

废弃线路板中重金属形态分布特征

赵国华¹, 罗兴章¹, 黄卓辉¹, 冯景伟¹, 郑正^{1*}, 高顺枝¹, 聂耳¹, 倪利晓²

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2. 河海大学环境科学与工程学院, 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098)

摘要:通过 BCR3 态连续提取方法和 Tessier 5 步连续提取方法, 对某废弃线路板中重金属的赋存形态进行研究. 结果表明, BCR 连续提取法对废弃线路板中重金属的提取率比 Tessier 连续提取方法高. 废弃线路板中 Cu、Pb、Zn 和 Ni 各形态分布差别很大. BCR 和 Tessier 连续提取方法结果均表明废弃线路板中 Ni 主要是以残渣态存在, 对环境的污染风险小; 而 Pb 和 Zn 主要以酸可提取态或者碳酸盐态和可交换态存在, 在南方酸雨环境中容易溶出; BCR 和 Tessier 连续提取方法对 Cu 的活性评价不一致, 但是由于废弃线路板中 Cu 总量高, 对环境的影响不可忽视.

关键词:废弃线路板; 重金属; 化学形态; BCR 法; Tessier 法

中图分类号: X13; X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2798-06

Speciation Distribution Characters of Heavy Metals in Waste Printed Circuit Boards

ZHAO Guo-hua¹, LUO Xing-zhang¹, HUANG Zhuo-hui¹, FENG Jing-wei¹, ZHENG Zheng¹, GAO Shun-zhi¹, NIE Er¹, NI Li-xiao²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The environmental availability of heavy metals from the waste printed circuit boards (PCBs) were studied through BCR's three-stage extraction procedures from EU and Tessier's five sequential extraction procedures. The results show that the heavy metal extraction rates with BCR's procedures are higher than that with Tessier's from waste PCBs. There are significant differences in fraction distributions of heavy metals in PCBs. The speciation of Ni in the PCBs exists mainly in residual forms and has little effect on the environment. The percentage of acidic extractable forms with BCR's method and the total amount of exchangeable and carbonate which bound for Tessier's procedure of Pb and Zn are high, in the South China, the two metals are more easily released by acid rain. Acidic extractable forms of Cu is the main speciation in PCBs with BCR's extraction procedures, while the percentage of Fe-Mn oxides-bound of Cu is the highest with Tessier's procedures, though the result is not agree consistent, due to the high content of Cu in PCBs, the harm of Cu from PCBs could not be neglected.

Key words: printed circuit boards (PCBs); heavy metal; chemical speciation; BCR's extraction procedures; Tessier's sequential extraction procedures

随着信息技术的发展, 电子产品的种类和数量猛增, 更新换代速度加快, 于是产生了大量的电子废弃物, 作为电子产品主要构成部分的印刷线路板量与日俱增. 全球约 17% 的线路板在中国生产, 我国已成为继日本之后的全球第二大线路板生产国^[1]. 废印刷线路板中所含金属质量分数达到 28%^[2], 包括铜、铝、铁、锡、镍、锌等, 这些重金属元素会随着雨水或者地下水的冲刷对环境造成危害. 当前一般使用金属总量评价固体废弃物质的环境影响, 这是不合理的. 因为重金属在环境中的释放速度和环境活性取决于重金属在固体物质中的赋存形态. 因此, 重金属的化学形态分析对于研究废弃线路板重金属的环境地球化学行为有着非常重要的作用.

目前常用的重金属形态分析方法主要是用反应

性不断增强的提取剂逐步提取固体物质中不同活性重金属元素, 即连续提取分析法 (sequential extraction procedure). 运用连续提取法研究废弃线路板中重金属存在的形态, 可以了解废弃线路板中重金属的转化和迁移, 间接地评价废弃线路板中重金属的环境效应. 重金属形态的连续提取方法在重金属污染土壤^[3~6]、垃圾焚烧底灰^[7~11]、工业废渣^[12~14]、猪粪^[15]、河流底泥或者沉积物^[16~24]、大气颗粒物^[29]等上已被广泛使用, 而利用连续提取方法研究废弃线路板重金属形态分布特征的报道较少. 本研究通过

收稿日期: 2008-10-08; 修订日期: 2008-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40803025); 上海同济高廷耀环境科技发展基金会项目; 江苏省自然科学基金项目 (BK2006169)

作者简介: 赵国华 (1980 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向是固体废弃物的处理和资源化利用, E-mail: njughzhao@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: zzheng@nju.edu.cn

使用 Tessier 和 BCR 这 2 种连续提取方法,分析废弃线路板中重金属的形态分布,并比较这 2 种方法评价废弃线路板重金属的存在形态的适宜性,以期为废弃线路板的资源化和无害化提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 废弃线路板样品制备及理化性质分析

实验样品为印刷线路板拆除电子元件后基板的粉末,选择粒径小于 2 mm(样品 1)和粒径小于 5 mm(样品 2)的废弃线路板粉末作为研究对象.废弃线路板的组成由 X 射线荧光光谱仪 (ARL-9800)分析,结果以氧化物的形式表示,其主要组成见表 1.

表 1 废弃线路板的化学组成 / %
Table 1 Chemical composition of waste PCBs/ %

样品	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Br	P ₂ O ₅	CuO	PbO	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃	ZnO	NiO	MnO	Fe ₂ O ₃	NaO	SnO ₂	Cl
1(粒径 < 2 mm)	44.2	14.2	7.32	5.54	0.04	1.94	0.12	0.27	9.38	0.17	0.015	0.008	0.012	0.70	0.12	0.24	9.15
2(粒径 < 5 mm)	43.4	15.1	8.26	8.11	0.05	1.86	0.10	0.31	7.45	0.13	0.014	0.007	0.013	0.65	0.15	0.18	7.6

表 2 Tessier 连续提取条件

Table 2 Experiment conditions for sequentially extraction procedure of Tessier

化学形态	提取条件
交换态	加入 16 mL 氯化镁(1 mol•L ⁻¹),室温下振荡 1 h
碳酸盐结合态	加入 16 mL 醋酸钠(1 mol•L ⁻¹ ,用醋酸调节 pH= 5.0)溶液,室温下振荡 1 h
Fe-Mn 氧化物结合态	加入 16 mL 盐酸羟胺-醋酸溶液(盐酸羟胺 0.04 mol•L ⁻¹ ,醋酸浓度 25%),搅拌加热至(96 ± 3)℃,保持 5 h
有机结合态	加入 3 mL 0.02 mol/L 硝酸和 5 mL 30%过氧化氢,然后用硝酸调节 pH 至 2,将混合物加热至(85 ± 2)℃,保温 2 h,并在加热中间振荡几次.再加入 5 mL 过氧化氢,调 pH 至 2,再将混合物放在(85 ± 2)℃加热 3h,并间断振荡.冷却后,加入 5 mL 醋酸铵-硝酸(醋酸铵浓度 3.2 mol•L ⁻¹ ,硝酸浓度 20%),稀释到 20 mL,振荡 30 min
残渣态	利用硝酸-高氯酸-氢氟酸消解法消解分析

表 3 BCR 连续提取条件

Table 3 Experiment conditions for sequentially extraction procedure of BCR

化学形态	提取条件
可交换态及碳酸盐结合态(酸提取态)	样品置于 50 mL 的聚氯乙烯管中,加入 32 mL 的醋酸(0.1 mol•L ⁻¹),振荡 16 h
Fe-Mn 氧化物结合态(可还原态)	加入 32 mL 盐酸羟胺(0.1 mol•L ⁻¹ ,用硝酸调节 pH= 2),振荡 16 h
有机物及硫化物结合态(可氧化态)	加入 8 mL 过氧化氢(8.8 mol,用硝酸调节 pH= 2),25℃水浴中 1 h,(间隔 15 min 振荡),再置于温浴 1 h(85℃),重复以上操作,加入 40 mL 醋酸铵(1 mol•L ⁻¹ ,用硝酸调节 pH= 2),振荡 16 h
残渣态	利用硝酸-高氯酸-氢氟酸消解法消解分析

分别准确称取供试废弃线路板粉末 0.80 g ± 0.01 g,参照 Tessier 法(表 2)和 BCR 法(表 3)连续提取法分步进行提取.提取液均以 4 000 r•min⁻¹ 离心 15 min 后过 0.45 μm 滤膜,加 1 滴浓 HNO₃,4℃下保存待测.每一步形态提取过程完成后用 10 mL 去离子水洗涤残余物并以 4 000 r•min⁻¹ 离心 15 min 后过滤,弃去滤液连续洗涤 2 次,然后将洗涤后的残余物用于进一步的形态分析.试验所用试剂均为优级纯,试验的每个样品设置 3 个平行样,结果以平均值

1.2 废弃线路板中重金属的形态提取方法

废弃线路板中重金属形态的提取基本参照 Tessier 5 步连续提取方法^[19]和欧盟标准物质局 BCR 3 态连续提取法^[23].Tessier 方法将各元素重金属依活性大小分为可交换态(exchangeable)、碳酸盐结合态(carbonate-bound)、Fe-Mn 氧化物结合态(oxides-bound)、有机物结合态、残渣态(residual),详细提取方法的条件见表 2.BCR3 态提取的重金属元素形态包括酸可提取态(可交换态及碳酸盐结合态)、可还原态(Fe-Mn 氧化物结合态)、可氧化态(有机物及硫化物结合态)以及残渣态.详细提取方法的条件见表 3.

表示.所有实验器皿均在洗净后置于 20%的硝酸中浸泡 24 h 以上,并用蒸馏水清洗 3 遍,再用去离子水清洗 3 遍,然后在通风橱内晾干备用.采用原子吸收(AAS)测定上清液中的 Cu、Pb、Zn 和 Ni 等元素.

1.3 测试方法及数据分析

提取液中 Pb、Cu、Zn 和 Ni 的浓度用原子吸收分光光度法(SOLAAR M6, Thermo)测定.

2 种连续提取方法对废弃线路板中重金属的提取率(*R*%)和形态分布(*D*%)分别根据以下公式计

算^[24].

$$R = \text{SUM}/T_c \quad D = c_{\text{Fi}}/\text{SUM}$$

式中,SUM 指重金属不同形态含量(质量分数)的加和值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); c_{Fi} 为重金属某一形态含量(质量分数)($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), T_c 是每种金属在废弃线路板中的总量.

2 结果与讨论

2.1 2 种连续提取方法的提取效率

废弃线路板中重金属的总量及 2 种分析方法对重金属 Cu、Pb、Zn 和 Ni 的提取率见表 4.可以看出,Tessier 方法能够有效地提取废弃线路板样品 1 中重金属 Pb、Ni、Cu 和 Zn 的不同形态,重金属的各形态含量之和与其所含总量非常接近,而对废弃线路板样品 2 中 Zn 和 Ni 的提取率比较低,对 Zn 的提取率只有 68.9%.BCR 提取方法能够将废弃线路板样品

1 中 Pb、Zn、Ni 和 Cu 的各种形态有效地提取出来,Cu 和 Ni 的各形态含量之和与这 2 种重金属消解的总量比较接近,而 Pb 和 Zn 的连续提取的各形态总和比这 2 种重金属消解的总量大;对样品 2 中 Pb、Zn 和 Cu 的各种形态能够被有效地提取出来,而且这 3 种重金属的各形态总和比重金属的消解总量大,重金属的 Ni 的提取率比较低,只有 82.7%.废弃线路板中重金属的各形态的提取率 > 100%,Davidson 等^[24]认为出现这种结果的原因主要是由于目前没有合适的与废弃线路板相似的标准物质验证消解和提取的效率,因此还不能准确地判定这种不确定性的来源.从提取各形态的加和值来看,废弃线路板中 Cu、Pb 和 Zn 这 3 种重金属使用 BCR 方法分析的结果更大,这可能是 2 种分析方法中所用的部分试剂的氧化性,以及提取过程中的温度、时间和液固比等条件不相同,因而出现不同的结果.

表 4 2 种分析方法对重金属的提取效率

Table 4 Extraction efficiencies of heavy metals with two analysis methods						
重金属	样品	废弃线路板的重金属含量 /mg·kg ⁻¹	Tessier 连续提取方法		BCR 连续提取方法	
			各形态加和值/mg·kg ⁻¹	R/%	各形态加和值/mg·kg ⁻¹	R/%
Cu	1	15 497.56	155 421.88	99.5	155 411.42	99.4
	2	145 858.49	145 266.5	99.6	155 109.87	100.2
Pb	1	15 113.98	15 129.52	101.3	15 200.23	107.8
	2	928.32	15 009.84	108.8	15 030.93	111.5
Zn	1	131.29	126.00	96.0	141.11	107.6
	2	122.54	84.47	68.9	132.75	108.3
Ni	1	62.86	59.60	94.8	56.86	90.5
	2	58.05	50.18	86.4	47.99	82.7

2.2 BCR 和 Tessier 方法对 Pb、Cu、Zn 和 Ni 形态的分析

重金属的生物毒性不仅与其总量有关,更大程度上由其形态分布来决定,不同的形态产生不同的环境效应,直接影响重金属的毒性、迁移及循环^[25].因此,研究重金属的形态分布可提供更为详细的重金属元素迁移性和生物可利用性的信息.Tessier 提取方法的 5 种形态组成对人类产生直接或潜在危害性依次减弱.水溶态和可交换态的金属在中性条件可释放进入水体,最容易对环境造成影响,对水体及生物可能具有直接的危害.碳酸盐结合态对周围介质的酸碱度敏感,在酸性条件下容易释放.水溶及可交换态和碳酸盐结合态的重金属在环境中较容易溶出^[21, 22].铁锰氧化物结合态是金属元素与 Fe-Mn 氧化物吸附结合或本身就成为氢氧化物沉淀的部分,铁锰氧化物和氢氧化物具有较大的比表面积,对金属有很大的离子交换和吸附容量,主要控制金属元素的化学行为和分布.有机物结合态是以重金属离

子为中心离子,有机质活性基团为配位体相结合生成难溶于水的物质,在强氧化条件下可以分解.残渣态在环境中是最稳定的一种形态,对环境比较安全.但是当它遇到强酸、强碱或螯合剂时,部分残渣态重金属会被活化^[20].根据 BCR3 态连续提取法,酸溶/交换态(水溶态、可交换态与碳酸盐结合态)主要是指可交换吸附的离子和碳酸结合的形态,在酸性条件下易释放.可还原态主要是与无定形的铁锰氧化物和水氧化物结合的形态,在还原条件下较易释放.可氧化态主要是与有机质和硫化物结合的形态,残渣中元素形态主要与硅酸盐矿物、结晶铁镁氧化物等结合^[30].

2.2.1 Cu 的形态分布特征

利用 BCR 和 Tessier 连续提取方法提取的废弃线路板中 Cu 的各形态分布见图 1.可以看出 BCR 法提取的废弃线路板样品 1 和 2 中 Cu 的酸提取态分别达到 9 704.1 和 8 658.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占废弃线路板中 Cu 总量的 63.0%和 57.0%,是 Cu 的主要存在形态;

其次是残渣态、可还原态和可氧化态.我国南方地区酸雨频繁,酸可提取态重金属将很容易释放到环境中,对生态环境危害极大.Tessier 法提取样品 1 和 2 中 Cu 的交换态和碳酸盐态含量之和分别为 900.0 和 749.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,远低于 BCR 提取方法 Cu 的酸可提取态,仅占废弃线路板 Cu 总量的 6%,样品 1 和 2 中 Cu 的 Fe-Mn 氧化态含量分别为 9 318.3 和 8 423 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是 Cu 在废弃线路板中的主要存在形态.虽然这 2 种提取方法评价废弃线路板中 Cu 的结果不一致,由于废弃线路板中 Cu 的总量比较高,潜在的溶出量也会很大,因此 Cu 对环境的危害很大.样品 1 中 Cu 的各形态分布含量大于样品 2,主要是因为粒径越小,比表面积越大,更易吸附金属离子.

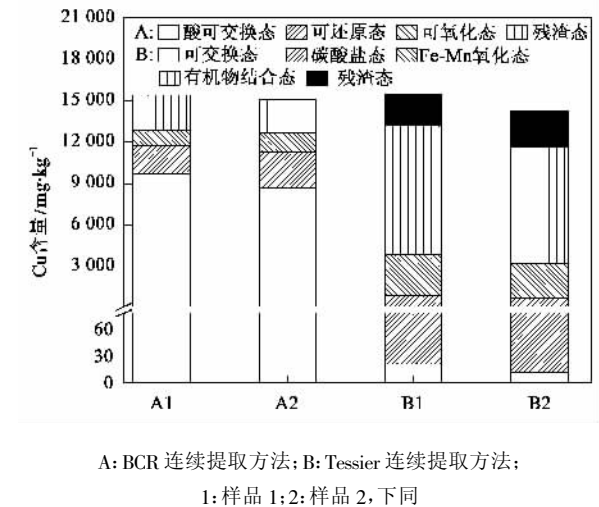


图 1 2 种提取方法的 Cu 形态分配

2.2.2 Pb 的形态分布特征

废弃线路板 Pb 的形态分布特征见图 2. BCR 法提取的废弃线路板样品 1 和 2 中 Pb 的酸提取态分别达到 1 041.0 和 805.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别占 Pb 总量的 86.8% 和 78.1%, Tessier 法提取样品 1 和 2 中 Pb 的交换态和碳酸盐态的和分别为 898.8 和 826.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别占废弃线路板中 Pb 总量的 80.0% 和 81.7%, 是 Pb 在废弃线路板中的主要结合态. 这 2 种提取方法均表明废弃线路板中 Pb 具有很高的环境活性, 这也与受到废弃线路板污染的地方的 Pb 污染比较严重相一致^[26~28]. 在这些研究报道中发现广东省贵屿镇儿童的血液中铅含量达到 21.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 处于高铅负荷状态.

2.2.3 Zn 的形态分布特征

废弃线路板 Zn 的形态分布特征见图 3. BCR 法提取的废弃线路板样品 1 和 2 中 Zn 的酸提取态为

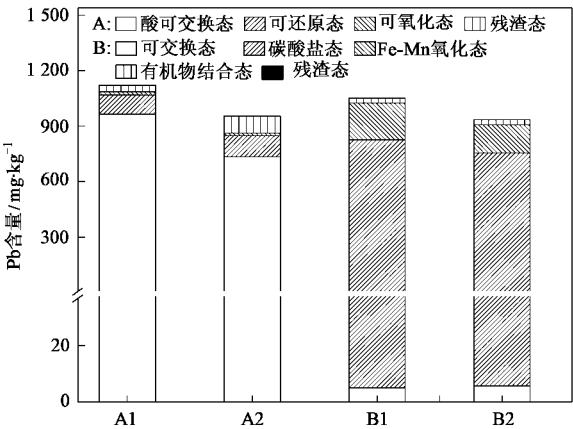


图 2 2 种提取方法的 Pb 形态分配

Fig.2 Speciation distribution of Pb with different extraction methods

83.2 和 3.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别占 Zn 总量的 58.9% 和 47.7%, 是 Zn 在废弃线路板中的主要存在形态, 其余 3 个形态的比例比较低. Tessier 法提取的样品 1 和 2 中 Zn 的前 2 种形态含量之和分别为 71.5 和 57.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是 Zn 的主要存在形态, 其次为有机物结合态. 这 2 种提取方法均认为废弃线路板中 Zn 在环境中稳定性差, 在自然环境中容易浸出, 污染环境.

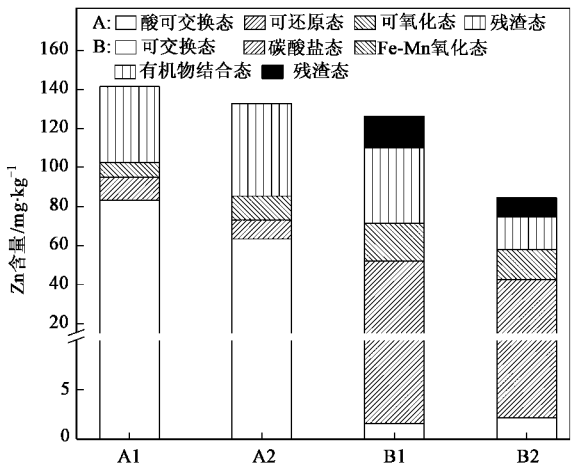


图 3 2 种提取方法的 Zn 形态分配

Fig.3 Speciation distribution of Zn with different extraction methods

2.2.4 Ni 的形态分布特征

废弃线路板 Ni 的形态分布特征见图 4. BCR 法提取的废弃线路板样品 1 和 2 中的 Ni 的残渣态分别为 31.4 和 8.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占废弃线路板 Ni 总量的 55.1% 和 60.2%, 是 Ni 在废弃线路板中的主要存在形态. Tessier 法提取的样品 1 和 2 中 Ni 的前 2 种形态含量之和与残渣态含量比较接近, 平均在 30% 左右. 这 2 种提取方法结果均认为废弃线路板 Ni 对

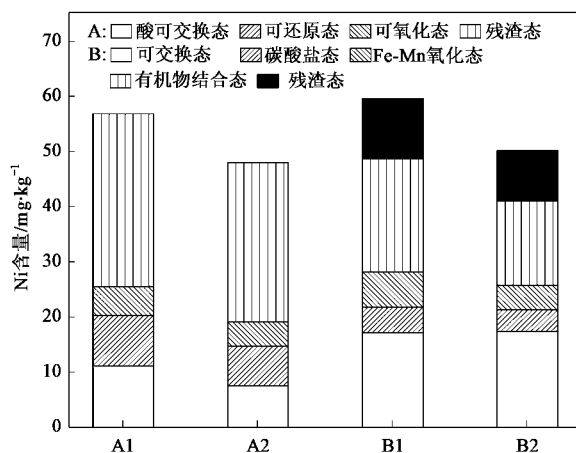


图4 2种提取方法的Ni形态分配

Fig.4 Speciation distribution of Ni with different extraction methods

环境的潜在风险比较小。

3 结论

(1)BCR 连续提取方法和 Tessier 连续提取方法对废弃线路板中重金属 Cu 和 Pb 的提取率比较高, 达到 99.4% ~ 111.5%, 样品 2 中 Zn 和 Ni 的提取率较低, 分别为 68.7% 和 82.7%。

(2)废弃线路板粉末的粒径大小对这 4 种重金属的形态分布影响比较大, 但是这 4 种重金属的各形态在不同粒径的废弃线路板粉末中的相对含量和绝对含量都有相似分布规律。

(3)不同元素在废弃线路板样品 1 和样品 2 中的化学形态分布差异较大, 这 2 种不同的连续提取方法对金属形态分布也有影响。BCR 和 Tessier 连续提取方法均认为废弃线路板中 Ni 以残渣态为主要存在形态, 对环境影响比较小; Pb 和 Zn 的活性比较大, 在自然环境中比较容易浸出; 对 Cu 的形态分布结果不一致, BCR 连续提取方法的结果 Cu 主要以酸可提取态为主, 对环境的影响大, 而 Tessier 提取方法的结果认为 Cu 是以 Fe-Mn 氧化态为主要存在形态, 对环境影响比较小, 但是由于废弃线路板中 Cu 的含量大, 对环境的累积影响不可忽视。

参考文献:

[1] LaDou J. Printed circuit board industry [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2006, 209: 211-219.

[2] Veit H M, Diehl T R, Salami A P, et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap [J]. Waste Management, 2005, 25: 67-74.

[3] Davis A, Ruby M V, Bergstorm P D. The bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana mining district [J].

Environmental Science and Technology, 1992, 23(3): 461-468.

[4] 雷鸣, 廖柏寒, 曾清如, 等. 湘南某矿区菜园土中典型重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2007, 26(6): 779-782.

[5] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰, 等. 矿区污染土壤 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的形态分布及其生物活性的研究[J]. 生态环境, 2007, 16(3): 807-811.

[6] 王美青, 章明奎. 杭州市城郊土壤重金属含量和形态的研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 603-608.

[7] 余晶, 王琪, 李航, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的分布规律及浸出特性[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(4): 1-3.

[8] 何晶晶, 章骅, 王正达, 等. 生活垃圾焚烧飞灰的污染特性[J]. 同济大学学报, 2003, 31(8): 972-976.

[9] 薛军, 王伟, 汪群慧. 传统酸浸和微波酸浸处理飞灰重金属的效果及重金属的形态变化特征[J]. 环境科学, 2008, 29(2): 535-539.

[10] Huang S J, Chang C Y, Mui D T, et al. Sequential extraction for evaluating the leaching behavior of selected elements in municipal solid waste incineration fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149: 180-188.

[11] 万晓, 王伟, 叶墩曼, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的分布与性质[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 172-175.

[12] 郭朝晖, 程义, 柴立元, 等. 有色冶炼废渣的矿物学特征与环境活性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 38(6): 1100-1105.

[13] 张清敏, 胡国臣, 王忠, 等. 粉煤灰中重金属 Pb、Cd 的有效态研究[J]. 农业环境保护, 2000, 19(6): 350-351.

[14] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 炼锌固体废渣中重金属的存在状态及环境影响[J]. 地球化学, 2003, 32(2): 139-145.

[15] 郑国砥, 陈同斌, 高定, 等. 好氧高温堆肥处理对猪粪中重金属形态的影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 6-9.

[16] 杨元根, 刘丛强, 张国平, 等. 铅锌矿山开发导致的重金属在环境介质中的积累[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(4): 305-209.

[17] 朱萍, 李晓晨, 马海涛, 等. 污泥中重金属形态分布与可浸出性的相关性研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2007, 35(2): 121-124.

[18] Martin R, Sanchez D M, Gutierrez A M. Sequential extraction of U, Th, Ce, La and some heavy metals in sediments from Ortigas river, Spain [J]. Talanta, 1998, 46: 1115-1121.

[19] 冯素萍, 梁亮, 朱英, 等. 河流底泥沉积物的形态分析(II)——Tessier 形态分类法[J]. 山东大学学报(理学版), 2004, 39(6): 101-104.

[20] 张鑫, 周涛发, 袁峰, 等. 铜陵矿区水系沉积物中重金属存在形态特征研究[J]. 地球科学进展, 2001, 19(增刊): 461-466.

[21] 千娜, 金章东, 姚拓. 太湖梅梁湾沉积物中重金属的赋存相态及对污染历史的示踪[J]. 湖泊科学, 2007, 19(4): 397-406.

[22] 冯素萍, 高连存, 叶新强. 河流底泥沉积物分子形态综合分析[J]. 环境科学研究, 2003, 16(3): 27-30.

[23] Quevauviller P, Rauret G, López-Sánchez J F, et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure [J]. Science of the Total Environment, 1997, 205: 223-234.

[24] Davidson C M, Duncan A L, Littlejohn D, *et al.* A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, **363**: 45-55.

[25] 钱进,王子健,单孝全,等. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J]. *环境科学*, 1995, **16**(6): 73-75.

[26] 韩岱,霍霞,郑良楷,等. 电子废物拆解区儿童的血铅和智力情况调查[J]. *汕头大学医学院学报*, 2007, **20**(3): 170-172.

[27] 徐锡金,彭琳,李玮,等. 电子垃圾拆解区儿童铅污染现状调查[J]. *环境与健康杂志*, 2006, **23**(1): 28-30.

[28] 郑良楷,霍霞,齐宗利,等. 电子垃圾拆解区儿童铅污染现状调查[J]. *汕头大学医学院学报*, 2006, **19**(4): 233-235.

[29] 冯茜丹,党志,黄伟林. 广州市秋季 PM_{2.5} 中重金属的污染水平与化学形态分析[J]. *环境科学*, 2008, **29**(3): 569-574.

[30] Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment [J]. *Talanta*, 1998, **46**: 449-455.