

高硒环境样品中硒的形态分析方法

朱建明¹, 秦海波^{1,2}, 李璐^{1,2}, 魏中青^{1,2}, 雷磊^{1,2}, 苏宏灿³

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, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 湖北省恩施州卫生防疫站, 湖北 恩施 445000

摘要:在恩施富硒碳质岩和土壤样品中硒矿物学研究的基础上,提出了硒连续化学提取的改进方案。化学操作上定义为7个连续步骤:水溶态(MQ水提取)、可交换态(0.1 mol/L的 $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$, pH=7.0)、有机结合态(0.1 mol/L NaOH)、元素态(1 mol/L Na_2SO_3 溶液)、酸溶性提取态(15% CH_3CO_2H 溶液)、硫化物/硒化物态(1 mol/L $CrCl_2 + HCl$ 溶液)和残渣态硒($HNO_3 + HF + H_2O_2$ 混合消化液)。使用HG-AFS法检测了各结合态中的硒形态和总硒,上述流程提取硒加和与总硒间显著一致,平均回收率为99.2%,符合平行样品间变异系数低于10%的精度要求。该方法简单易行,能够准确地揭示富硒地质样品中硒的形态信息。

关键词:硒;结合态与形态分析;富硒环境样品

中图分类号:X142 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2007)03-0209-05

The Method for Analyzing State of Selenium in Se-rich Environmental Samples

ZHU Jian-ming¹, QIN Hai-bo^{1,2}, LI Lu^{1,2}, WEI Zhong-qing^{1,2}, LEI Lei^{1,2}, SU Hong-can³

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Maternity and Child-care Center in Enshi Prefecture, Hubei 445000, China

Abstract: On the basis of studying selenium minerals occurred in Se-rich rocks and soils in Yutangba, Enshi County, a modified method of sequential extraction procedure for extracting Se in Se-rich environmental samples was developed. Seven operationally defined Se fractions were named as water-soluble adsorbed, base soluble, elemental, carbonate and amorphous oxides, sulfide/selenide and residue respectively. The Se concentration and its species in each fraction were determined by using HG-AFS method. There is good correlation between the total Se contents in samples and the sum of the Se contents of the sequential extraction fractions. The recovery is ranged from 88.6% to 111.7% with an average of 99.2%. The RSD between samples and duplicates are less than the acceptable precision of 10%. This method is simple and easy to be operated with accuracy and reliability. The information of Se states and fractions in some Se-rich environmental samples collected from high-Se background areas in China could be accurately revealed by the application of this method.

Key words: selenium; Se fractionation and speciation; Se-rich environmental samples

硒在自然界以 Se^0 、 SeO_3^{2-} 、 $HSeO_3^-$ 、 H_2SeO_3 、 SeO_4^{2-} 和 H_2SeO_4 等多种氧化态形式存在。不同形态的硒有显著的地球化学差异,影响着硒在地质环境中的迁移、循环、生物可利用性和毒性^[1]。6价硒氧离子容易发生迁移和被生物利用。4价硒氧离子容易被有机质、粘土和铁锰等倍半氧化物吸附或络

合,从而降低迁移和生物可利用性。0价硒及其化合物溶解度较低,一般处于惰性态,生物利用性不高且是从硒污染水体中除去硒的最佳价态^[1]。硒形态的研究为了解其赋存状态、生物可利用性和生物地球化学循环提供重要的地球化学信息。

硒的连续化学提取技术是进行硒形态研究的重

收稿日期:2007-01-05 收到,01-22 改回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40373040)

第一作者简介:朱建明(1969—),男,研究员,主要从事环境与微生物地球化学、非传统同位素地球化学研究, E-mail: zhujianming@vip.gyig.ac.cn.

要手段。Cutter^[2]借鉴 Teessier 的提取方案,将五级分类合并为四级分类,即吸附态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物态和有机结合态,研究了沉积物和生物成因颗粒物中硒的形态与结合态。之后,Chao 等^[3]于 1989 年提出了校正的连续提取法,增加了残渣态,把土壤硒明确划分为第五种结合态,并认为该方法精密度好,准确度高。在上述研究基础上,Tokunaga 等^[4]提出了八级连续化学提取方案,把水溶态从可交换态中分离出来,单独作为提取方案中的第一级,把 Fe-Mn 氧化物结合态拆分为三种结合态:易还原氧化物、无定型氧化物和晶体氧化物结合态。Sharmarkar 等^[5]和 Martens 等^[6]也提出了各自的硒连续化学提取方案。这些方案都是针对土壤和沉积物样品,而未给出富含有机质的富硒土壤和富硒碳质岩的提取方案。我们在恩施富硒地质样品硒矿物学,特别是自然硒和硒化物研究的基础上^[7~9],结合 Kulp 等^[10]的连续提取方案,使用单个样品和对硫化物/硒化物结合硒使用吸收液,提出了硒连续化学提取的改进方案,并应用氢化物-原子荧光法(HG-AFS)检测了各结合态中的硒形态和总硒。该方法简单易行,能够准确地揭示富硒地质样品中硒的形态,为硒的环境、生物和同位素地球化学的深入研究提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器和使用试剂

主要仪器包括 AFS-920 顺序注射双道原子荧光光度计;W201B 型数控恒温水浴锅;HY-4 调速多用康氏往复振荡器;Megafuge 1.0R 型冷冻离心机,Anke TGL-16C 台式高速离心机;Vortex-2 涡流混合器;KQ-100DE 型数控超声波清洗器;50 mL 定制玻璃锥形离心管;30 mL 高压密闭消化罐及国产冷冻干燥仪。实验用水为 MQ 水和二次蒸馏水。

Se(IV)标准储备液(100 μg/L)购自国家标准物质中心,保存于 4℃。标准工作液由标准储备液使用盐酸溶液逐级稀释,称量法配制,保存在 100 mL 棕色容量瓶中。0.1 mol/L KH₂PO₄ + K₂HPO₄ 溶液由 KH₂PO₄ (A. R) 和 K₂HPO₄ · 3H₂O(A. R) 配置, pH = 7, 静止 24 h 后使用。NaOH 优级纯,15% 的乙酸和自制 CrCl₂ 溶液用分析纯配置,1 mol/L 的 Na₂SO₃ 溶液用分析纯配置,现配现用,用稀盐酸和氢氧化钠来调节 pH。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集与制备 样品采自渔塘坝富硒碳

质岩石剖面 and 附近耕地土壤,其中 Cp015 是碳质泥岩,Cp022 是碳质页岩,Cp016 和 Cp018 是硅质碳质页岩,S49 和 S50 是庄稼地土壤样品,S10 和 S129 是富硒碳质岩石出露区的土壤。岩石样品经冷冻干燥,土壤样品在室外风干后研磨至 160 目。

1.2.2 连续提取方案 富硒碳质岩石和土壤中 Se 的连续提取步骤见图 1。

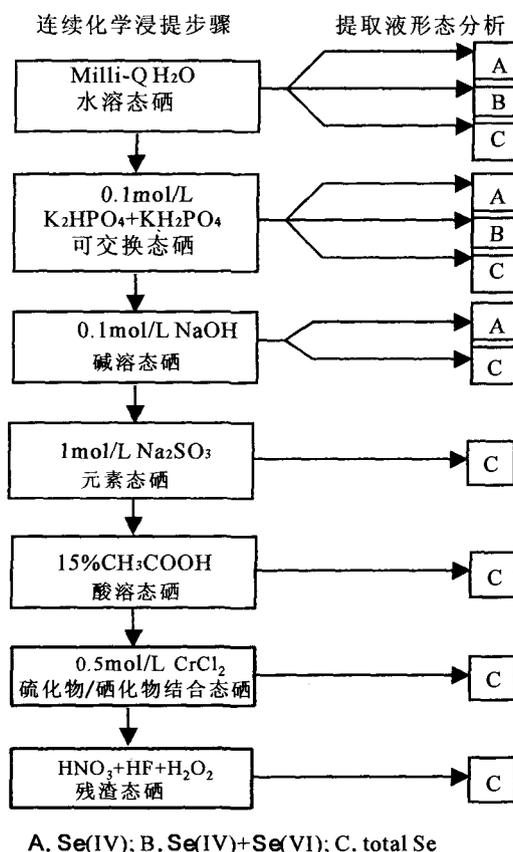


图 1 七步连续化学提取流程

Fig1 Operationally defined Se fractions for SEP

(1) 水溶态:称取 0.100 g 高硒碳质岩石样品(土壤样品 0.200 g 或 0.500 g,保持液固比在 20 以上)于 50 mL 玻璃离心管中,加入 10 mL MQ 水,用涡流混合器混匀后于室温下倾斜放置在往复振荡器上(170 次/min)振荡 2 h,在 25℃、3500 g 下离心 25 min,将上清液倒入 50 mL 聚丙烯管中,加入 10 mL MQ 水洗涤,重复上述操作,合并 20 mL 提取液,混匀备用。

(2) 可交换态:在第(1)步残渣的离心管中,加入 10 mL pH=7 的 0.1 mol/L K₂HPO₄+KH₂PO₄ 混合液。重复,并合并 20 mL 提取液,混匀备用。

(3) 有机结合态:在第(2)步残渣中加入 10 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,在振荡器上(170 次/

min)振荡 30 min,于 90℃水浴 2 h(每隔 30 min 摇匀一次),取出冷却至室温,在 25℃、3500 g 下离心分离 25 min 后,倒出清液。用 10 mL MQ 水洗涤,重复洗涤,合并 20 mL 提取液混匀备用。

(4) 元素态硒:在第(3)步残渣中加入 10 mL pH=7.0 的 1 mol/L Na_2SO_3 溶液,用涡流混合器混匀后于室温下震荡器上振荡(170 次/min)30 min 混匀,20℃超声浴 3 min,重复振荡超声一次,用涡流混合器均匀混合,超声水浴 8 h(温度不要超过 35℃),在 25℃、3500g 下离心分离 25 min,倒出清液,重复洗涤,合并 20 mL 提取液后混匀备用。

(5) 碳酸盐结合态:在上一步残渣中加 10 mL 15% CH_3COOH ,为防止大量气泡溢出,应缓慢加入并搅拌,直到无气泡产生为止,用涡流混合器混匀后重复上述步骤即可,合并 20 mL 提取液,混匀备用。

(6) 硫化物/硒化物结合态:将第(5)步残渣于烘箱 55℃下烘干(2~3 d),加入 5 mL MQ 水,用涡流混合器混匀,连接反应与吸收装置,通 N_2 10 min,向反应器中注入 5 mL 浓 HCl 与 10 mL 自制的 1 mol/L CrCl_2 溶液,90℃水浴加热反应 2 h。取下吸收液,90℃水浴加热吸收液 4 h 除 H_2O_2 ,混匀备用。

(7) 残渣态:将上一步反应液离心分离后加入 10 mL 1 mol/L HCl 洗涤 2 次,用 10 mL MQ 水洗涤,至上清液无色后将残渣于烘箱中 55℃烘干(2~3 d),研磨混匀,称重后备用。

1.3 硒的测定

硒的测定使用氢化物-原子荧光法(HG-AFS)。全岩样品和连续化学提取后的岩石样品残渣均使用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合消化液,于高压密闭消化罐中消解。温度控制在 145℃左右,时间为 16~18 h。将橙黄透明的消化液移于 15 mL 的 PFA 烧杯,于 70℃下蒸至近干,加浓硝酸二次驱氟并蒸至近干,用 6 mol/L HCl 定容 3 mL。转移至 25 mL 的比色管中于 95℃下水浴,稀释至 25 mL 待测。此时,待测溶液中盐酸浓度为 0.72 mol/L (6%),与仪器的盐酸载流 6% 一致,NaOH (0.2%) 溶液中的 KBH_4 浓度为 1%。

提取液中 Se^{4+} 的测定:取 1 mL 的上清液于 25 mL 的比色管中,用 6% HCl (0.72 mol/L) 稀释后直接测定。提取液中 Se^{6+} 的含量用差减法求得。取上清液 1 mL 加入 25 mL 比色管中,加入 3 mL 6 mol/L HCl,95℃水浴,稀释至 25 mL 后测定。此时,测定的硒浓度为 $\text{Se}^{4+} + \text{Se}^{6+}$ 之和,扣除 Se^{4+} 浓度后便为提取液中的 Se^{6+} 含量。提取液中的有机硒含量仍使用差减法求得,先测定提取液中的总硒,扣除提取液中

的 $\text{Se}^{4+} + \text{Se}^{6+}$ 之和即为有机硒含量。

总硒的测定:取 1 mL 提取液至 15 mL 的 PFA 杯中,用浓 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合消化液,于 70℃下蒸至近干,用 6 mol/L HCl 定容至 3 mL,其他步骤同上。

2 提取步骤

(1) 水溶态硒主要包括 SeO_4^{2-} 、部分 SeO_3^{2-} 和一些可溶性有机硒(如含硒氨基酸、蛋白质等)。这部分硒最易发生迁移和被生物利用。文献中常用中性盐溶液作提取剂,特别是 KCl,原因在于纯水提取过程中容易出现胶体,影响分离,但中性盐溶液中的阴阳离子也会与不同结合态中的硒氧离子发生交换,影响后续步骤的实验结果^[11]。Sharmarkar 等^[12]曾用不同提取剂研究了水溶态硒的提取效率。本次实验的样品是富硒碳质岩和富含有机质的土壤,其中氧化物含量较低,我们采用 MQ 水或去离子水提取水溶态硒。

(2) 可交换态硒主要是与铁锰氧化物、粘土矿物结合比较紧密的硒氧离子,但在植物蛋白等有机质存在的情况下,也会提取出含硒蛋白等可溶性有机硒^[10]。可交换态硒中的主要提取成分是四价硒氧离子,可通过配位交换或离子竞争性吸附而被置换。研究表明,阴离子交换剂对土壤硒的解吸能力顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$,在海相碳质页岩硒形态的研究中,也得到较好的效果^[10]。据此,我们采用 0.1 mol/L $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH=7.0) 混合液作为可交换态硒的提取剂。

(3) 有机结合态硒包括有机硒化物和碱性可溶解有机吸附或络合的硒。多使用强碱性或强氧化剂溶液,如 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 NaOH 溶液等提取有机结合态硒。不同的研究采用不同类型的溶液,但一般都避免使用会破坏与有机态结合硒的提取液。因此,近年的研究多使用 NaOH 溶液^[10,12]。NaOH 溶液浓度的差异也会影响硒形态的提取,我们将另文讨论。我们采用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液。研究表明,这种 NaOH 溶液能在不破坏样品中其他矿物成分的前提下,有效地提取沉积物和黑色页岩中的有机结合态硒,如与富啡酸、胡敏酸结合的硒^[10,13]。不过,由于提取过程涉及 90℃水浴和氧的存在,提取液中也必然有低分子有机硒的氧化,在数据解释时需予以注意。

(4) 元素态硒是以元素硒独立态存在的微粒硒。前期的研究中,因认识上的不同,元素硒并未列为一

个独立的形态。随着不破坏样品分析技术的使用,特别是 XFAS 形态分析技术的发展,证明元素硒在土壤和沉积物中的存在。随后开始普遍使用 Velinsky 等^[14]的方案。近期有学者比较了用 CS_2 和 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$ 溶液提取元素硒的差异^[15],由于两种试剂化学性质和提取率的差异,我们仍然建议用 $\text{pH}=7.0, 1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$ 的溶液来提取元素态硒。

(5)碳酸盐结合态硒主要指被碳酸盐矿物捕获的硒,但在使用较高酸度的弱酸时,铁、锰等倍半氧化物内部结合的硒也会释放。因此,这一部分硒也包括了晶态氧化物中的硒。我们使用 15% 的 CH_3COOH 来提取碳酸盐结合态硒^[10]。

(6)硫化物/硒化物结合态硒包括单硫化物、双硫化物(如黄铁矿)和硒化物硒。此部分硒的提取主要用强还原剂与硫化物/硒化物中硒反应,生成 H_2Se 后再被吸收液吸收或用差减法求得。Velinsky 等^[14]最先用 CrCl_2 的酸性溶液提取黄铁矿与硒化物(FeSe_2)中的硒,用液氮冷阱捕集氢化物 H_2Se 和 H_2S 后,排除 H_2S 的干扰后用 AAS 检测硒。Kulp 等作了简化实验,直接用两份样品中的一份进行脱硒,尔后用差减法求硫化物/硒化物硒。我们采用自制的反应吸收装置来提取硫化物/硒化物硒:在 N_2 保护下用 $0.5 \text{ mol/L CrCl}_2 + 3 \text{ mol/L HCl}$ 的混合液提取硒,并以 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 混合液为 H_2Se 气体的吸收液,用水浴加热除去 H_2O_2 ,用 6 mol/L HCl 加热还原硒为 Se(IV) 后测定。

(7)残渣态硒指硅酸盐相和难溶有机质干酪根中的硒。学者们对此看法不一,有的认为硒主要存在于硅酸盐相,也有人认为在干酪根中,或者兼而有之。我们认为残渣硒是自然条件下难以释放和对环境不产生影响或不可利用的硒。我们用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的混合消化液在高压密闭消化罐中提取残渣态硒。

3 实验结果

本次实验中,岩石总硒与连续化学七步提取硒的加和值有良好的一致性(图 2),线性相关系数为 $0.999(n=16)$,斜率为 1.043。如表示为七步提取态中硒加和与岩石总硒的比值,则回收的百分比达 $88.6\% \sim 111.7\%$,平均回收率 99.2% ,各平行样品间的变异系数一般低于 10% ,说明实验数据可靠。但值得注意的是,个别样品(如 Cp015 和 Cp016)硫化物/硒化物硒仍有一些问题:硫化物/硒化物硒的

提取效率如何直接影响着残渣态硒的分布。一般而言,硫化物/硒化物硒提取效率高,残渣态硒含量就低,反之亦然。这表明使用硫化物/硒化物硒提取剂时应采取更严格的强还原条件,尽量全部提取硫化物/硒化物硒,真实反映硫化物/硒化物硒的分布。

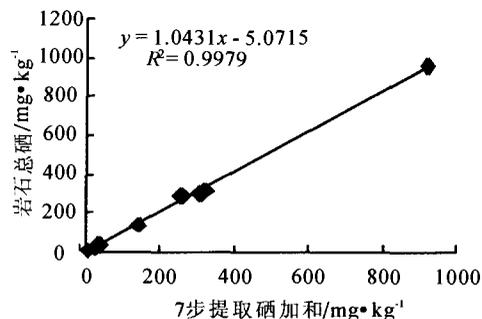


图 2 岩石总硒与七步连续化学提取硒的关系
Fig. 2 The relationship between Se contents in rocks and sum Se contents extracted through 7 sequential extraction procedures

表 1 中给出了平行样品的实验结果,除个别样品中硫化物/硒化物硒和残渣态硒略有差异外,其他结合态硒的提取基本一致,较高的回收率也肯定了实验结果的可靠性。从七步提取硒的结合态来看,富硒碳质岩石样品和土壤样品中硒的结合态有明显的差异,而某些样品中元素态硒的高分布也证实了岩石和土壤中均有自然硒的分布,丰富了环境中硒迁移、转化和生物可利用性的认识。

与其他学者给出的硒连续化学提取方案比较,元素态硒和硫化物/硒化物硒的单独列出,能更真实地反映土壤、沉积物和富硒碳质岩中硒结合态的分布,对恩施高硒地区硒的生物可利用性、硒的来源、迁移和转化的认识提供了更多的地球化学信息,丰富了高硒区硒的生物地球化学的认识。

4 结 论

描述了富硒地质样品中硒化学操作上的七个连续提取相态:水溶态、可交换态、有机结合态、元素态、酸溶性提取态、硫化物/硒化物态和残渣态硒。其结果加和与总硒间有着显著的一致性,平均回收率 99.2% ,符合平行样品间变异系数低于 10% 的精度要求。该方法简单易行,能准确地揭示富硒地质样品中硒的结合态分布,为高硒区中硒的来源、迁移、转化和生物可利用提供更多的地球化学信息。

表 1 富硒地质样品中硒形态的平行样品分析结果

Table 1 The Se states analysis of the Se-rich geological samples and duplicates

mg/kg

样 品	水溶态	可交换态	有机结合态	元素态	酸溶态	硫/硒化合物态	残渣态	加 和	总 硒	回收率
Cp015	5.77	5.33	95.79	145.0	0.41	6.44	3.34	259.8	287.2	90.4
	5.81	5.46	95.79	142.2	0.33	4.47	2.27	254.3	287.2	88.6
Cp016	8.78	5.17	100.2	4.04	0.17	17.26	7.96	143.6	135.7	105.8
	9.03	4.57	101.4	3.89	0.17	10.33	9.11	138.5	135.7	102.1
Cp018	31.06	31.27	210.6	4.48	0.46	34.75	6.26	318.9	316.0	102.2
	30.57	35.93	209.0	4.90	0.48	32.76	10.84	324.5	316.0	106.3
Cp022	100.1	33.94	108.6	7.47	0.84	44.61	6.80	302.4	295.8	102.2
	92.81	51.67	102.9	9.83	1.02	44.61	11.64	314.5	295.8	106.3
S10	0.49	9.69	5.98	8.36	0.03	1.85	0.32	26.7	24.4	109.6
	0.50	10.09	5.45	9.20	0.03	2.60	0.30	27.2	24.4	111.7
S49	0.00	0.00	0.00	0.93	2.56	0.13	0.04	4.51	4.91	91.9
	0.00	0.00	0.00	1.03	2.39	0.12	0.06	4.41	4.91	89.8
S129	0.92	1.74	11.43	4.34	0.08	12.50	5.33	36.3	36.4	99.8
	0.90	2.19	12.82	4.20	0.08	9.26	4.54	34.00	36.4	93.4
S56	1.06	9.33	53.15	750.7	10.16	10.16	42.34	920.5	961.5	95.7
	0.82	8.70	57.32	775.4	11.70	11.70	55.35	921.2	961.5	95.8

致 谢: 研究中使用的连续化学提取方案得益于与美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校地质系 Johnson 教授的讨论和他的无私帮助。实验过程得到冯新斌研究员和吴丰昌研究员课题组的支持,北京吉天仪器有限公司在氢化物原子荧光仪的维护上给予大力帮助,谨此致谢。

参考文献 (References):

- [1] Frankenberger W T, Benson S. Selenium in environment [M]. New York: Marcel Dekker, 1994: 1-416.
- [2] Cutter G A. Determination of selenium speciation in biogenic particles and sediments [J]. Anal. Chem., 1985(57): 2951-2955.
- [3] Chao T T, Sanzolone R F. Fractionation of soil selenium by sequential partial dissolution [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1989(53): 385-392.
- [4] Tokunaga T, Douglas K, Benson S M, Yee A W, Oldfather J M, Duchart E C, Johnannis P W, Halvorsen K E. Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated site at Kesterson Reservoir [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1991, (57-58): 31-41.
- [5] Sharmasarkar S, Vance G F. Fractional partitioning for assessing solid-phase speciation and geochemical transformations of soil selenium [J]. Soil Science, 1995, 160(1): 43-55.
- [6] Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential-extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, (31): 133-139.
- [7] 朱建明, 郑宝山, 苏宏灿, 李社红, 毛大钧, 雷平, Finkelman R B. 恩施渔塘坝自然硒的发现及其初步研究 [J]. 地球化学, 2001, 30(3): 236-241.
- [8] 朱建明, 李社红, 左维, Sykoroa I, 苏宏灿, 郑宝山, Pesek J. 恩施渔塘坝富硒碳质岩中硒的赋存状态 [J]. 地球化学, 2004, 33(6): 634-640.
- [9] Zhu Jianming, Li Shehong, Zuo Wei, Sykoroa I, Su Hongcan, Zheng Baoshan, Pesek J. The modes of occurrence of selenium in Se-rich carbonaceous rocks of Yutangba [J]. Geochemica, 2004, 33(6): 634-640. (in Chinese with English abstract)
- [10] Kulp T R, Pratt L M. Speciation and weathering of selenium in Upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, 68(18): 3687-3701.
- [11] Manning B A, Burau R G. Selenium immobilization in evaporation pond sediments by in situ precipitation of ferric oxyhydroxide [J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29: 2639-2646.
- [12] Sharmasarkar S, Vance G F, Sharmasarkar C. Analysis and speciation of selenium ions in mine environments [J]. Environ. Geology, 1998, 34(1): 31-38.
- [13] Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of marine shales, alluvial soils, and evaporation basin soils of California [J]. J. Environ. Quality, 1997, 26: 424-432.
- [14] Velinsky D J, Cutter G A. Determination of elemental selenium and pyrite-selenium in sediments [J]. Analytica Chimica Acta, 1990, 235: 419-425.
- [15] Chen Y W, Li L, D'Ulivo A, Bilzile N. Extraction and determination of elemental selenium in sediments - A comparative study [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 577(1): 126-133.