

# 硒连续化学提取技术中的若干问题讨论

李璐<sup>1,2</sup>, 秦海波<sup>1,2</sup>, 苏惠<sup>3</sup>, 朱建明<sup>1\*</sup>, 凌宏文<sup>1</sup>, 杨秀群<sup>1</sup>

(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. 湖北省恩施自治州疾病预防控制中心, 湖北 恩施 445000)

**摘要:** 硒的生物可利用性、毒性、环境行为和生物效应等不仅仅与硒的总量有关, 更取决于硒的形态。硒的连续化学提取技术是硒形态研究的一个重要手段。在硒七步连续提取方案的基础上, 重点探讨了有机结合态、元素态、硫化物/硒化物结合态硒的提取技术细节, 讨论了不同液固比和提取剂对硒提取的影响, 并对不同结合态硒提取中存在的问题进行了相应讨论。研究表明: 在硒的连续化学提取过程中, 液固比为 20:1 到 50:1 时能够满足不同结合态硒提取的要求; 在水浴加热条件下, NaOH 浓度 0.1~0.5 mol/L 时能有效提取有机结合态硒; 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液是元素硒的较好提取剂; 而对于硫化物/硒化物结合态硒, 600~700 ml/min 的载气流能保证其还原所产生 H<sub>2</sub>Se 气体的完全吸收。

**关键词:** 硒形态; 连续化学提取; 液固比; 提取效率

中图分类号: O613.52 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2009)04-0458-06

硒形态的研究在了解硒的生物可利用性、生物地球化学循环及环境行为和生物效应等方面能够提供重要的信息<sup>[1-4]</sup>。硒连续化学提取技术是一种实验操作步骤上的定义, 针对不同地球化学相, 有着自身无法克服的缺陷<sup>[5,6]</sup>, 但实际应用中的诸多成功案例仍说明它是硒形态研究的一个重要有效手段<sup>[7-16]</sup>。自 Cutter<sup>[7]</sup> 1985 年首次将金属元素连续化学提取技术用于沉积物和生物成因颗粒物中的硒形态研究以来, 硒连续化学提取技术一直在不断地发展和完善。由于硒与金属元素在物理化学性质上的不同, 以及硒在提取过程中极易发生重新吸附、形态也容易发生变化等原因<sup>[6]</sup>, Chao 等<sup>[8]</sup> 于 1989 年提出了适合硒的提取方案, 将土壤硒分为水溶态、可交换态、有机结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、残渣态五类, 选用相应的提取剂进行提取。之后, Martens 等<sup>[9,10]</sup>、Zhang 等<sup>[11]</sup>、Zawislanski 等<sup>[12]</sup> 各自提出了研究目的不同的硒提取方案, 并均对方案的实用性进行了评估。Wright 等<sup>[13]</sup> 于 2003 年在模拟实验的基础上, 对 Martens 和 Zhang 等人提取方案的准确

性和有效性进行了评估, 并在此基础上提出了在元素态硒提取之前插入 NaOH 提取有机结合态硒的合理方案。Martens 等<sup>[9]</sup>、Kulp 等<sup>[14]</sup>、朱建明等<sup>[16]</sup> 则将硒连续化学提取技术的应用范围扩大到地质样品, 其中后两者在全化学和矿物分析的基础上将硒详细区分为水溶态、可交换态、有机结合态、元素态、碳酸盐结合态、硫化物/硒化物结合态和残渣态硒七类。然而, 有关硒连续化学提取技术中几个比较关键的问题如提取剂的选择、浓度与提取效率间的关系, 提取剂体积与样品质量间的关系(液固比)等研究报道较少。本文是在硒七步提取方案分类的基础上<sup>[14,16]</sup>, 对连续提取过程中的液固比以及各具体结合态硒提取过程中的若干问题进行了讨论, 为今后硒或其他重金属元素的结合态或形态研究提供了借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂主要包括浓 HNO<sub>3</sub>、HCl、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaOH、

收稿日期: 2008-12-07; 改回日期: 2009-08-23

基金项目: 国家自然科学基金创新群体项目(40721002)和基金项目资助(40973085); 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2008]2228); 中科院地化所矿床地球化学国家重点实验室开放项目资助(200912)

第一作者简介: 李璐(1982-), 女, 硕士研究生, 环境地球化学专业。E-mail: lilu05@mails.gucas.ac.cn

\*通讯作者: 朱建明, 研究员。E-mail: zhujianming@vip.gyig.ac.cn

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

$\text{KBH}_4$ , 以上试剂均为优级纯。实验用水为 Milli-Q 水和超纯水。 $\text{Se(IV)}$  标准 ( $1000 \mu\text{g/L}$ ) 从国家标准物质中心购买, 于  $4^\circ\text{C}$  保存。标准工作液由标准液使用盐酸溶液逐级稀释, 称量法配制, 保存在  $100 \text{ ml}$  棕色容量瓶中  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{pH}=7$ ) 缓冲溶液由  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  配置, 静置 24 后使用。

分析仪器是北京吉天仪器有限公司的 AFS-920 顺序注射双道原子荧光光度计, 硒灯是仪器厂家提供的高性能空心阴极灯。为避免提取过程中有机质和硒的损失, 离心管采用自行设计定制的 Pyrex 级  $50 \text{ mL}$  玻璃离心管, 最大耐受离心力是  $4200 \text{ g}$ 。

## 1.2 实验方案

基于 Kulp 等<sup>[14]</sup> 的提取方案和我们对该方案中硫化物/硒化物结合态硒提取步骤的优化<sup>[16]</sup>, 自然样品中硒的连续提取在化学操作上定义为七步<sup>[14, 16]</sup>, 依次是水溶态硒 (MQ 水)、可交换态硒 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ )、有机结合态硒 ( $\text{NaOH}$ )、元素态硒 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、Fe-Mn 氧化物和碳酸盐结合态硒 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、硫化物/硒化物硒 ( $\text{CrCl}_2 + \text{HCl}$ ) 和残渣态硒 ( $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ )。考虑到水溶态硒与可交换态硒在文献中已有详细的讨论<sup>[9, 10]</sup>, 且提取效率比较恒定, 而硒又主要赋存于有机质与硫化物/硒化物中等因素<sup>[13, 14, 16]</sup>, 我们以有机结合态硒为基础进行了不同  $\text{NaOH}$  浓度、液固比及后续步骤中相关问题的实验方案设计。

样品 No. 97、100、129 属旱地耕作土壤, 来自中国典型的高硒地区—湖北恩施渔塘坝<sup>[17]</sup>。称取适量研磨至 160 目以上的干燥粉末样品, 依次按文献<sup>[16]</sup> 中的描述提取水溶态和可交换态硒。在提取有机结合态硒时, 使用不同浓度的  $\text{NaOH}$  溶液 ( $0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 \text{ mol/L}$ ) 对样品中硒进行四次重复提取和一次洗涤, 并比较硒的提取效率, 筛选适宜有机结合态硒提取的  $\text{NaOH}$  浓度。

考虑不同的液固比 ( $20:1, 50:1, 100:1$ ) 因素, 分别称样  $0.5, 0.2$  和  $0.1 \text{ g}$  放入离心管, 加入  $10 \text{ ml}$  提取剂, 按文献<sup>[16]</sup> 中描述依次提取水溶态和可交换态硒后使用  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  提取液 4 次重复提取和一次洗涤, 比较不同液固比条件下硒的提取效率。

元素态硒的提取主要讨论了提取剂  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $\text{CS}_2$  的区别。硫化物/硒化物中硒的提取使用自制的反应吸收装置, 其原理是使用合适的还原剂使硫

化物/硒化物中硒产生  $\text{H}_2\text{Se}$  气体, 然后使用  $\text{HNO}_3$  或  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  作为吸收液, 将  $\text{H}_2\text{Se}$  氧化为  $\text{Se}^{6+} + \text{Se}^{4+}$  的硒氧离子混合液。此步骤中重点讨论了影响  $\text{H}_2\text{Se}$  吸收的主要因素—载气流。

## 1.3 硒的测定

硒的测定使用氢化物发生—原子荧光法 (HG-AFS)。总硒、提取液中硒测定的具体步骤见文献<sup>[16]</sup>。吸收液中硒的测定是待脱气后取  $3 \text{ ml}$  吸收液于  $25 \text{ ml}$  的比色管, 加入  $1.6 \text{ ml}$  浓  $\text{HCl}$  (保证比色管中  $\text{HCl}$  浓度不低于  $4 \text{ mol/L}$ ), 于  $95^\circ\text{C}$  下水浴, 稀释至  $25 \text{ ml}$  待测, 待测液中的  $\text{HCl}$  浓度为  $0.72 \text{ mol/L}$  ( $6\%$ ), 与仪器的  $\text{HCl}$  载流一致。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaOH 的浓度

$\text{NaOH}$  溶液用来提取样品中的有机结合态硒。有机结合态硒是硒的一种重要结合形式, 其提取多使用一般强度的氧化剂或碱性提取剂, 如  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaOCl}$  或  $\text{NaOH}$  溶液等。使用这些试剂的目的旨在提取与有机质相关的硒, 如有机质吸附、结合 (或络合) 和呈有机形式的硒<sup>[13, 14, 16]</sup>。同时, 使用的提取剂应保证提取硒的价态不发生较大变化, 避免提供错误的硒价态信息<sup>[9, 10]</sup>。鉴于国际腐殖酸协会推荐的腐殖酸提取方案和 Wright 等对有机结合态硒提取剂的优化方案<sup>[15, 18]</sup>, 我们使用  $\text{NaOH}$  溶液作为有机结合态硒的提取剂, 并以此讨论不同  $\text{NaOH}$  浓度对有机结合态硒的提取效率差异。

不同浓度  $\text{NaOH}$  溶液对样品中有机结合态硒的五次提取见表 1。由表 1 中数据可以看出, 五次重复提取的硒量总和随  $\text{NaOH}$  浓度的改变而变化, 其中  $0.05 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  提取的硒最少, 当  $\text{NaOH}$  浓度从  $0.05 \text{ mol/L}$  过渡到  $0.1 \text{ mol/L}$  时, 提取的硒量会显著增加。而由  $0.1 \text{ mol/L}$  至  $0.5 \text{ mol/L}$  时, 提取的硒无显著差异, 均在分析误差和要求的精度范围 ( $10\%$ ) 之内。 $1 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  提取的硒量略微偏高,  $2 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  提取的硒则更高 (图 1)。实验结果表明  $0.05 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  溶液不能有效提取与有机质结合的硒。当  $\text{NaOH}$  浓度大于等于  $0.1 \text{ mol/L}$  时, 能够有效提取有机结合态硒, 不过由于实验操作过程中有水浴加热的环节, 因此尽管有氮气的保护, 但在使用高浓度的  $\text{NaOH}$  溶液提取硒时, 可能仍然会存在有机结合态硒的氧化, 或者其它矿物相被破坏而导致非有机结合态硒提前释放的情

况<sup>[9, 10, 15]</sup>。因此,我们认为在水浴加热条件下,0.1~0.5 mol/L 的 NaOH 溶液比较适合有机结合态硒的提取。

表 1 不同浓度 NaOH 溶液提取硒的结果

Table 1. Concentrations of base soluble selenium extracted by different mol NaOH  $\mu\text{g}$

样品 (提取 次数)	NaOH 浓度					
	0.05 mol/L	0.1 mol/L	0.2 mol/L	0.5 mol/L	1 mol/L	2 mol/L
97(1)	6.28	9.50	10.01	10.02	9.70	9.11
97(2)	1.05	1.53	1.81	2.62	2.69	2.21
97(3)	0.50	0.72	0.46	0.80	1.40	1.56
97(4)	0.32	0.52	0.25	0.29	0.35	0.64
97(5)	0.16	0.34	0.13	0.08	0.12	0.14
总和	8.31	12.61	12.66	13.81	14.26	13.66
100(1)	4.52	6.14	5.94	6.33	7.02	8.69
100(2)	0.99	1.12	1.26	1.37	1.72	1.61
100(3)	0.35	0.61	0.53	0.61	1.08	0.78
100(4)	0.25	0.50	0.37	0.50	0.54	0.82
100(5)	0.16	0.40	0.11	0.21	0.15	0.16
总和	6.27	8.77	8.21	9.02	10.51	12.06
129(1)	9.35	13.72	15.90	16.26	16.78	17.94
129(2)	1.62	2.29	1.59	1.86	2.08	2.17
129(3)	0.84	1.15	0.61	0.77	0.71	0.74
129(4)	0.60	0.79	0.49	0.45	0.54	0.44
129(5)	0.18	0.67	0.93	0.83	0.51	0.15
总和	12.59	18.62	19.52	20.17	20.62	21.44

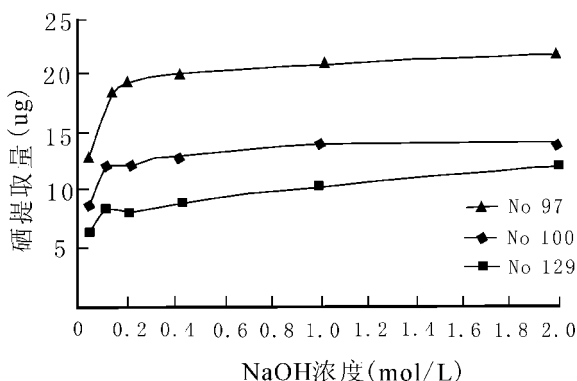


图 1 不同浓度的 NaOH 溶液对硒提取

Fig. 1. Concentrations of base soluble selenium extracted by different mol NaOH

此外,由表 1 也可以看出,任一浓度的 NaOH 溶液在重复五次提取时,其硒的提取量是按指数规律递减的,且前两次硒的提取量最大,可占总硒提取量的 85% 以上。同时,提取液的颜色也随重复提取的次数增加而逐渐变浅。这表明第一、二两步已提

取了大部分的有机结合态硒。因此,在实际实验步骤中,重复提取 2~3 次是可行的。

## 2.2 液固比对硒提取的影响

有关提取剂体积与样品质量间的关系问题,也就是液固比的比例搭配问题,已有的文献中还没有进行过详细的讨论<sup>[19]</sup>,其中原因仍不清楚。作者们认为适当的液固比应当考虑两个方面的问题,一是提取剂对硒的提取量,二是提取剂对硒的提取效率。我们以优化的 0.1 mol/L NaOH 提取剂来说明液固比对有机结合态硒提取量和提取效率的影响。表 2 给出了三个样品连续重复进行五次提取后每步提取液中的硒提取量。由表中数据可以看出,硒的提取量呈现指数递减的规律。由于实际的实验提取过程中不可能进行五次重复提取,一般重复两次提取,我们以前两步提取硒量与总硒的百分比表示提取剂的提取效率。由表 2 中看出,随着液固比的增大,硒的提取量一般都在降低,但当液固比为 50:1 至 100:1 时,硒提取量间差别不大,趋于稳定。硒的提取效率也呈现相似的规律。鉴于硒提取量和提取效率的稳定性,作者们认为对高硒样品有机结合态硒的提取而言,液固比保持在 50:1 时是比较合适的,但对普通的土壤和沉积物样品,液固比保持在 20:1 至 50:1 时更为适宜。水溶态硒与可交换态硒的数据(未列出)表明,他们两者与液固比间的关系并不明显。也就是说,不同的液固比,提取的水溶态硒和可交换态硒的量差别不大。然而,水溶态硒的提取量一般只占全硒的 1%~5%<sup>[8-11, 14]</sup>,所以固液比的选择还需考虑样品硒的含量状况。由于环境样品中硒多以有机结合态的形式存在<sup>[13, 14, 16]</sup>。因此,选择适合有机结合态提取的液固比对整个连续化学提取过程具有一定的普遍意义。

## 2.3 元素态硒

元素态硒是指以元素硒独立状态形式存在的无定型硒。在硒的早期连续化学提取方案中,元素硒并没有作为单独的形态提出。随着硒形态研究的不断深入,越来越多的证据表明元素硒可以作为硒独立存在的一种赋存状态,特别是在高硒或富硒的环境中。元素硒在土壤、沉积物中主要以微粒的无定型状态存在,其形成途径主要是微生物的异化还原、硒阳离子的无机氧化还原和有机与无机硒化物的氧化<sup>[14]</sup>。元素硒的形成机制不同,其结构也存在差异。目前,富硒碳质岩石、沉积物与土壤中元素态硒的提取一般有两种方法,一种是使用 CS<sub>2</sub> 提取;一

表 2 不同液固比时有机结合态硒的提取量

Table 2. Concentrations of base soluble selenium extracted by different ration on solution and solid  $\mu\text{g}$ 

样品(提取次数)	液固比 (20:1)	液固比 (50:1)	液固比 (100:1)
97(1)	9.50	8.22	8.18
97(2)	1.53	1.41	1.40
97(3)	0.72	0.58	0.61
97(4)	0.52	0.41	0.46
97(5)	0.34	0.30	0.14
总和	12.62	10.92	10.84
第一、二步提取率(%)	43.9	38.4	38.2
100(1)	6.14	5.94	6.23
100(2)	1.12	1.39	1.25
100(3)	0.61	0.38	0.43
100(4)	0.50	0.32	0.66
100(5)	0.40	0.28	0.30
总和	8.77	8.31	8.87
第一、二步提取率(%)	24.1	24.4	24.9
129(1)	13.72	9.96	9.71
129(2)	2.29	3.99	3.71
129(3)	1.15	1.26	1.30
129(4)	0.79	0.82	0.93
129(5)	0.67	0.75	0.82
总和	18.61	16.78	16.48
第一、二步提取率(%)	44.0	38.3	36.9

种是使用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  提取。Chen<sup>[20]</sup> 等同时使用  $\text{CS}_2$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液比较研究了沉积物中元素态硒提取的差异, 结果表明  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  提取的硒量总是比  $\text{CS}_2$  高, 并由此认为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液除提取元素态硒外, 可能还溶解了少量其它形态的硒。在我们设计的提取方案中, 元素态硒提取在水溶态、可交换态和有机结合态硒之后, 其它结合态是硫/硒化物、碳酸盐矿物和残渣态硒。因此,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液除提取元素态硒外, 理论上是不可能再溶解其它结合态的硒。此外, 在我们的部分土壤样品中有自然硒矿物的颗粒存在<sup>[21]</sup>, 由于  $\text{CS}_2$  试剂溶解金属硒的能力有限,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液便是比较好的选择, 而且调节该溶液  $\text{pH}=7.0$  能够保证提取剂的较高效率。但是, 当使用  $1\text{ mol/L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液提取地质样品中元素态硒时, 高浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  提取液的分离上便会出现问题: 一是样品基质中的钡、铅离子浓度过高; 二是提取液蒸至近干时硫酸钠晶体颗粒的析出。样品基质中的钡、铅离子浓度过高, 在提取元素硒的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液中加入浓硝酸后,  $\text{SO}_3^{2-}$  便会氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 导致

铅、钡离子的沉淀而发生硒的吸附。同时,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  提取液在加入浓硝酸蒸至近干时, 由于钠离子浓度过高, 会形成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的细小晶体, 这些晶体在进一步的受热过程中会飞离特富龙杯而导致硒的损失。所以, 如何控制难溶硫酸化合物的沉淀和硫酸钠晶体的析出, 是准确测定元素态硒的关键问题。

#### 2.4 硫化物/硒化物结合态硒

硫化物/硒化物结合态硒包括硫化物(如黄铁矿)和硒化物(如  $\text{FeSe}_2$ )。对这部分硒的提取有两种方法: 一种是氧化法, 如张忠等<sup>[22]</sup> 采用  $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$  提取剂; 一种是还原法, 如 Kulp 等<sup>[14, 16]</sup> 的  $\text{CrCl}_2 + \text{HCl}$ 。在我们的实验设计中采用还原法, 用自制的反应吸收装置提取硫化物/硒化物结合态硒。强酸性的  $\text{CrCl}_2$  溶液能确保硫化物/硒化物中的硒彻底被还原<sup>[14, 23]</sup>, 而还原产生的  $\text{H}_2\text{Se}$  能否被完全吸收则成为另一个关键问题。条件实验表明浓  $\text{HNO}_3$  对  $\text{H}_2\text{Se}$  的吸收率一般在  $85\% \sim 90\%$  左右,  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  的混合液可以达到  $100\%$ , 不过此时吸收液对  $\text{H}_2\text{Se}$  的吸收与载气的流速有关。图 2 中显示了载气气流流速在  $200 \sim 400\text{ ml/min}$  时, 吸收效率随气流的增大而显著增大, 气流流速在  $600\text{ ml/min}$  时吸收效率接近  $100\%$ , 而在  $600 \sim 800\text{ ml/min}$  吸收液的吸收效率又开始缓慢降低。这说明载气流速是影响吸收液吸收  $\text{H}_2\text{Se}$  气体的一个重要因素。气流太小不能将还原产生的  $\text{H}_2\text{Se}$  气体完全带出, 而气流太大则会导致  $\text{H}_2\text{Se}$  还未被吸收液完全吸收就被载气带出, 因此, 在不同的实验条件下如何控制好载气流速也是一个需要注意的问题。

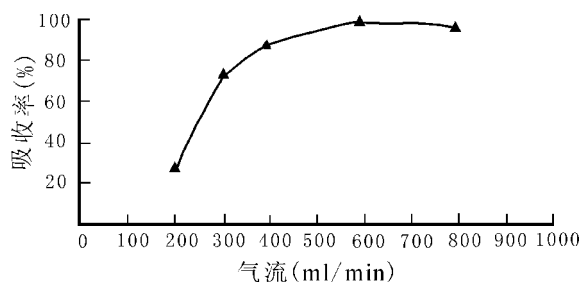


图 2 载气气流对吸收效率的影响

Fig. 2. Influence of airflow flux on absorbed efficiency

然而, 在有些情况下氧化法也是一种较好的变通方法, 一是它不存在还原法中的上述条件限制, 且操作也较为简单; 二是对大量硫化物存在的样品, 使用  $\text{CrCl}_2 + \text{HCl}$  的混合液提取硫化物/硒化物硒有其自身的局限, 富硒  $\text{Ni-Mo}$  矿石中硒的提取就暴露了  $\text{CrCl}_2 + \text{HCl}$  混合提取液的不适宜性<sup>[24]</sup>。因此,

关于硒化物/硫化物结合态硒的提取要注意硫化物含量的高低、提取剂的选择和与之相关的一些问题。

### 2.5 其它结合态硒与提取方法的评估

水溶态和可交换态硒是生物可利用态硒。对水溶态的提取一般采用纯水或中性盐(如KCl)<sup>[8, 11-16]</sup>, 可交换态硒一般指与铁锰氧化物、粘土矿物结合紧密的硒氧离子, 通常用磷酸盐缓冲液对其提取<sup>[9, 10, 14, 16]</sup>, 但要确保磷酸盐的pH=7, 以避免将碳酸盐结合态和其它酸溶态硒提前释放。碳酸盐结合态硒的含量较低, 一般使用弱酸提取<sup>[14, 16]</sup>, 但对于碳酸盐含量高的样品则要注意及时将酸与碳酸盐反应产生的CO<sub>2</sub>气体排出。残渣态硒主要指存在于干酪根和硅酸盐矿物中的硒<sup>[9, 16]</sup>, 使用HNO<sub>3</sub>+HF+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合消化液在高压密闭罐中消化能确保的硒完全释放。

由于目前还未建立硒的标准提取流程, 也没有合适的标准物质, 在进行不同样品属性间硒结合态的比较研究方面还存在种种困难。然而, 为了监控不同提取方法的可靠性, 现阶段均倾向把连续提取硒的每步加和与总硒间的比较作为衡量提取方法的重要参数指标, 也就是说如果连续提取硒的每步加和是样品总硒的85%以上, 也就基本认可该提取方案是可行的。

## 3 结 论

在硒的七步连续化学提取技术的基础上, 对提取过程中需要注意的几个问题进行了讨论。以有机结合态硒为基础对NaOH浓度和液固比的研究表明, 在水浴加热条件下, NaOH浓度在0.1~0.5 mol/L时, 提取的硒量差异不大, 均在分析误差和要求的精度范围之内, 能有效提取有机结合态硒; 硒连续提取过程中, 随液固比的增加, 提取的硒量减少, 但当液固比在20:1到50:1时, 硒提取量和提取效率趋于稳定, 能够满足不同结合态硒提取的要求。对于元素硒, 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液是较好的提取剂。而对于硫化物/硒化物结合态硒, 随载气气流量的增加, 吸收液对还原所产生H<sub>2</sub>Se气体的吸收呈增加趋势, 在气流为600~700 ml/min时达到对H<sub>2</sub>Se气体的完全吸收。

致 谢: 本研究中使用的连续化学提取方案得益于美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校地质系Johnson教授的讨论和提供的无私帮助, 硒提取实验得到冯新斌研究员课题小组的支持, 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了极大帮助, 谨此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] Dumont E, Vanhaecke F, Cornelis R. Selenium speciation from food source to metabolites: a critical review[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 386: 1304-1323.
- [2] 彭安, 王子健, Whanger P, 等. 硒的环境生物无机化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 1-204.
- [3] Frankanberger W T, Benson S. Selenium in the environment[M]. Marcel Dekker, Inc. New York, 1994: 1-416.
- [4] 樊海峰, 温汉捷, 凌宏文, 等. 表生环境中硒形态研究现状[J]. *地球与环境*, 2006, 34: 19-24.
- [5] Cappuyns V, Swennen R, Niclaes M. Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach[J]. *J Geochem explor*, 2007, 93: 78-90.
- [6] Kheboian C, Bauer C F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments[J]. *Anal Chem*, 1987, 59: 1417-1423.
- [7] Cutter G A. Determination of selenium speciation in biogenic particles and sediments[J]. *Anal Chem*, 1985, 57: 2951-2955.
- [8] Chao T T, Sanzalone R F. Fractionation of soil selenium by sequential partial dissolution[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1989, 53: 385-392.
- [9] Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of marine shales, alluvial soils and evaporation basin soils of California [J]. *J Environ Qual*, 1997, 26: 424-432.
- [10] 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.
- [11] Zhang Y Q, Moore J N. Selenium Fractionation and Speciation in a Wetland System[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 2613-2619.

- [12] Zawislanski P T, Benson S M, TerBerg R, *et al.* Selenium Speciation, Solubility, and Mobility in Land-Disposed Dredged Sediments. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(11): 2415—2420.
- [13] Bujdoš M, Mu'ová A, Kubová J, *et al.* Selenium fractionation and speciation in rocks, soils, waters and plants in polluted surface mine environment[J]. *Environ Geology*, 2005, 47: 353—360.
- [14] Kulp T R, Pratt L M. Speciation and weathering of selenium in Upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(18): 3687—3701.
- [15] Wright M T, Parker D R, Amrhein C. Critical Evaluation of the Ability of Sequential Extraction Procedures To Quantify Discrete Forms of Selenium in Sediments and Soil [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4709—4716.
- [16] 朱建明, 秦海波, 李璐, 等. 高硒环境样品中硒的形态分析方法[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26: 209—213.
- [17] 朱建明, 尹祚莹, 凌宏文, 等. 渔塘坝微景观中硒的高硒成因探讨[J]. *地球与环境*, 2007, 35: 117—122.
- [18] International Humic Substances Society (IHSS). Official WWW page. <http://www.ihss.gatech.edu/intro.html>.
- [19] Lim T T, Goh K H. Selenium extractability from a contaminated fine soil fraction; implication on soil cleanup[J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 91—101.
- [20] Chen Y W, Li L, D'Ulivo A, *et al.* Extraction and determination of elemental selenium in sediment—a comparative study [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 577: 126—133.
- [21] 秦海波, 朱建明, 李璐, 等. 鄂西南恩施高硒土壤中硒的结合态与自然硒. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26(增): 568—570.
- [22] 张忠, 周丽沂, 张勤. 地球化学样品中硒的循序提取技术[J]. *岩矿测试*, 1997, 16(4): 255—261.
- [23] Velinsky D J, Cutter G A. Determination of elemental selenium and pyrite-selenium in sediments [J]. *Anal Chim Acta*, 1990, 235: 419—425.
- [24] 朱建明, 秦海波, 罗泰义, 等. 西南寒武、二叠系富硒碳质岩中硒结合态的比较研究[J]. *高校地质学报*, 2007, 13: 69—74.

## The Discussion of Several Issues on Selenium Sequential Chemical Extraction for Environmental Samples

LI Lu<sup>1,2</sup>, QIN Hai-bo<sup>1,2</sup>, SU Hui<sup>3</sup>, ZHU Jian-ming<sup>1</sup>, LING Hong-wen<sup>1</sup>, YANG Xiu-qun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Center for Disease Control and Prevention of Enshi Prefecture, Enshi 445000, China)

**Abstract:** The bioavailability, toxicity, mobility and biological effect of selenium are more controlled by chemical speciation than total selenium in the environment. Sequential chemical extraction technology is one of the practical tools for selenium speciation analysis. Base soluble, elemental, sulfide/selenide selenium are stressly discussed based on seven—steps sequential chemical extraction protocol. The influence of solution/solid ratio and extracted reagents on extraction is studied, and other fractionations are also discussed. The results showed that appropriate solution/solid ratios range from 20 to 50 in extraction procedure. 0.1~0.5M NaOH can effectively extract base solution selenium under heated water bath. 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> is a better reagent for elemental selenium extraction. 600~700mL/min airflow flux ensures that H<sub>2</sub>Se reduced by sulfide/selenide selenium is fully sorbed.

**Key words:** selenium speciation; sequential chemical extraction; solution/solid ratio; extraction efficiency