\*\*表示 p < 0.01 极显著水平。下同。

根据上述试验结果,纳米 TiO<sub>2</sub> 添加到土壤后,锐钛矿颗粒促进土壤汞吸附的作用大于金红石颗粒,但锐钛矿颗粒并非浓度越高促进作用越强,这与其特性有关:一方面锐钛矿颗粒的比表面积(110.87 m²/g)远大于金红石颗粒(16.95 m²/g);另一方面,从结构特征来看,锐钛矿的带隙高于金红石,其稳定性较差,随颗粒浓度的升高,更容易发生团聚形成较大的团聚体,从而降低其表面积,导致其吸附性能下降,因此 8 g/kg 处理组汞吸

附量降低。此外,纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒极性较强,在溶液中容易形成表面羟基。在酸性条件颗粒表面以 TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>形态存在,中性条件下,颗粒表面主要以 Ti-OH 形态存在,而碱性条件下以 TiO<sup>-</sup>形态为主<sup>[10]</sup>。本研究中所用土壤pH 为 8.04,偏碱性,因而在土壤溶液中纳米颗粒表面主要以 Ti-OH 和 TiO<sup>-</sup>形态存在,可以与重金属离子发生络合或螯合作用的专性吸附或静电吸附作用<sup>[16]</sup>。在中偏碱性条件下,HgCl<sub>2</sub> 溶液中,汞主要以 HgClOH 和

Hg(OH)<sub>2</sub> 形态存在<sup>[17]</sup>。因此纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒可能主要以专性吸附作用吸附汞。当颗粒浓度为 4 g/kg 时,产生的表面羟基可能最多,因而其吸附作用最强。

#### 2.2 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒对土壤汞解吸性能的影响

从图 4 可以看出, 当吸附量较低时, 不同处理汞解 吸量无明显的变化,且解吸量均较小,这与吸附过程有 关,当 Hg2+浓度较低时,汞首先与土壤的高结合能点位 结合[18],主要以专性吸附为主,专性吸附一般都是由于 土壤胶体表面的配位基与金属离子发生络合反应,进入 胶体的电位层从而较难被解吸[19]。随着 Hg2+ 浓度升 高,高结合能点位趋向饱和,汞吸附在低结合能位点上, 如静电吸附,而在低位能点的汞较容易解吸,从而使土 壤汞解吸量增加。一般来说,去离子水仅能解吸依靠静 电吸引力以及分子间范德华力等物理作用而吸附的重 金属离子,对于化学作用所吸附的重金属离子无能为 力。无机盐只能解吸出通过离子交换而吸附的重金属 离子,无法解吸通过络合作用吸附的部分重金属[20]。本 研究采用 0.01 mol/L NaNO。溶液进行解吸,因而解吸 下来的主要是静电吸附态汞。三峡水库消落区土壤经 过反复淹水,土壤 CEC 含量较低,说明其中能够以静电 引力吸附汞的组分含量较低,使其通过静电吸附汞的含 量较低,因此解吸量均较低。

比较不同处理汞解吸量的变化显示,对照组解吸量最大,试验范围内最大解吸量为 59. 29 mg/kg,其次是 4 g/kg 处理组,2 g/kg 和 8g/kg 处理组解吸量相当。根据各处理组吸附量和解吸量计算其平均解吸率分别为 2.33%(对照组),1.62%(2 g/kg 处理组),1.77%(4 g/kg处理组)和 1.65%(8 g/kg 处理组),远低于很多类型土壤对汞的解吸率[15,18-19,21],这也证明了各处理组土壤对汞的吸附以化学吸附为主,静电吸附的比例很低。Yin等[22]通过试验得出绝大多数 Hg(II)在土壤中都是化学吸附,仅有 4%是静电引力吸附即交换吸附。与对照相比,锐钛矿颗粒处理组汞的解吸更低,说明锐钛矿颗粒抑制汞的解吸,锐钛矿颗粒在土壤中主要以化学吸附的形式提高对汞的吸附。

从图 5 可以看出,与锐钛矿类似,当吸附量较小时,各处理组的解吸量均较低,且没有明显的差异,随

吸附量的升高,解吸量逐渐增大。与锐钛矿颗粒处理不同,金红石颗粒处理组8g/kg处理组解吸量最高,为77.51 mg/kg,但2g/kg和4g/kg处理组的解吸量均小于对照组,解吸量表现出随金红石颗粒浓度的升高而升高的趋势。同样计算其平均解吸率分别为2.33%(对照组),2.12%(2g/kg处理组),2.36%(4g/kg处理组)和3.07%(8g/kg处理组),2,4g/kg处理组与对照组相当,8g/kg处理组解吸率增大,说明金红石颗粒在土壤促进汞吸附的作用力较弱,更多的以静电吸附为主,容易被解吸下来,从而提高其解吸率。

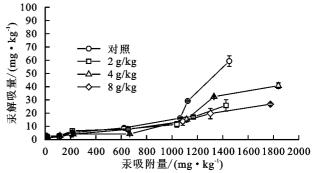


图 4 锐钛矿颗粒处理组汞吸附一解吸关系

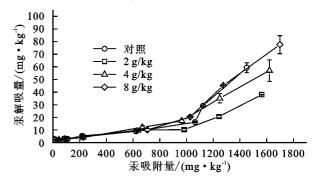


图 5 金红石颗粒处理组汞吸附一解吸关系

采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程对各处理组汞解吸过程进行拟合(表 2),3 个方程的拟合效果均较好,其中 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合效果相当,均优于 Temkin 方程。Langmuir 方程中  $Q_m$  显示,锐钛矿颗粒处理组最大解吸量均低于对照组,金红石颗粒处理组最大解吸量除 2 g/kg 处理组略低于对照外,其他处理组均高于对照组,且  $Q_m$  值随颗粒浓度升高而增加,8 g/kg 处理组  $Q_m$  值最大为 202,02 mg/kg。

表 2 土壤汞解吸等温线拟合的特征值

方程		7.L H77	锐钛矿	颗粒处理/(g	• kg <sup>-1</sup> )	金红石颗粒处理/(g・kg <sup>-1</sup> )		
		对照	2	4	8	2	4	8
Langmuir 方程	$Q_m$	104.06	76.161	96.899	76.628	87.184	138.50	202.02
	$k_1$	0.1908	0.2617	0.2066	0.2582	0.2301	0.1424	0.0990
$1/Q = 1/Q_m k_1 C + 1/Q_m$	$R^2$	0.9983**	0.9985 * *	0.9979**	0.9989**	0.9973 * *	0.9994 * *	0.9993 * *
7 11 1 1 1	$k_2$	16.857	14.719	18.722	16.906	17.049	17.981	18.908
Freundlich 方程	n	1.041	1.185	1.017	1.040	1.019	1.020	1.017
$Q \!=\! k_2 C^{1/n}$	$R^2$	0.9986 * *	0.9900**	0.9996**	0.9992**	0.9983 * *	0.9997**	0.9999**
	а	21.668	17.623	23.367	14.290	23.538	32.926	40.945
Temkin 方程	b	19.416	16.642	21.822	15.491	20.419	25.494	33.365
$Q = a \lg C + b$	$R^2$	0.9028**	0.8980**	0.8846**	0.8671 * *	0.8212**	0.7485*	0.8165 * *

### 3 结论

- (1)在本试验条件下,锐钛矿颗粒对土壤汞吸附解吸的影响较大,增强土壤对汞的吸附,其中 4 g/kg处理组吸附量最大,与对照相比,最大吸附量提高32.65%;同时锐钛矿颗粒还降低汞的解吸率,因此其吸附作用力较强。
- (2)金红石也可提高土壤对汞的吸附量,且吸附量随金红石颗粒浓度的升高而增大,8 g/kg 处理组最大吸附量提高 18.18%,但汞的解吸率也增大,因而金红石颗粒的吸附作用相对较弱。
- (3)添加两种纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的土壤对汞的吸附解吸特征均可用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程拟合,其中 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合的效果优于 Temkin 方程。

#### 参考文献:

- [1] Tzikalos N, Belessi V, Lambropoulou D. Photocatalytic degradation of Reactive Red 195 using anatase/brookite TiO<sub>2</sub> mesoporous nanoparticles; Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetics studies [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013,20(4):2305-2320.
- [2] Liang R, Hu A, Li W, et al. Enhanced degradation of persistent pharmaceuticals found in wastewater treatment effluents using TiO<sub>2</sub> nanobelt photocatalysts[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(10):1-13.
- [3] Macwan D P, Dave P N, Chaturvedi S, A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(11):3669-3686.
- [4] Weir A, Westerhoff P, Fabricius L, et al. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products [J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46 (4):2242-2250.
- [5] Gottschalk F, Sonderer T, Scholz R W, et al. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(24):9216-9222.
- [6] Priester J H, Ge Y, Chang V, et al. Assessing interactions of hydrophilic nanoscale TiO<sub>2</sub> with soil water[J]. Journal of nanoparticle research, 2013, 15(9):1-13.
- [7] Snider G, Ariya P. Kinetic and product studies of the reactions of NO<sub>2</sub>, with HgO in the gas phase in the presence of titania micro-particle surfaces [J]. Water,

- Air, and Soil Pollution, 2012, 223(7): 4397-4406.
- [8] Cho J H, Lee T G, Eom Y. Gas-phase elemental mercury removal in a simulated combustion flue gas using TiO<sub>2</sub> with fluorescent light[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2012, 62(10):1208-1213.
- [9] Yuan Y, Zhao Y, Li H, et al. Electrospun metal oxide—TiO<sub>2</sub> nanofibers for elemental mercury removal from flue gas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227/228(5):427-435.
- [10] López-Muñoz M, Aguado J, Arencibia A, et al. Mercury removal from aqueous solutions of HgCl<sub>2</sub> by heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 104(3):220-228.
- [11] Ghasemi Z, Seif A, Ahmadi T S, et al. Thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of Hg (II) by nano-TiO<sub>2</sub> from aqueous solution [J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23(2):148-156.
- [12] Zhang J Y, Li C X, Wang D Y, et al. The effect of different TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the release and transformation of mercury in sediment[J]. Journal of Soils and Sediments, 2017, 17(2):536-542.
- [13] 张金洋,李楚娴,王定勇,等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 对底泥中汞释放及 活化的影响[J]. 环境科学,2014,35(12):4567-4572.
- [14] 王阿楠,骆永明. 纳米二氧化钛光催化修复二苯砷酸污染土壤的研究①[J]. 土壤,2015,47(1):107-112.
- [15] 王斐,王敏,唐景春,等. Hg 在玲珑金矿区典型农田土壤中的吸附特征研究[J]. 环境科学,2011,32(9):2669-2675.
- [16] 邵春燕. 长三角地区土壤对 Cu 的吸附—解吸特性研究 [D]. 南京:南京工业大学,2005.
- [17] 张金洋,何磊,张成.纳米二氧化钛处理含汞废水技术研究进展[J].内江师范学院学报,2014,29(10):33-40.
- [18] 郑顺安,陈春,李晓华,等. 我国 22 种典型土壤对汞的 吸附容量及影响因子研究[J]. 土壤通报,2013,44(6): 1496-1500.
- [19] 缪鑫,李兆君,龙健,等.不同类型土壤对汞和砷的吸附解吸特征研究[J].核农学报,2012,26(3):552-557.
- [20] 黄美荣,李舒. 重金属离子天然吸附剂的解吸与再生 [J]. 化工环保,2009,29(5):385-393.
- [21] 张玉芬,刘景辉,杨彦明,等.通辽地区 4 种典型土壤对铅、汞、镉和砷的吸附解吸特征[J]. 中国农业大学学报,2015,20(5):111-118.
- [22] Yin Y, Allen H E, Li Y, et al. Adsorption of mercury (II) by soil: Effects of pH, chloride, and organic matter[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25(4): 837-844.