

文章编号:1672-9250(2004)02-0070-08

逐级提取(SEE)技术及其在沉积物和土壤元素形态研究中的应用

宋照亮^{1,2}, 刘丛强¹, 彭 渤³, 杨 成^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 湖南师范大学资源与环境学院, 湖南 长沙 410081)

摘要:概述了元素形态的研究方法,介绍了SEE技术及其在沉积物、土壤元素形态研究中的应用,并就该技术在元素形态研究中的作用、实现标准化的可能性及难度、未来发展趋势等问题进行了探讨,得出了以下三点认识:(1)SEE技术是目前沉积物、土壤元素形态研究的必要手段,但在未来元素形态研究中的作用,在很大程度上取决于技术本身的标准化和新发展以及其它形态分析方法的发展;(2)根据研究目的,系统研究不同样品的采集和预处理方法、试剂种类和浓度以及操作条件等元素形态影响因素,对现有流程进行改进或提出新的更合理的流程,作为SEE技术的标准流程,是必要且可能的,但其任务也是艰巨的;(3)SEE技术可能向两个趋势发展,分别形成微波加热—连续流—逐级提取(MCSE)技术以及微波加热—超声波震荡—动力学—平行提取(MUKPE)技术。

关键词:元素形态;逐级提取;标准化;沉积物;土壤

中图分类号:P595;P599

文献标识码:A

元素活动性、迁移路径、生物有效性及毒性等主要取决于其形态,而不是总量^[1,2]。故形态分析是上述研究及污染防治等的关键。自 Chester 等^[3]和 Tessier 等^[4]的开创性研究以来,元素形态一直是地球和环境科学研究的一大热点。在研究过程中,建立了矿物相分析、数理统计、物理分级和化学物相分析等形态分析方法(表1)。但由于自然体系的复杂性,目前对元素形态进行精确研究是很困难,甚至是不可能的^[1,2,5]。在诸多方法中,化学物相分析中的逐级提取(Sequential extraction,简称SEE)技术具操作简便、适用性强、蕴涵信息丰富等优点^[1,6,7],因而得到了广泛应用。本文重点介绍SEE技术及其应用,并探讨其标准化和发展趋势等问题,为元素分配、迁移、转化研究及污染防治等提供借鉴。

1 SEE 技术概述

逐级提取的基本思想,是用不同溶蚀或交换强度的化学试剂按从弱到强的顺序依次去溶蚀或交换

样品中某一形态的元素,并从每个步骤中分别分离出一个“操作上”定义的地球化学相,再分别测定每个相的元素含量。

SEE技术经历了尝试的酝酿期、Tessier流程提出的形成期、大量其它流程提出的发展期、通用标准流程及其参照物提出的成熟期以及通用标准流程改进和欧洲微量元素形态主题网——“形态21”工程建设的完善期,发展成为元素形态研究的重要手段之一,并广泛应用于土壤、沉积物、固体废物、大气颗粒物中元素分配、迁移、转化研究及生物有效性和毒性评价等领域(表2)。

目前,尽管改进的BCR流程已被采纳为欧洲逐级提取的标准流程,但其它流程如原始BCR流程、Tessier流程以及GSC流程等在环境地球化学和勘探地球化学等领域中仍有广泛应用。上述常用流程的特点概括于表3。由表3可以看出,四个流程的共同特点是都将元素形态分为酸可溶态(其中Tessier流程将其进一步划分成可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态(其中GSC流程将其进一步划分成无定型铁锰氧化物/氢氧化物态和晶质铁锰氧化物态)、可氧化态和残留态。各流程的区别主要在于试剂和操作条件的选取。

收稿日期:2004-01-12;修回日期:2004-06-15

基金项目:中国科学院重要方向项目(KZCX3-SW-140, KZCX2-105)
第一作者简介:宋照亮(1978--),男,博士研究生,从事环境地球化学与环境信息系统研究。

表 1 常用元素形态研究方法一览表

Table 1. The widely-applied methods of element speciation research

角度	方法	假设前提	总体特点	具体方法	具体手段	各方法特点	应用实例
直接	矿物相分析	无	较可靠,但难度和费用较高。多见于矿床地球化学领域中成矿元素的分配、迁移、转化等研究。	理论计算	MINEQL 等热力学和动力学模型	很难应用于复杂体系	Wallmann 等 ^[8]
				矿物分离	单矿物挑选、低温灰化及重液浮选等	最可靠,但分离难度大	Palmet 等 ^[9]
				显微分析	SEM-EDX、EMPA、IMMA、SIMS 等	较适用于粗粒矿物,且分析精度较低,成本较高	Baffi 等 ^[10]
				光谱分析	XPS、XAFS 等		
间接	数理统计	元素指标矿物相	元素指示矿物相程度等问题有待深入探讨。	多元统计分析	相关分析、聚类分析、因子分析等	客观,但有时无明确结果	
	物理分级	不同部分对应于不同矿物相	物理等级划分是关键。常作化学物相分析的补充。	粒度分级 密度分级	筛选或过滤 重液浮选等	粒度、密度等级划分是关键	Ranasinghe 等 ^[11]
	化学物相分析	试剂提取相对应于某矿物相	试剂选取是关键。多见于环境地球化学领域中元素形态、迁移、转化、生物有效性等研究。	单一提取(SIE)技术 逐级提取(SEE)技术	可平行地用不同试剂处理许多试样 用不同强度的试剂依次去溶蚀样品	可平行操作,但需样品均一 需一份样品,蕴涵信息丰富	Ure 等 ^[12,13] 张朝生等 ^[14]

表 2 逐级提取(SEE)技术的发展历程

Table 2. The development of sequential extraction(SEE) technology

年代	阶段	标志性事件
60~70年代	酝酿期	以 Chester 和 Hughes(1967) ^[3] 为代表的一些海洋化学家尝试用一种或几种化学试剂溶蚀海洋沉积物,将其分成可溶态和残留态两部分,进而达到研究微量元素存在形态的目的。
70年代末	形成期	在前人研究的基础上,Tessier et al. (1979) ^[4] 用不同溶蚀能力的化学试剂,对海洋沉积物进行连续溶蚀和分离操作,将其分成若干个“操作”定义的地球化学相,建立了 Tessier 流程。
80年代	发展期	不同学者在对 Tessier 流程 ^[4] 改进的基础上,先后提出了 20 多种逐级提取流程。其中,影响较大的逐级提取流程有 Salomons 流程(1984)、Forstner 流程(1985)、Rauret et al. 流程(1989) ^[15] 等。 为获得通用的标准流程及其参照物,由 BCR ^① 等主办的以“沉积物和土壤中的逐级提取”(1992)、“环境风险性评价中淋滤/提取测试的协理化”(1994)和“敏感生态系统保护中的环境分析化学”(1998)等为主题的欧洲系列研讨会先后召开,并分别出版了研究专刊。Ure et al. (1993) ^[12] 在 Forstner(1985)等流程的基础上,提出了 Ure 流程,后经 Quevauviller et al. (1997,1998) ^[2,5] 修改,成为 BCR 标准流程,并产生了相应的参照物(CRM 601)。Rauret et al. (1999) ^[16] 等对该流程作了改进,形成了改进的 BCR 流程,成为欧洲新标准,并产生了相应的参照物(CRM 701)。同时,Hall et al. (1996,1999) ^[17,18] 在 Chao(1984)和 Kersten et al. (1989)研究的基础上,提出了 GSC ^② 标准流程。
2000年以后	完善期	在《Trends in Analytical Chemistry》(2000年)上总结了90年代元素形态分析结果,系统探讨了元素形态分析在分析化学中的作用 ^[19] 、分析方法可靠性 ^[20] 等一些关键问题,并倡导了欧洲微量元素形态主题网——“形态 21”工程。之后,一些研究者还探讨了土壤样品采集和预处理方法的标准化 ^[21] 和参照物制备 ^[22] 等问题。

注:①BCR 为共同体参考物机构(European Community Bureau of Reference)的简称,是现在欧盟标准测量和测试机构(Standards, Measurements and Testing Programme,缩写为 SM&T)的前身;②GSC 为加拿大地质调查局(The Geological Survey of Canada)的简称。

表3 逐级提取(SEE)常见流程比较

Table 3. A comparison of some widely applied procedures of SEE

步骤	Tessier	原始 BCR 流程	改进的 BCR 流程	GSC 流程
酸提取态	称 1g 样品, 加 8mL 1 mol/L MgCl ₂ (pH 7), 室温, 搅拌 1 h	称 1 g 样品, 加 40 mL 0.11 mol/L HOAc, 室温	称 1 g 样品, 加 40 mL 0.11 mol/L HOAc, 22±5℃	称 1 g 样品, 加 20 mL 1 mol/L NaOAc(HOAc 调至 pH5), 震荡 6 h; 2 800 r/min 下离心 10 min;
	残渣中加 8 mL 1 mol/L NaOAc(HOAc 调至 pH 5), 室温, 5 h	下震荡 16 h, 1 500 g 下离心 20 min	5℃ 下震荡 16 h, 3 000 g 下离心 20 min	用 1 mol/L NaOAc 再淋滤一次
可还原态	无定型铁			残渣中加 20 mL 0.25 mol/L NH ₂ OH · HCl 和 0.05 mol/L HCl 混合液, 水浴(60℃) 2 h, 离心 10 min; 重复淋滤加热 0.5 h
	锰(氢)氧化物态	残渣中加 20 mL 0.04 mol/L NH ₂ OH · HCl 和 25% HOAc 混合液, 96℃ 下适当搅拌 6 h	残渣中加 40 mL 0.1 mol/L NH ₂ OH · HCl (用 HNO ₃ 酸化至 pH=2), 室温下震荡 16 h, 1 500 g 下离心 20 min	残渣中加 40 mL 0.5 mol/L NH ₂ OH · HCl (从含 25 mL 2 mol/L HNO ₃ (pH 1.5) 的 1-1 溶液), 22±5℃ 下震荡 16 h, 3 000 g 下离心 20 min
可氧化态	晶质铁锰氧化物态			残渣中加 30 mL 1 mol/L NH ₂ OH · HCl 和 25% HOAc 混合液, 水浴(90℃) 3 h, 离心 10 min; 25% HOAc 漂洗, 离心; 重复 1 mol/L NH ₂ OH · HCl 淋滤、加热 1.5 h
		残渣中加 3 mL 0.02 mol/L HNO ₃ 和 5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH2), 85℃ 下适当搅拌 2 h; 加 3 mL 30% H ₂ O ₂ , 85℃ 下适当搅拌 3 h; 加 5 mL 3.2 mol/L NH ₄ OAc 和 20% HNO ₃ 混合液, 室温连续搅拌 0.5 h	残渣中加 10 mL H ₂ O ₂ (pH2~3), 保持室温 1 h; 再加 10 mL 加热至 85℃ 1 h; 再加 10 mL H ₂ O ₂ , 加热至 85℃ 1 h; H ₂ O ₂ 加 50 mL 1 mol/L NH ₄ OAc (pH = 2), 室温下震荡 16 h; 1 500 g 下离心 20 min	残渣中加 10 mL H ₂ O ₂ (pH2~3), 保持室温 1 h; 加热至 85±2℃ 1 h; 再加 10 mL H ₂ O ₂ , 加热至 85±2℃ 1 h; 加 50 mL 1 mol/L NH ₄ OAc (pH = 2), 22±5℃ 下震荡 16 h, 3 000 g 下离心 20 min
残留态	残渣中加 2 mL 浓 HClO ₄ 和 10 mL HF, 烘干; 加 1 mL HClO ₄ 和 10 mL HF, 烘至近干; 加 1 mL HClO ₄ , 残渣溶于 12 mol/L HCl, 70℃, 1 h	残渣转移到 Teflon 盘, 加 HF/HNO ₃ /HClO ₄ 混合液, 放在加热平台上消化 ^①	残渣中加 3 mL 蒸馏水、7.5 mL 6 mol/L HCl 和 2.5 mL 14 mol/L HNO ₃ ; 20℃ 下静置 1 整夜, 逆流下煮沸 2 h, 冷却并过滤 ^②	残渣中加 2 mL 16 mol/L HNO ₃ , 加热台上加热至 200℃, 加 2 mL 12 mol/L HCl, 水浴(90℃) 加热 20 min, 分别加 5.3 和 2 mL 浓 HF、HClO ₄ 和 HNO ₃ , 水浴(90℃) 加热 1 h; 蒸发(70℃) 整夜, 加 1 mL 12 mol/L HCl 和 3 mL 16 mol/L HNO ₃
参照标准	无	沉积物 CRM 601	沉积物 CRM 701	无
总体评价	多用于环境地球化学领域			多见于勘探地球化学领域
来源	Tessier et al. (1979) ^[4]	Quevauvillier et al. (1997, 1998) ^[2,5]	Rauret et al. (1999) ^[16]	Hall et al. (1996, 1999) ^[17,18]

注: ①和②不是原始 BCR 和改进的 BCR 流程的一部分, 但在数据解释时十分重要^[23]。

2 SEE 技术的应用

2.1 在水系沉积物元素形态研究中的应用

近年来, SEE 技术在河流^[15,24,25]、海洋^[26,27]、湖泊^[7,28]等沉积物元素形态研究中得到广泛应用。

Rauret 等^[15]应用 Tessier、多重提取和最佳 V/m 等流程, 对比研究了河流沉积物中 Cu、Pb、Cr 和 Ni 的分配。其结果^[15]表明, Cu 在沉积物中主要以有机质和硫化物存在(占 41%~95%), 而 Cr、Ni、Pb 则以铁锰(氢)氧化物和残留态存在(分别占 66%

~ 92%、75% ~ 93% 和 60% ~ 84%)。Lopez-Sanchez 等^[24]运用 Rauret 流程(1989)和原始 BCR 流程的研究表明, 河流沉积物中 Cu 主要以硫化物和有机质态存在(占 36% ~ 74%), Cr、Ni 主要以铁锰(氢)氧化物态存在(分别占 73% ~ 88% 和 75% ~ 80%), Cd、Pb、Zn 则在各相中都有一定程度的富集。这与 Rauret et al.^[15]的研究结果基本一致。最近, Gismera et al.^[25]运用原始 BCR 流程对河流沉积物研究的结果则表明, Cu 和 Zn 主要存在于残留相中(分别占 40% ~ 60% 和 30% ~ 80%), Cd 主要以可交换态、碳酸盐态和铁锰(氢)氧化物态存在(合占 60% ~ 90%), Pb 在铁锰(氢)氧化物态、硫化物和有机质态、残留态中都有一定程度的富集。

Marin 等^[26]运用原始 BCR 流程研究了海洋沉积物中元素的分配, 表明 Sc、Cr、Co、Sn、Cs 等元素主要存在于残留态中(占 54% ~ 99%), Ni 和 Pb 主要存在于铁锰(氢)氧化物态和残留态中(分别合占 70% 和 90%), Cd 主要以可交换和碳酸盐结合态存在(占 77%), Th 和 U 以硫化物、有机态及残留态为主(分别合占 98% 和 80%), Cu 和 Zn 在各相中都有富集。Usero 等^[27]应用 Tessier、Kerstern 和原始 BCR 流程的对比研究表明, 海洋沉积物中 Cu 主要以硫化物和有机态存在(约占 50%), Cr、Fe、Mn 主要以残留态形式存在(占 50% ~ 90%), Pb 和 Zn 在各相中都有富集。

Pardo 等^[28]和 Tokalioglu 等^[7]运用 Tessier 等流程对湖泊沉积物的研究表明, Co、Pb、Ni、Cu、Zn 主要存在于硫化物、有机质以及残留态中(合占 90% 左右), Cr 和 Fe 以残留态为主(均占 50% 以上), P 以碳酸盐态和铁锰氧化物态为主(合占 50% ~ 88%), Mn 在各相中都有富集。

2.2 在土壤元素形态研究中的应用

过去, 土壤元素生物有效性等研究多采用单一提取(SIE)技术^[12, 13]。近年来, 逐级提取(SEE)技术已逐渐成为土壤元素形态分析的重要手段, 广泛应用于土壤元素分配、迁移、转化、生物有效性及毒性等研究^[29~31]。

Orsin 等^[29]运用 Tessier 流程研究了法国东部低 Cu 石灰土中 Cu 的分配。其结果表明, Cu 主要存在于残留态中(占 88% ~ 90%)。Campos 等^[32]利用微波逐级提取(MSEE)流程的研究表明, 西班牙石灰土中 Cu 主要存在于残留态(平均占 77%),

Pb 和 Zn 以残留态为主(分别占 50% 和 63%), 在其它相中也有一定程度的富集。这与 Orsin et al.^[29]的结论基本一致。

Stalikas 等^[30]对湖灌区农业土壤的研究表明, Al、Ba、Fe、Ni、V 主要以残留态为主(占 88% ~ 100%), Co、Cr、Mn、Zn 以残留态和铁锰(氢)氧化物态为主(合占 88% ~ 96%), Cu 以有机态及残留态为主(合占 89% ~ 94%), Pb 存在于碳酸盐态、有机态及残留态中(合占近 100%), Cd 存在于铁锰(氢)氧化物态、有机态及残留态中(合占近 100%), As 存在于碳酸盐态及残留态中(合占近 100%)。他们还通过数据标准化处理, 提出相对富集值(REV)概念, 对各相富集元素能力进行定量评价, 并认为有机质对土壤中金属的保持起重要作用。然而, Emmanuel 等^[31]最近利用 Pb 同位素、SEE 技术及类似于 Stalikas 等^[30]的数据标准化方法对捷克和地中海地区土壤剖面中 Pb 分配的一项研究表明, 土壤中不同相对 Pb 的结合能力从大到小的顺序为: 铁氧化物 > 碳酸盐 > 有机质 > 硅酸盐。

2.3 在其它领域中的应用

近年来, 随着世界资源和环境问题的日益突出, SEE 技术除在传统的沉积物和土壤研究领域继续得到广泛应用外, 在岩(矿)石^[33]、水系悬浮物^[10]和大气颗粒物^[34]研究、固体废弃物处置^[35]、食品及药品质量监测^[36]等领域也日益受到重视。欧洲微量元素形态主题网——“形态 21”工程的倡导就是上述应用趋势的产物。

3 讨论

3.1 SEE 技术标准化过程中存在的争论

SEE 技术标准化的必要性是显而易见的^[12], 但在标准化过程中, 不同学者之间产生了很大分歧。这集中体现在以下两方面:

一方面是 SEE 技术在元素形态等研究中所起的作用。以 Kheboian 等^[37]为代表的一些研究者认为, 由于 SEE 技术假设体系中存在独立相, 可用试剂将其溶蚀/或交换, 定量释放出其中的元素, 而在实际体系中不存在独立相, 故逐级提取产生的元素形态信息可能反映了人为操作的影响。他们还根据模拟实验^[37~39]认为, SEE 技术中存在严重的试剂非选择性、元素再分配等问题, 故其在元素形态研究中的作用是有限的。而以 Tessier 等^[40]为代表的一

些学者认为,尽管实际体系中存在试剂非选择性、元素重吸附和再分配等问题,但可能没有模拟体系那么明显,况且通过适当改进还可减少这些影响,故SEE技术仍能提供有效信息,仍是目前元素形态研究的必要手段。Salomons et al.^[11]甚至认为,随着标准化等问题的解决,SEE技术将在未来元素形态等研究及应用中起着越来越重要的作用。

另一方面是实现SEE技术标准化的可能性及难度。以Ure等^[12]、Quevauviller等^[13]、Marin等^[26]和Rauret等^[16]等为代表的一些学者在对比研究 Tessier 流程(1979)和 Forstner 流程(1985)等现有流程的基础上,提出了原始BCR流程及改进的BCR流程,建议BCR及ISO组织采用该流程作为欧洲乃至国际通用的SEE技术标准,并提供了相应的参照物(如BCR 601和BCR 701等)。在他们看来,只要对其中的某些操作条件等进行适当修改,就可以将BCR流程作为通用的SEE技术标准,故SEE技术标准化是完全可能的,而且只要通过不同实验室对比研究等就可解决。但Whalley等^[12]、Raksasataya等^[38]、Gomez-Ariza等^[39]、Gilmore等^[43]和Mossop等^[41]等根据合成实验、不同流程对比、扫描电镜观察等研究,认为BCR流程与其它流程类似,也存在较严重的元素再分配和非选择性等问题,改进的BCR流程相对于原有流程在精度等方面并没有明显提高。Mester等^[45]认为,形态等信息量随提取步骤的增加而增加,信息的可靠性则相反,故提取流程的级数随目的不同而异。Sutherland等^[23]和Sahuquillo et al.^[46]认为,提取流程的选择还应考虑样品类型和元素含量等差异。

就第一方面的问题而言,本文认为在缺乏其它更精确、更直接、更快速的研究方法的条件下,SEE技术能快速、有效地提供较多的元素形态间接信息,是目前元素形态研究的必要手段。但在应用SEE技术时,也要充分认识到其方法本身存在的试剂非选择性和元素重吸附等问题。SEE技术在未来元素形态研究中的作用,将取决于技术本身的标准化和新发展以及其它形态分析方法的发展。

就第二方面的问题而言,本文认为检验某个或几个提取流程是否可作为SEE技术标准的指标主要有宏观和微观两方面。宏观指标主要有对不同离子(尤其是阴离子)和不同材料形态分析的适用性、

所得结果的可重复性以及与其它提取流程所得结果的可对比性等;而微观指标主要有样品采集与预处理方法的合理性、流程本身和操作条件的合理性、试剂溶蚀的彻底性与选择性、各步骤中元素重吸附与再分配程度等。尽管目前还没有完全符合上述指标的流程(包括目前较公认的原始BCR流程和改进的BCR流程),但根据研究目的,系统研究不同样品的采集和预处理方法、试剂种类和浓度以及操作条件等元素形态影响因素,根据上述指标,对现有流程进行改进或提出新的更合理的流程,作为SEE技术的标准流程,是必要且可能的。但上述SEE技术标准化的任务是艰巨的,需要国际不同研究机构长期共同合作才能完成。

3.2 SEE技术发展的两种新趋势

由于传统的SEE技术具有流程长、耗时多、元素再分配严重等不足,因此,在一定程度上制约了其更广泛的应用。近年来,一些研究者充分利用微波加热、超声波震荡、连续流以及单一提取(SIE)等技术的优势,对传统的SEE技术进行了改进。Perez-Cid等^[17]、Campos等^[32]和Albores等^[18]等对微波加热、超声波震荡等方法与传统方法进行了对比研究,表明新旧方法所得结果基本一致($p=0.95$),但新方法的引进将大大缩短所需时间(从原来的51 h缩短到22 min)。Chomchoei等^[49]等对比研究了连续流逐级提取(CFSE)与传统批式逐级提取(SEE),表明连续流提取在速度、易操作性、提取率、精度等方面都显著优于传统提取流程。Bermond等^[50]和Gismera等^[25]对比研究了动力学提取和传统逐级提取,表明动力学提取比传统提取具有更高的精度。因此,SEE技术将有可能向两个趋势发展,分别形成微波加热-连续流-逐级提取(MCSE)技术以及微波加热-超声波震荡-动力学-平行提取(MUKPE)技术。

4 总结

根据上述分析,本文得出了以下几点认识:

(1)在目前缺乏其它更精确、更直接、更简便的研究方法的条件下,SEE技术能快速、有效地提供较多的元素形态间接信息,是目前沉积物、土壤元素形态研究的必要手段。但该技术在未来元素形态研究中的作用,在很大程度上取决于技术本身的标准化和新发展以及其它形态分析方法的发展。

(2)根据研究目的,系统研究不同样品的采集和预处理方法、试剂种类和浓度以及操作条件等元素形态影响因素,对现有流程进行改进或提出新的更合理的流程,作为 SEE 技术的标准流程,是必要且可能的,但其任务也是艰巨的,需要国际不同组织长

期共同合作才能完成。

(3)SEE 技术可能向两个趋势发展,分别形成微波加热-连续流-逐级提取(MCSE)和微波加热-超声波震荡-动力学-平行提取(MUKPE)技术。

参 考 文 献

- [1] Quevauviller P, Ure A, Muntau H, *et al.* Improvement of analytical measurements within the BCR— programme: single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis[J]. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, 51: 129~ 134.
- [2] Quevauviller P. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization [J]. *Trends Anal. Chem.*, 1998, 17(5): 289~ 298.
- [3] Chester R, Hughes M J. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments [J]. *Chem. Geol.*, 1967, 2: 249~ 262.
- [4] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal. Chem.*, 1979, 51: 844~ 851.
- [5] Quevauviller P, Rauret G, Lopez-Sanchez J F, *et al.* Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-stage sequential extraction procedure [J]. *Sci. Total Environ.*, 1997, 205: 223~ 234.
- [6] Quevauviller P, van der Sloot H A, Ure A. Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment [J]. *Sci. Total Environ.*, 1996, 178: 133~ 139.
- [7] Tokalioglu S, Kartal S, Elci L. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four— stage sequential extraction procedure [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 413: 33~ 40.
- [8] Wallmann K, Kersten M, Gruber J, *et al.* Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction[J]. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, 51: 187~ 120.
- [9] Palmer C A, Lyons P C, *et al.* Selected elements in major minerals from bituminous coal as determined by INAA: implications for removing environmentally sensitive elements from coal [J]. *Int. J. Coal Geol.*, 1996, 32: 151~ 166.
- [10] Baffi F, Ianni C, Ravera M, *et al.* Evaluation of the acetate buffer attack of a sequential extraction scheme for marine particulate metal speciation studies by scanning electron microscopy with energy dispersive X— ray analysis[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 360: 27~ 34.
- [11] Ranasinghe P N, Chandrajith R L R, Dissanayake C B, *et al.* Importance of grain size factor in distribution of trace elements in stream sediments of tropical high grade terrains— a case study from Sri Lanka [J]. *Chemie der Erde Geochem.*, 2002, 62: 243~ 253.
- [12] Ure M, Quevauviller P, Muntau H, *et al.* Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities[J]. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, 51: 135~ 151.
- [13] Ure M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications [J]. *Sci. Total Environ.*, 1996, 178: 3~ 10.
- [14] 张朝生,王立军,章申.长江中下游河流沉积物和悬浮物中金属元素的形态特征[J]. *中国环境科学*, 1995, 15 (5): 342~ 347.
- [15] Rauret G, Rubio R, Lopez-Sanchez J F. Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments [J]. *Trends Anal. Chem.*, 1989, 36: 69~ 83.
- [16] Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, *et al.* Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *J. Environ. Monit.*, 1999, 1: 57~ 61.
- [17] Hall G E M, Vaive J E, Beer R, *et al.* Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction [J]. *J. Geochem. Explor.*, 1996, 56: 59~ 78.

- [18] Hall G E M, Pelchat P. Comparability of results obtained by the use of different selective extraction schemes for the determination of element forms in soils[J]. *Water, Air and Soil Pollut.*, 1999, 112: 41~ 53.
- [19] Kot A, NamiesnEik J. The role of speciation in analytical chemistry [J]. *Trends Anal. Chem.*, 2000, 19 (2- 3): 69 ~ 79.
- [20] Adams F, Slaets S. Improving the reliability of speciation analysis of organometallic compounds [J]. *Trends Anal. Chem.*, 2000, 19 (2- 3): 80~ 85.
- [21] Wagner G, Desauls A, Muntau H, *et al.* Harmonisation and quality assurance in pre-analytical steps of soil contamination studies-conclusions and recommendations of the CEEM Soil project [J]. *Sci. Total Environ.*, 2001, 264: 103~ 117.
- [22] Quevauviller P. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace - element extractable contents [J]. *Trends Anal. Chem.*, 2002, 21 (11): 774~ 785.
- [23] Sutherland R A, Tack F M G. Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure [J]. *Adv. Environ. Res.*, 2003, 8: 37~ 50.
- [24] Lopez-Sanchez J F, Rubio R, Rauret G. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments[J]. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, 51: 113~ 121.
- [25] Gismera M J, Lacal J, Silva P D, *et al.* Study of metal fractionation in river sediments. : a comparison between kinetic and sequential extraction procedures [J]. *Environ. Pollut.*, 2004, 127: 175~ 182.
- [26] Marin B, Valladon M, Polve M, *et al.* Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 342: 91~ 112.
- [27] Usero J, Gamero M, Morillo J, *et al.* Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments[J]. *Environ. Int.*, 1998, 24 (4): 487~ 496.
- [28] Pardo P, Lopez-Sanchez J F, Rauret G. Characterisation, validation and comparison of three methods for the extraction of phosphate from sediments [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 376: 183~ 195.
- [29] Orsini L, Bermond A. Application of a sequential extraction procedure to calcareous soil samples: preliminary studies [J]. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, 51: 97~ 108.
- [30] Stalikas C D, Pilidis G A, Tzouwara - Karayanni S M. Use of a sequential extraction scheme with data normalization to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water [J]. *Sci. Total Environ.*, 1999, 236: 7~ 18.
- [31] Emmanuel S, Erel Y. Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 66 (14): 2 517~ 2 527.
- [32] Campos E, Barahona E, Lachica M, *et al.* A study of the analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn and Cu in calcareous soils[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 369: 235~ 243.
- [33] 吴朝东, 储著银. 黑色页岩微量元素形态分析及地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2001, 20(1): 14~ 20.
- [34] Petit M D, Rucandio M I. Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 401: 283~ 291.
- [35] Van der sloot H A, Comans R N J, Hjelm O. Similarities in the leaching behavior of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils[J]. *Sci. Total Environ.*, 1996, 178: 111~ 126.
- [36] Cornelis R, Ebdon L, Pitts L, *et al.* The EU network on trace element speciation in full swing [J]. *Trends Anal. Chem.*, 2000, 19 (2~ 3): 210~ 214.
- [37] Kheboian C, Bauer F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments[J]. *Anal. Chem.*, 1987, 59: 1 417~ 1 423.
- [38] Raksasataya M, Langdon A G, Kim N D. Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 332: 1~ 14.
- [39] Gomez-Ariza J L, Giraldez I, Sanchez-rodas D, *et al.* Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases [J]. *Talanta*, 2000, 52: 545~ 554.

- [40] Tessier A, Campbell P G C. Comment on "Pitfalls of sequential extractions" by F. M. M. MOREL[J]. *Water Res.*, 1991, 25 (1): 115~ 117.
- [41] Salomons W. Adoption of common schemes for single and sequential extractions of trace metal in soils and sediments [J]. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, 51: 3~ 4.
- [42] Whalley C, Grant A. Assessment of the phase selectivity of the European community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1994, 29: 287~ 295.
- [43] Gilmore E A, Evans G J, Ho M D. Radiochemical assessment of the readsorption and redistribution of lead in the SM&T sequential extraction procedure [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 439: 139~ 151.
- [44] Mossop K F, Davidson M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2003, 478: 111~ 118.
- [45] Mester Z, Cremisini C, Ghiara E, *et al.* Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 359: 133~ 142.
- [46] Sahuquillo A, Rigol A, Rauret G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments [J]. *Trends Anal. Chem.*, 2003, 22 (3): 12~ 159.
- [47] Perez-Cid B, Lavilla I, Bendicho C. Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 360: 35~ 41.
- [48] Albores A F, Cid B P, Gomez E F, *et al.* Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge [J]. *Analyst*, 2000, 125: 1 353~ 1 357.
- [49] Chomchoei R, Shiowatana J, Pongsakul P. Continuous-flow system for reduction of metal readsorption during sequential extraction of soil[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 472: 147~ 159.
- [50] Bermond A, Yousfi I, Ghestem J P. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils [J]. *Analyst*, 1998, 123: 785~ 789.

SEQUENTIAL EXTRACTION (SEE) TECHNOLOGY AND ITS APPLICATIONS TO SEDIMENT AND SOIL ELEMENT SPECIATION STUDIES

SONG Zhao-liang^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, Peng Bo³, YANG Cheng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Faculty of Natural Resource and Environmental Sciences, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract

This article summarizes the current common research methods of element speciation, and introduces the development of sequential extraction (SEE) technology and its applications to sediment and soil element speciation studies. Focus of this review is placed on some important issues, such as the role of SEE technology in element speciation studies, probabilities and potential difficulties in standardization of the SEE technology and its future developing trends. Three conclusive points have been obtained: firstly, SEE technology is an essential tool in the current sediment and soil element speciation studies, but its future role in element speciation studies will depend not only on its own standardization and new development, but also on the development of other technologies; secondly, it will be necessary and possible but a little difficult to develop an improved procedure(s) as the standard of SEE technology by systematically studying the controlling factors of element speciation analysis, such as sampling and pretreatment methods of different sample types, concentrations of reagents, and operational conditions, according to different objectives of study; finally, it seems that SEE technology will develop in two new directions, that is, microwave heating-continuous flow-sequential extraction (MCSE) technology and microwave heating-ultrasonic vibrating-kinetic-parallel extraction (MUKPE) technology.

Key words: element speciation; sequential extraction; standardization; sediment; soil