

伊芹, 程铤, 尚文郁. 土壤硒的存在特征及分析测试技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 461-475.
YI Qin, CHENG Huang, SHANG Wen-yu. Review on Characteristics of Selenium in Soil and Related Analytical Techniques[J].
Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 461-475. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202006230095】

土壤硒的存在特征及分析测试技术研究进展

伊芹¹, 程铤², 尚文郁¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 北京航天威科环保科技有限公司, 北京 100071)

摘要: 硒是重要的生命健康微量元素之一, 土壤硒的空间异质性是造成各种病害和环境问题的主要原因。全球土壤硒分布不均匀, 大部分属于低硒土壤, 土壤硒含量平均值为 0.4mg/kg, 典型高硒地区土壤硒含量为 346~2018mg/kg。准确分析土壤硒含量是开展土壤硒研究的基础, 土壤样品来源特征和硒存在形式是土壤硒分析测试方法的选择依据, 合理使用标准物质能够有效监控分析质量。本文阐述了土壤硒的主要来源、分布特征和存在形式, 总结了近年来土壤硒形态提取方法、硒含量分析技术研究进展和土壤硒标准物质研制现状。指出当前对硒迁移转化机理研究尚不完善, 分步提取态的提出为研究土壤硒形态分布和迁移转化提供了新途径, 但因未能完全解决提取专一性和提取过程中硒形态转化的问题, 该方法仍在进一步发展。光谱技术尤其是原子荧光光谱是中国分析土壤硒含量的主流方法; 高精密度、低检出限的质谱技术, 以及具备原位形态分析能力的同步辐射 X 射线技术, 在超痕量分析和形态分析领域具有显著优势。针对当前具有硒含量定值的土壤标准物质能覆盖的土壤基体和硒含量的范围有限, 本文提出有待加强研制具备硒梯度含量变化和硒形态含量定值的系列标准物质, 以满足分析质量监控需求。

关键词: 土壤; 硒; 形态; 定量分析; 标准物质

要点:

- (1) 土壤硒含量通常较低, 且动态变化。
- (2) 高灵敏度、低检出限分析技术是土壤硒分析领域硬性需求。
- (3) 迫切需要研制能够涵盖更多基体类型和具有硒形态含量定值的标准物质。

中图分类号: S151.93; O613.52 **文献标识码:** A

硒作为重要的生命健康微量元素之一, 近年来引起社会广泛关注。土壤硒的全球异质性分布是造成各种病害(因硒过剩/缺乏导致)和环境问题的主要原因^[1]。准确分析土壤硒含量是促进生态地球化学、环境科学等相关方面研究的基本前提。

当前, 应用于土壤硒的分析技术主要包括光谱技术和质谱技术, 不同分析方法的适用范围和技术优势不同^[2-4]。充分了解样品的来源特征有助于针对性地选择分析方法, 合理匹配高基体相似度标准物质进行质量监控能够有效地提高分析质量。全球

大部分地区的硒含量较低, 土壤硒存在形式和分布特征受多种因素共同影响, 易发生变化, 人类活动加剧了其变化速度^[5-7]。受限于分析技术的发展和标准物质研制的滞后, 当前仍存在部分硒物种无法定性定量分析、土壤硒迁移转化机理尚不完善的问题^[8-9]。上述问题的存在对土壤硒分析技术的发展和标准物质研制提出了挑战, 反过来也制约了硒分析测试质量的提高。发展高精度的痕量、超痕量分析技术, 及时扩展土壤硒标准物质的基体类型和含量范围, 成为当前土壤硒分析领域的硬性要求。

收稿日期: 2020-06-23; 修回日期: 2021-01-04; 接受日期: 2021-01-26
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190323); 中国地质调查局中国地质科学研究院基本科研业务费项目(CJYYWF20182602)
作者简介: 伊芹, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤岩石矿物分析。E-mail: yiyiustb@163.com。

本文从自然和人为活动两方面分析了土壤硒的来源和土壤硒的主要存在形式;综述了光谱和质谱技术在土壤硒分析领域的应用,比较了不同分析方法的检出限、精密度和线性范围。重点论述了碰撞反应池技术在去除质谱干扰方面的研究进展,以期 为分析方法的选择提供参考。同时阐述了国内外土壤硒标准物质研制现状,指出及时扩展土壤硒标准物质的基体类型和含量范围的必要性。

1 土壤硒来源及土壤硒存在形式

在世界范围内,土壤硒的分布不均匀,具有显著的空间异质性。除典型高硒地区外,土壤硒含量通常在 0.01 ~ 2.0mg/kg 范围内,平均值一般为 0.4 mg/kg^[9]。中国大部分地区的土壤贫硒,土壤硒含量介于 0.119 ~ 0.344mg/kg^[10],平均值为 0.239 mg/kg^[11];在典型高硒地区,土壤硒含量可达 346 ~ 2018mg/kg^[12]。

1.1 土壤硒的来源

土壤硒含量的增减是自然过程和人类活动共同作用的结果。成土母质是土壤硒的主要地质来源,人类活动对硒循环的影响日益加重。图 1 描述了自然界硒的循环活动。

1.1.1 自然过程

火山喷发和成土母岩风化淋滤是增加土壤硒含量的主要自然过程。火山喷发时,熔岩流、火山灰流和火山碎屑流直接将含硒物质释放到环境中,并通过大气沉降和水文作用进入土壤;火山灰和岩石也可风化成肥沃的火山土壤。据报道,爱尔兰火山区土壤硒含量高达 1200mg/kg^[13]。夏威夷火山土壤硒含量为 1 ~ 20mg/kg^[14],明显高于美国其他地区土壤硒含量。但火山土壤不足全球地表面积的 0.8%^[14]。

成土母质是影响土壤硒含量的主要自然因素。当代全球硒源岩分布与古富有机质沉积海相盆地密切相关,硒含量较高的土壤多来源于前寒武纪富含有机质的碳酸盐岩^[15]。由于硒可被黏土矿物强烈吸附,并可被水生生物富集,故富含黏土、有机碳的沉积岩(如泥岩和页岩)含硒量相对较高^[16]。黑色页岩是古代富有机质沉积的结果,其含量较高的地区,均有高硒土壤报道。如爱尔兰页岩区^[17]、英格兰北部 Bowland 页岩组的石炭纪黑色页岩区^[18]、美国密西西比州巴尼特页岩区和科罗拉多州白垩纪 Mancos 页岩区^[19]。据分析,中国恩施富硒土壤成因也与二叠系地层炭质、硅质、含炭页岩有关^[20]。

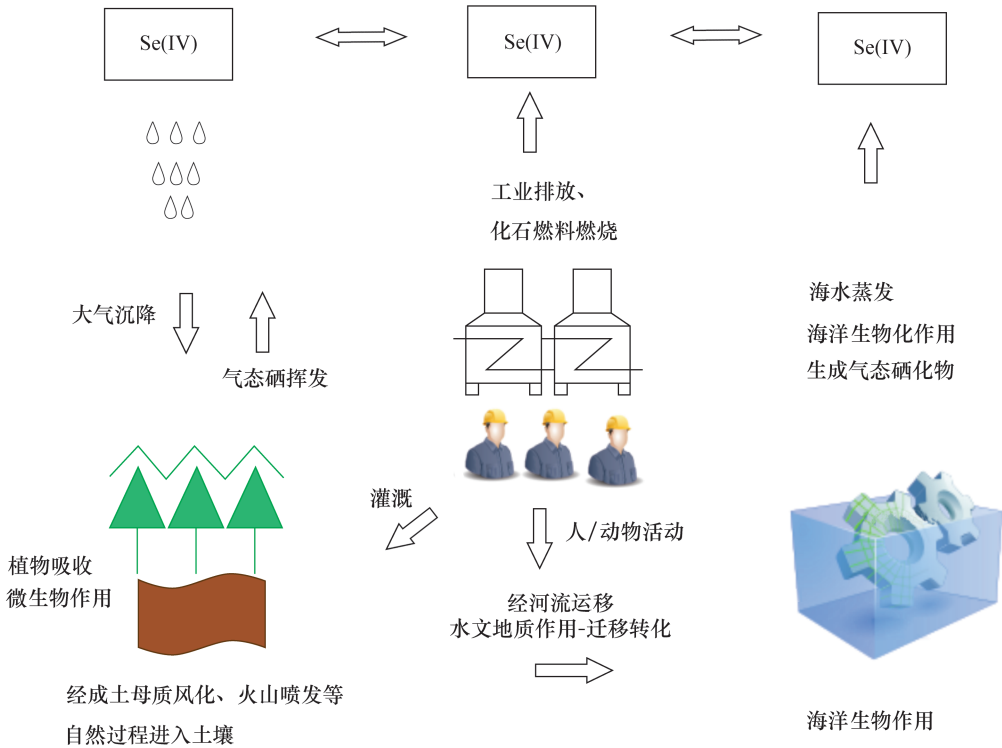


图 1 自然界硒循环
Fig. 1 Schematic diagram of the global selenium cycle and transportation

而在潮湿气候下发育的砂质土壤,尤其是灰化土,其黏粒和有机质含量均较低,不易富集硒,通常含硒量较低^[21]。

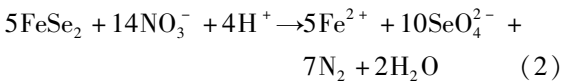
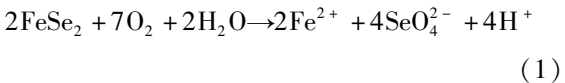
成土母质不是影响土壤硒含量的绝对因素。中国土壤硒含量远高于土壤母岩硒含量,特别是在西北和东南地区。硒在中国三大主要岩石中的含量分别为:变质岩 0.070mg/kg、火成岩 0.067mg/kg、沉积岩 0.047mg/kg。硒在中国不同地区土壤中的含量分别为:西北地区 0.19mg/kg、中部低硒带 0.13mg/kg、东南沿海 0.23mg/kg^[22]。中国缺硒带的土壤平均硒含量约 0.125mg/kg^[23],同样高于岩石硒含量。

1.1.2 人类活动

土壤硒人为来源主要通过矿山开采、有色金属生产和制造等活动释放^[24]。采矿活动中,硒可通过氧化废石和高浓度废水进入下游地表水和土壤中^[5]。硒的地球化学性质与硫相似,常以类质同象方式进入硫化物晶格,与硫化物矿物伴生。硒在硫化物矿物中的含量最为丰富,尤其是与砂岩型矿床中的铀矿石、黄铁矿和沉积岩中的类金属矿床有关的硫化物矿物。例如,方铅矿的硒含量通常为 0~15mg/kg;毒砂的硒含量为 42~57mg/kg;磁黄铁矿的硒含量为 5~63mg/kg;马卡锡石的硒含量为 0~11 mg/kg;黄铜矿的硒含量为 10~50mg/kg;黄铁矿的硒含量为 0~50mg/kg;闪锌矿的硒含量为 10~50mg/kg,部分高达 900mg/kg^[25]。

在富含上述矿种的地区,土壤硒含量通常较高^[6],如美国布莱克福特流域二叠系磷矿开采造成硒污染,引发牲畜死亡^[26]。

下列公式(1)和公式(2)描述了含硒黄铁矿被氧气和硝酸氧化释放硒的过程。



此外,农业活动中人为地向土壤中添加含硒肥料、使用硒污染水灌溉、化石燃料的精炼和燃烧等,均能增加土壤硒含量^[7]。如印度西北部旁遮普邦和哈里亚纳邦农业区的土壤硒含量高,即归因于该地区富硒灌溉水^[27]。化石燃料的精炼和燃烧活动直接向土壤排放含硒物质,也是造成灌溉水硒污染

的原因之一。焦化厂附近土壤常表现出明显的硒富集^[28]。可以看出,人类活动对土壤硒含量的影响,使得高硒土壤不再仅限于典型地质区域。

1.2 土壤硒的主要存在形式

随着土壤硒研究的深入,已确定土壤硒的具体存在形式影响硒的流动性和生物毒性^[29-30]。仅对总硒含量进行分析无法满足研究需求。

土壤硒可以多种化合物形式存在,如无机硒化合物和有机硒化合物,同时以多种价态存在,如 Se^{2-} 、 Se^0 、 Se^{4+} 、 Se^{6+} 。表 1 汇总了土壤中常被报道的硒化合物。硒的存在形式和含量受环境影响动态发生变化。由于无机硒化合物的毒性强于有机硒化合物(高约 40 倍)^[31],且无机硒化合物能被植物直接吸收利用,早期针对无机硒的分析和研究相对较多。其中,硒酸盐和亚硒酸盐可以离子形式存在于土壤水溶相,或可被土壤有机质、含氧化合物和土壤黏土吸附^[32-34],生物利用度和迁移性相对较高,是研究和分析中较常关注的物种。随着研究的深入,有关土壤有机硒的分析逐渐增多,但受限于检测技术的发展和标准物质的匮乏,仍有大量有机硒物种有待确定。

土壤中硒含量和存在形式受土壤化学环境和物理变量梯度驱动,该驱动力又由同时跨越多个空间和时间尺度的生物和环境过程所控制。具体包括:土壤所属地区的气候、地形、水文地质条件、土壤微生物、植物和人类活动等^[13,16,36,39]。鉴于土壤系统的复杂性和多种影响因素的交互性,且受限于分析技术的不足,土壤硒物种迁移转化理论体系尚不完善,其中涉及的定量关系有待阐明^[8]。

2 土壤硒形态提取和分析测试技术

2.1 土壤硒形态分步提取技术

土壤硒形态分析是对硒的各种原子和分子组成形式进行定性和定量分析的过程。由于土壤基体的复杂性和土壤硒形态的易变性,直接对上述组分进行提取存在诸多困难。

分步提取技术通过人为选择专性提取剂,模拟硒在土壤地球化学过程中的迁移转化、生物富集等行为,选择性提取与土壤特定组分相结合的硒物种。该技术易于实施,对问题的解释具有一定的针对性和灵活性,是当前土壤硒化学形态分析的替代方案^[40-41]。

表 1 土壤中部分含硒化合物及其存在环境
Table 1 Part of selenium forms in soil and their existing environment

土壤中部分硒物种		各形态硒的主要性质及其存在环境特征
无机硒	元素态硒(Se^0)	不可溶,元素态硒在土壤中含量甚微,一般不参与化学反应,不能为植物所吸收,但在适宜条件下,可通过水解、氧化剂以及微生物直接氧化为亚硒酸盐和硒酸盐 ^[5]
	负二价硒化合物 (Se^{2-} , HSe^- , H_2Se)	除碱金属的硒化物外,大部分硒化物不可溶,不能被植物吸收利用。多为半干旱地区含未经强烈风化的富硫化物和含黄铁矿土壤中硒的主要存在形式。排水不良的土壤更容易积累不溶性硒化物 ^[35]
	四价硒化合物 (SeO_2 , SeO_3^{2-} , HSeO_3^- , H_2SeO_3)	四价硒主要是以二氧化硒和亚硒酸盐两种形式存在。其中,二氧化硒是一种较稳定的氧化物,主要来自于化石燃料的燃烧,其在大气中流动性很强 ^[35] ,可以固体颗粒形式存在,也可溶于水,并能够与水发生反应生成亚硒酸。亚硒酸盐既是土壤中硒的主要存在形式,也是可被植物吸收的主要无机硒形态,广泛存在于温带湿润地区土壤中;在酸性或中性且排水良好的土壤中,可通过配体交换反应在土壤表面形成内界表面配合物,很容易被氧化物和黏土矿物等吸附 ^[34]
	六价硒化合物 (SeO_4^{2-} , HSeO_4^- , H_2SeO_4)	六价是硒的最高价态,相应化合物易被植物吸收,可溶性高。六价硒在土壤中主要以硒酸和硒酸盐的形式稳定存在,很难被土壤吸附,是土壤可溶性硒的主要组成部分,是植物可利用硒的主要来源 ^[36] 。在碱性和氧化良好的土壤中,六价硒占主导地位 ^[37]
有机硒	富里酸硒、胡敏酸硒、多肽硒、二甲基硒醚、二甲基二硒醚、硫代硒醚、二硫代硒醚、硒代胱氨酸、硒代半胱氨酸、甲基硒代半胱氨酸、 γ -谷氨酸硒甲基硒代半胱氨酸、硒代乙硫氨酸、硒代蛋氨酸	土壤中有机硒化合物主要来源于动植物残体腐解和微生物作用。通常以负二价形式存在,是植物可利用硒的另一种存在形式,其成分复杂,种类繁多 ^[15,35,38]

当前国内外广泛使用的分步提取方案大都是在 Tessier 等^[42] 提出的土壤、沉积物样品重金属元素顺序提取法基础上发展起来的,此后研究者多结合具体研究目的,在上述基础上对提取方案进行改进^[43]。表 2 总结了当前较为常用的几种适用于土壤硒形态分析的分步提取方案。

从表 2 中可以看出,不同研究采用的提取程序各不相同。国内外尚未统一土壤硒分步提取的分级和操作标准,不同研究数据间缺乏可比性。原因是硒提取方案的产生依托于各自研究需求,并随着研究的深入不断改进。在研究初期,水提取态硒被认为是最能反映植物可利用硒的形态,随后研究发现水提取态中常含有可溶性有机硒化物,有机硒化物无法被植物直接吸收利用,证实水提取态难以直接体现生物可利用硒含量,故而不断促进了对方法的改进。如提出以磷酸缓冲溶液、氯化钾、碳酸氢钠等为提取剂的土壤硒有效态提取方案^[51],以 0.1 mol/L 氢氧化钠为提取剂的亚硒酸盐和硒酸盐提取方案^[52]等。现阶段,鲜有研究针对提取程序设计的合理性开展深入讨论。大多是通过实际应用效果进行检验。

当前各种分步提取研究方法仍存在诸多问题:①提取剂缺乏特异选择性;②提取过程中,硒形态易受提取剂的影响发生吸附和迁移转化。Jessica

等^[50]将顺序提取后的分析结果与同步辐射技术原位形态分析结果进行对比,结果显示在指定的提取态提取过程中,目标硒物种未被完全提取,表明所选提取剂缺乏特异性。同样地,Dodd 等^[53]的研究发现了类似问题,经盐酸羟胺提取铁氧化物结合态后,土壤中仍残留有部分铁氧化物,意味着与土壤铁氧化物相互作用的硒物种没有完全被释放出来。

2.2 土壤硒分析测试技术

2.2.1 原子光谱分析技术

应用于土壤硒含量分析的光谱技术主要有原子吸收光谱(AAS)和原子荧光光谱(AFS)。二者均需与进样装置结合使用,常见的有电热原子化进样装置(ET)、氢化物发生进样装置(HG)和石墨炉原子化进样装置(GF)。表 3 总结了若干样品前处理方法与原子光谱技术联用,分析土壤硒含量的应用实例。

(1)氢化物发生-原子荧光光谱法

氢化物发生-原子荧光光谱(HG-AFS)分析技术因具备如下优点,在中国土壤硒含量分析领域应用较为普遍。①硒元素能够以气液分离方式从基体中脱出,较大限度地减少基体干扰。但仍存在干扰问题(主要是过渡金属离子所产生的液相干扰),大部分可通过添加掩蔽剂的方法得到控制,如通过加入铁盐、增加酸度或采用铁氰化钾作掩蔽剂,可消

表 2 适用于土壤硒形态分析的分步提取方案

Table 2 Sequential extraction schemes suitable for soil selenium speciation analysis

硒元素形态	浸提剂							
	Shaheen 等 ^[44]	Tessier 等 ^[42]	王亚平等 ^[45]	Fan 等 ^[46]	Qin 等 ^[47]	唐沫岚等 ^[48]	Wang 等 ^[49]	Favorito 等 ^[50]
水溶态	-	-	水	水	水	水	水	水
弱酸提取态 (可交换态)	-	1mol/L 氯化镁 (pH = 7)	0.11mol/L 乙酸	0.1mol/L 磷酸 二氢钾 - 磷酸 氢二钾 (pH = 7)	0.1mol/L 磷酸 二氢钾 - 磷酸氢二钾	0.1mol/L 磷酸 二氢钾 - 磷酸氢二钾	0.1mol/L 磷酸二氢钾 - 磷酸氢二钾 (pH = 7)	磷酸提取态 0.01mol/L 磷酸二氢钾 - 磷酸氢二钾
弱酸提取态 (碳酸盐结合态)	0.1mol/L 乙酸	1mol/L 乙酸钠 (pH = 5)	0.11mol/L 乙酸	0.1mol/L 磷酸二 氢钾 - 磷酸氢 二钾 (pH = 7)	-	-	0.1mol/L 磷酸二氢钾 - 磷酸氢二钾 (pH = 7)	1mol/L 乙酸胺 (pH = 5)
有机结合态 (可还原态)	0.50mol/L 盐酸羟胺	0.04mol/L 盐酸羟胺 + 25% 乙酸	0.50mol/L 盐酸羟胺	0.1mol/L 氢氧化钠	0.1mol/L 氢氧化钠	0.1mol/L 氢氧化钠	富里酸结合态: 0.1mol/L 氢氧化钠 90℃ 水浴, 盐酸 酸化至 pH = 1。 腐植酸结合态: 0.1mol/L 氢氧化钠	0.1mol/L 过硫酸钾 (先提取 晶形铁铝氧化物结合态, 再提 取有机结合态)
铁锰氧化物 结合态 (可氧化态)	双氧水 (pH 2 ~ 3) - 1.0mol/L 乙酸胺	0.02mol/L 硝酸 + 30% 双氧水	双氧水 (pH 2 ~ 3) - 1.0mol/L 乙酸胺	-	-	-	-	无定形铁铝氧化物结合态; 0.2mol/L 草酸铵 + 草酸。 晶形铁铝氧化物结合态: 0.04 mol/L 盐酸羟胺 + 25% 乙酸
酸溶态	-	-	-	-	-	3mol/L 盐酸	-	-
乙酸提取态	-	-	-	15% 乙酸	15% 乙酸	-	-	-
元素态	-	-	-	1mol/L 亚硫酸钠 (pH = 7)	1mol/L 亚硫酸钠 (pH = 7, 先提取 元素态, 再提取 乙酸提取态)	-	-	-
硫化物/硒化物 结合态	-	-	-	-	0.5mol/L 氯化铬 + 6mol/L 盐酸	-	-	-
残渣态	王水	盐酸 - 氢氟酸 - 高氯酸	盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸	硝酸 - 高氯酸	硝酸 - 氢氟酸	硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸	硝酸 - 高氯酸	硝酸

注: “-”表示该方法未涉及此形态。

除部分金属离子的干扰;10% 硫脲 - 10% 抗坏血酸作为混合改进剂可消除铜、银、镍、铅等金属离子的干扰^[64]。②能获得更低的检出限和相对较高的精密度。如表 3 所示, HG - AFS 技术的检出限可达 ng/g 数量级水平。原因是 AFS 测量的是背景相对较低的小荧光信号, 而不是两个信号之间的差异。③操作相对简便, 仪器价格较低。

表 3 原子光谱技术分析土壤硒含量应用实例
Table 3 Application examples of soil selenium content analyzed by atomic spectroscopy

样品处理方法和硒含量分析测试技术	检出限	硒含量线性范围	RSD (%)	回收率 (%)
硝酸 - 盐酸微波消解, ET - AAS 测定 ^[54]	-	-	1.2 ~ 9.6	约 100.2
王水加热消解, HG - AAS 测定 ^[55]	0.10 ~ 0.62 mg/g	-	1.4 ~ 6.6	-
超声辅助碱性提取, HG - AAS 测定 ^[56] (仅分析四价硒)	6 μg/L	20 ~ 100 μg/L	-	-
硝酸提取, HG - AAS 测定 ^[57]	-	-	-	65.0
硝酸 - 氢氟酸微波消解, HG - AAS 测定 ^[58]	0.02 μg/L	0.08 ~ 16 μg/L	<3	94.9 ~ 99.5
直接进样, 高分辨连续光源 HG - AAS 测定 ^[59]	30 ng/g	-	3 ~ 10	-
GF - AAS 测定 ^[60]	-	-	-	-
王水 - 氢氟酸 - 硼酸 - 程序控制石墨消解, HG - AFS 测定 ^[61]	-	-	2.1 ~ 9.3	79.9 ~ 108.5
微波消解, HG - AFS 测定 ^[62]	0.0097 mg/kg	0 ~ 20 μg/L	2.6 ~ 4.2	93.6 ~ 95.0
悬浮液进样, HG - AFS 测定 ^[63]	0.06 μg/L	0 ~ 50 μg/L	3.08 ~ 5.54	94.6 ~ 107.2
硝酸 - 盐酸 - 高氯酸消解, HG - AFS 测定 ^[11]	-	-	-	-
硝酸 - 盐酸消解, HG - AFS 测定 ^[4]	0.002 μg/g	-	1.8 ~ 4.4	-

HG - AFS 分析技术的缺点是线性范围较窄。分析硒含量较高的样品时, 只能通过稀释样品溶液的方式解决, 但大比例稀释通常会引入较大分析误差, 国际上亦不认可此类解决方案。造成该问题的原因是: 原子荧光强度与试样浓度仅在低浓度范围内成正比; 高浓度下测量光路外的原子浓度会影响分析信号, 使其检测到的荧光强度为原子化槽的几何形状的复杂函数。该问题的存在从本质上限制了 AFS 在土壤硒含量分析中的应用。美国国家环境保护局 (EPA) 并未将其列为硒元素分析的标准方法,

国际期刊中关于原子荧光光谱分析硒含量的报道也相对较少。

此外, 使用 AFS 方法直接分析, 仅能测量能够被完全分解矿化、并还原为四价硒的硒物种含量。这就要求分析者根据分析需求和样品特点, 合理选择前处理方法。如对土壤样品进行分步提取处理, 分析水溶态硒含量时, 若直接将水提取液经盐酸还原后分析, 则其中可能含有的水溶性有机硒化合物无法被盐酸直接还原为无机态四价硒, 分析结果仅为水溶态无机硒含量^[29]。若要求分析全部水溶态硒含量, 则应添加高氯酸加热处理步骤, 将其中可能存在的有机硒物种完全矿化分解。而使用高氯酸消解的步骤在当前顺序提取标准方法中未作出说明^[50, 65]。

(2) 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法 (AAS) 的优点是该方法使用瞬态信号, 可通过改性剂辅助热解/雾化, 经温度控制程序和吹扫气体保持原子蒸汽的保留时间, 增强吸收, 不存在光路外干扰问题, 可分析浓度的线性范围较广。相较 AFS 法, AAS 法的检出限稍高 (表 3), 但通过在样品处理阶段添加萃取富集步骤能够改善该问题^[2]。

采用 AAS 技术分析土壤硒含量存在的主要问题包括进样损失、基体干扰、谱线干扰等^[66]。如石墨炉 AAS 技术分析土壤硒, 由于硒是易挥发元素, 灰化温度升至 400℃ 时会产生灰化损失; 分析结果受样品基体影响较为严重, 需加入基体改进剂减小灰化损失。土壤样品中的 Pd²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺ 等离子对硒的测定有增感效应, 产生正干扰; Mo⁶⁺、Pt⁴⁺ 等离子对硒的测定有弱化效应, 产生负干扰。基体改进剂的加入能够减小样品基体中干扰离子对硒测定的影响。铈 - 硝酸镁、钯 - 硝酸镁等作为测定硒的基体改进剂, 均能提高硒的灰化温度和分析灵敏度。与此同时, 使用常规线源原子吸收光谱仪时, 在 195.950nm、196.061nm 和 196.147nm 附近存在三条铁谱线, 可能会对最灵敏的硒谱线 196.026 nm 产生光谱干扰^[59]。该谱线无明显精细结构条带, 利用背景校正 (塞曼或氘背景校正) 可在一定程度上克服基体光谱干扰, 但常存在校正过低或过高的问题^[56], 使用高分辨连续光源能够在一定程度上改善该问题, 是该技术的发展趋势^[59]。

2.2.2 质谱分析技术

电感耦合等离子体质谱技术 (ICP - MS) 能够实现硒与多种元素的同时测定。美国 EPA 发布的多

种微量元素(包括硒在内)标准方法中,均使用 ICP-MS^[2]。该方法在土壤硒分析中面临的主要问题是来源于离子源和样品基体的质谱干扰。碰撞/反应池技术(CRC)和同位素稀释质谱(IDMS)的出现,为解决质谱干扰问题提供了有效途径。前者通过物理碰撞或化学反应消除干扰因素,后者通过离子选择设备甄别干扰。

(1)四极杆电感耦合等离子体质谱技术

使用常规四极杆 ICP-MS 分析土壤硒含量无法达到满意效果,原因是:①硒元素具有较高的电离能(9.75eV),在氩气等离子体中的电离程度相对较低;②存在严重质谱干扰,包括产生于氩气等离子体离子源处的干扰和来自样品基体的干扰。因大部分干扰信号高于硒信号,无法通过线性方程扣除。表 4 列出了 ICP-MS 分析土壤硒含量时常见的同质异位素干扰。

从表 4 中可以看出,使用 ICP-MS 分析硒的任一种同位素,均会受到质谱干扰。其中,⁸⁰Se⁺丰度比最高,检测灵敏度高,但常规四极杆质谱分析模式下,⁸⁰Se⁺受⁴⁰Ar⁴⁰Ar⁺等氩基干扰影响较大。土壤中大量共存离子亦对⁸⁰Se⁺产生干扰,如氧、氢、钙、钾、硫、镍、锌、溴和稀土元素。

(2)碰撞反应池技术

碰撞反应池(CRC)技术被认为是一种强大的,理论上可实现无干扰测定的技术^[67-68],是当前质谱

领域的热点技术。通过将碰撞技术(CCT)和动态反应技术(DRC)与 ICP-MS 联用,提高了 ICP-MS 分析硒元素的能力。其工作原理是将碰撞/反应气引入封闭反应池,通过碰撞或化学反应,实现同质异位素分离、离子消除、复合分子离子分裂,从而降低干扰,提高灵敏度^[69]。目前商品化的 CRC 系统主要分为四类:①四极杆动态反应池(美国 PerkinElmer 公司,主流产品 DRC-e 和 DRC II);②六极杆碰撞反应池(美国 ThermoFisher 公司,CCT);③八极杆碰撞/反应池(美国 Agilent 公司,ORS);④碰撞反应接口(CRI,美国 Varian 公司)。不同产品设计理念有所不同,但去干扰原理类似。

碰撞反应池技术应用用于土壤硒分析的核心问题是碰撞/反应气的选择和质谱参数的优化,相关研究之间尚未形成统一标准,原因是样品基体差异和不同仪器设计差异。常见的碰撞/反应气有氦气、氩气、氢气、氨气、甲烷、氮气、氧气、一氧化二氮、一氧化氮、二氧化碳等^[67-68]。其中常用于土壤硒分析的有氢气、甲烷、氧气和氦气。屈明华等^[70]比较了甲烷和氧气作反应气的应用效果,结果显示在甲烷模式下,1μg/L 硒标准溶液信号强度大于 4000cps;在氧气模式下,1μg/L 硒标准溶液信号强度大于 2000cps。Bullock 等^[66]和 Henn 等^[69]采用氢气作反应气,有效减少了 *m/z* 77、78 和 80 处氩基多原子离子的质谱干扰,但无法消除溴、锆对⁷⁷Se、⁸⁰Se 和⁸²Se 的干扰,故仅能通过监测⁷⁸Se 分析煤中硒含量,在优

表 4 质谱分析土壤硒常见同质异位素干扰

Table 4 Isobaric interference in the determination of selenium in soil by ICP-MS

质荷比	丰度 (%)	同质异位素	氩基干扰离子	多原子离子	双电荷
⁷⁴ Se ⁺	0.89	⁷⁴ Ge ⁺	³⁶ Ar ³⁸ Ar ⁺ , ⁴⁰ Ar ³⁴ S ⁺	³⁷ Cl ₂ ⁺ , ⁵⁸ Fe ¹⁶ O ⁺ , ⁵⁸ Ni ¹⁶ O ⁺ , ³⁹ K ³⁵ Cl ⁺ , ⁴² Ca ¹⁶ O ₂ ⁺	-
⁷⁶ Se ⁺	9.36	⁷⁶ Ge ⁺	⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺ , ⁴⁰ Ar ³⁶ S ⁺ , ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ¹ H ⁺ , ³⁸ Ar ₂ ⁺	⁶⁰ Ni ¹⁶ O ⁺ , ⁴² Ca ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺ , ⁷⁵ As ¹ H ⁺	-
⁷⁷ Se ⁺	7.63	-	³⁸ Ar ₂ ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ , ³⁹ K ³⁸ Ar ⁺ , ³⁶ Ar ⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	⁶⁰ Ni ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁶⁰ Ni ¹⁷ O ⁺ , ⁷⁶ Ge ¹ H ⁺ , ⁷⁶ Se ¹ H ⁺ , ⁶⁰ Ni ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴² Ca ³⁵ Cl ⁺	¹⁵⁴ Sm ⁺⁺
⁷⁸ Se ⁺	23.78	⁷⁸ Kr ⁺	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺ , ⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ¹ H ₂ ⁺ , ³⁸ Ar ⁴⁰ Ca ⁺	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺ , ⁷⁷ Se ¹ H ⁺ , ⁶² Ni ¹⁶ O ⁺ , ⁴¹ K ³⁷ Cl ⁺	¹⁵⁶ Gd ⁺⁺
⁸⁰ Se ⁺	49.61	⁸⁰ Kr ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ca ⁺ , ⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ¹ H ₂ ⁺ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ K ⁺	⁴⁴ Ca ¹⁸ O ₂ ⁺ , ⁶⁴ Ni ¹⁶ O ⁺ , ⁶⁴ Zn ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁸ Ca ¹⁶ O ₂ , ³² S ¹⁶ O ₃ ⁺ , ⁷⁹ Br ¹ H ⁺	¹⁶⁰ Gd ⁺⁺ , ¹⁶⁰ Dy ⁺⁺
⁸² Se ⁺	8.73	⁸² Kr ⁺	⁴⁰ Ar ₂ ¹ H ₂ ⁺ , ⁴⁰ Ar ⁴² Ca ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ₃ ⁺	⁸¹ Br ¹ H ⁺ , ⁶⁶ Zn ¹⁶ O ⁺ , ⁶⁸ Zn ¹⁴ N ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ₃ ⁺ , ⁶⁵ Cu ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁸¹ Br ¹ H ⁺	¹⁶⁴ Dy ⁺⁺
⁸⁰ Se ¹⁶ O ⁺	-	⁹⁶ Ru ⁺ , ⁹⁶ Zr ⁺ , ⁹⁶ Mo ⁺ , ⁵⁶ Fe ⁴⁰ Ar ⁺	-	⁹⁵ Mo ¹ H ⁺	¹⁹² Os ⁺⁺

化条件下,仪器和方法的检出限为 $0.01\mu\text{g/L}$ 。de Feudis等^[71]使用具有八极杆碰撞反应系统的 ICP-MS(Agilent 7900)分析了土壤中多个提取态硒含量,经与标准物质给定值比较,结果符合要求。Liu等^[72]采用微波消解ICP-MS碰撞模式监测⁸²Se,建立了分析土壤硒的方法,检出限为 0.1449ng/L ,线性范围为 $1\sim 100\mu\text{g/L}$ 。并分析了土壤形态成分标准物质 GBW07445 中的硒,RSD 为4.4%。

值得关注的是,在质谱分辨率不足的前提下,仅依靠 CRC 技术无法完全消除硒的质谱干扰,与多重四极杆技术的结合能够较好地解决该问题。林立等^[73]分别采用低分辨四极杆质谱常规模式、加氢加氢模式、加氧模式和加氧-双四极杆(SQ-O₂)模式对土壤标准物质中的⁸⁰Se 进行分析,结果表明在常规模式下进行土壤硒分析,干扰较多,无法得到满意结果;加氢加氢模式无法消除稀土干扰;在加氢模式下,加重了⁷⁹BrH⁺带来的干扰;采用加氧单四极杆模式分析,虽然解决了氯、溴、稀土的干扰问题,又引发了锆、锆、钼、钨等的干扰,且无法通过线性扣除干扰影响;采用加氧-双四极杆模式测定,上述干扰问题均能得以解决。说明 CRC 技术存在固有缺陷,即缺乏质量甄别能力。

为克服上述局限,美国 Agilent 公司于 2012 年推出三重四极质谱(ICP-MS/MS),其在八极反应池前后均添加四极杆质量分析器,有效过滤进入反应池的离子质量,极大地提高了干扰分辨力^[74],在超痕量分析领域具有显著优势。Gil-Díaz等^[75]使用¹⁰³Rh 作内标,采用三重四极杆 ICP-MS 加氧模式,将⁷⁷Se 转化为⁹³SeO 进行分析(⁷⁷Se + ¹⁶O → ⁹³SeO),有效避免了双电荷稀土元素干扰(主要是¹⁵⁴Sm⁺⁺、⁵⁴Gd⁺⁺),获得满意结果,回收率为 70%~134%($n=3$)。Bolea-Fernandez等^[76]以氟化甲烷和氦气混合气作反应气,使用 ICP-MS/MS 分析河口沉积物标准物质(NBS SRM1646)硒含量,分析结果与给定值的绝对误差 < 0.05。该模式下分析⁸⁰Se,检出限可低至 4ng/L 。

(3) 同位素质谱分析技术

同位素质谱(IDMS)是分析化学的前沿技术,既可分析元素总量,也可分析形态含量^[74],还能用于土壤硒迁移示踪工作^[77],是研究土壤硒迁移转化机理的有效手段之一。

硒同位素质谱分析技术可满足高精度分析要求,前提是需进行硒分离纯化,并与具有高分辨力的检测器联用,如多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP

-MS)^[78]。Pons等^[79]建立了 HG-MC-ICP-MS 同位素双稀释剂(⁷⁶Se-⁷⁸Se)分析硒的精准方法,硒信号灵敏度超过 1000V/ppm ,分析误差介于 $0.01\text{‰}\sim 0.025\text{‰}$ 。谭德灿等^[78]建立了 MC-ICP-MS 同位素双稀释剂(⁷⁴Se-⁷⁷Se)分析硒的精准方法,获得最优长期精准度为 $0.00\text{‰}\sim 0.10\text{‰}$ 。由此可见, IDMS 可作为应对超低硒分析挑战的有力工具。

2.2.3 X 射线分析技术

(1) X 射线荧光光谱技术

X 射线荧光分析法(XRF)因具有绿色无损、分析速度快的特点,在生物、材料分析领域备受青睐。由于土壤硒含量通常较低且基体干扰严重,XRF 在该领域分析能力无法与光谱和质谱类分析方法媲美,但与样品预浓缩技术相结合,能提高分析性能。

Marguí等^[80]探索了几种分析方法结合全反射 XRF 测定土壤硒含量的可能性,通过改进样品前处理工艺减少基质效应影响,开发了分散液液微萃取程序,该方法分析土壤硒检出限为 0.05mg/kg ,与光谱分析技术获得的检出限相当或更低。Kocot等^[81]建立了一种分散固相微萃取-XRF 测定硒的方法,并将其用于矿物、水体和生物材料硒分析。该方法以石墨烯为固体吸附剂,吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)为螯合剂,采用能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)对无机硒开展了形态分析和测定。在优化条件下,Se(IV)和 Se(VI)回收率分别为 $97.7\%\pm 5.0\%$ 和 $99.2\%\pm 6.6\%$,精密度(RSD)为 $5.1\%\sim 6.6\%$ 。允许获得最低检测限为 0.032ng/mL ,富集系数高达 1013 ± 15 。

(2) 同步辐射 X 射线吸收光谱技术

同步辐射 X 射线吸收光谱技术能够对土壤进行无损原位形态分析,其主要使用 X 射线吸收近边结构(XANES)区域对固体表面结构进行鉴定,该区域出现在吸收边缘下方 -20eV 和上方 $+50\text{eV}$ 之间,提供了有关元素氧化状态、相关配体和直接配位环境的信息,能够直接说明土壤硒的具体存在形式。

同步辐射技术能够补充现有形态分析技术的不足。Scheinost等^[82]分别使用同步辐射技术和分步提取方法对冶炼厂污染土壤进行形态分析,结果显示相比于同步辐射分析结果,分步提取方法未能识别与若干矿物相相关的物种,显示出同步辐射技术在土壤形态分析方面的优势。Favorito等^[50]借助同步辐射 X 射线吸收光谱技术,评价了分步提取程序对土壤硒形态的分离能力,证实了提取剂提取不完

全的现象。

该技术在土壤硒赋存机理研究方面具备强大优势。Qin 等^[83] 综合使用微聚焦 X 射线荧光光谱技术、X 射线衍射技术和 X 射线吸收精细结构谱技术,分析了废弃尾矿污染土壤中硒的存在形式,得出硒主要以 Se(Ⅳ)形式存在,Fe(Ⅲ)氢氧化物是 Se(Ⅳ)的宿主相。Nie 等^[84] 通过扩展 X 射线吸收精细技术分析了 Se(Ⅳ)在针铁矿上的吸附行为,发现 Se(Ⅳ)在中、低 pH 环境下形成双齿、强键合内球面配合物,其他物质可通过竞争/协同等作用方式影响其相互作用。

同步辐射技术应用于土壤硒形态分析,需注意 X 射线本身能够改变样品硒形态。研究发现 X 射线能够使 Se(Ⅵ)迅速还原为 Se(Ⅳ)^[37]。此外,同步辐射技术对土壤可流动相中物种的鉴定存在不足^[40],无法区分吸附到非晶态和晶态铁氧化物上的硒的参考光谱^[85]。

3 土壤硒标准物质研制现状

标准物质是用于地球化学样品分析质量控制的重要因素。目前具有硒含量定值的土壤标准物质可覆盖的土壤基体和硒含量范围有限,限制了大规模地球化学勘探和评价中对样品的有效监测。受制于土壤硒形态提取技术的发展,当前针对土壤硒原始

形态定值的标准物质和针对分步提取技术定义形态的标准物质的研制工作有待推进。

3.1 国外土壤硒标准物质

表 5 列出了部分能够通过国家标准物质资源共享平台查询到的国外研制的具备标准物质证书和硒含量定值的土壤标准物质。

从表 5 可以看出,欧洲、美国和日本是国际土壤标准物质的主要来源。相应标准物质全硒含量多在 1mg/kg 左右。除日本外,其余国家均未使用 AFS 技术对土壤硒含量进行定值,多采用 ICP-MS、AAS 和 INAA 方法。欧盟研制土壤标准物质时较为关注污染类土壤;美国土壤标准物质倾向于按地区进行研制;唯独日本研制的标准物质存在硒含量梯度划分,硒含量范围从 0.44mg/kg 跨越到 1175mg/kg。使用具有相同基体类型、具有梯度含量变化的系列标准物质对仪器进行标化,能够最大限度地降低仪器分析中因样品基体与标准溶液基体差异造成的误差。此类系列标准物质在分析中存在较大需求,也是中国紧缺的类型。

3.2 中国土壤硒标准物质

中国土壤地球化学标准物质研制起步于 20 世纪 70 年代末,现已研制了 54 种土壤成分分析标准物质,相关信息如下。

(1) 35 种土壤成分分析标准物质(GBW07401

表 5 具备硒含量定值的国际土壤标准物质

Table 5 Standard reference materials of soil with certified value of selenium developed by foreign nations

标准物质编号	研制机构	样品类型	硒含量 (mg/kg)	硒含量分析方法
BCR-320R	IRMM	河道沉积物	0.96±0.18	—
BCR-667	IRMM	河口湾沉积物	1.59±0.08	—
ERM-CC135a	LGC	被污染砖厂土壤	0.9±0.3	
LGC6145	LGC	被污染黏土	可提取硒含量 1.81±0.13	CRC-ICP-MS
LGC6187	LGC	河底沉积物	可提取硒含量 1.2±0.2	—
NIST-SRM-2706	NIST	新泽西土壤	0.3	INAA
NIST-SRM-2709a	NIST	圣华金土壤	1.5	CCT-ICP-MS
NIST-SRM-2710a	NIST	蒙大拿土壤Ⅰ	1	CCT-ICP-MS
NIST-SRM-2711a	NIST	蒙大拿土壤Ⅱ	2	CCT-ICP-MS
NIST-SRM-1646a	NIST	河口湾沉积物	0.193±0.028	RNAA, HYDR, ICP-MS
NIST-SRM-2586	NIST	铅污染地区土壤	0.6	HF-AAS
JSAC0461	JSAC	褐色森林土	0.44	AFS, HG-AAS, HG-ICP-MS, ICP-MS
JSAC0462	JSAC	褐色森林土	71.6±2.1	AFS, HG-AAS, HG-ICP-MS, ICP-MS
JSAC0463	JSAC	褐色森林土	141.5±3.6	AFS, HG-AAS, HG-ICP-MS, ICP-MS
JSAC0464	JSAC	褐色森林土	291.9±5.8	AFS, HG-AAS, HG-ICP-MS, ICP-MS
JSAC0465	JSAC	褐色森林土	587±13	AFS, HG-AAS, HG-ICP-MS, ICP-MS
JSAC0466	JSAC	褐色森林土	1175±26	AFS, HG-AAS, HG-ICP-MS, ICP-MS

注:IRMM—标准物质和测量协会; LGC—英国政府化学实验室; NIST—美国国家标准与技术研究所; JSAC—日本分析化学会。INAA—仪器中子活化分析; RNAA—放射中子活化分析; HYDR—氢化物发生-原子吸收光谱法。“—”表示标准物质证书中未明确说明硒分析方法。

~ GBW07408、GBW07423 ~ GBW07430、GBW07446 ~ GBW07457、GBW07385 ~ GBW07391)。均具备全硒含量定值,除 GBW07405 和 GBW07406 硒含量大于 1mg/kg,其余标准物质硒含量均较低;除 GBW07401 ~ GBW07408 使用原子荧光光谱法、比色法和极谱法对硒含量进行定值外,其余标准物质均仅使用原子荧光光谱法定值。

(2) 5 种土壤形态成分分析国家标准物质,包括:江苏太湖沉积物 (GBW07441)、北京土壤 (GBW07442)、湖北水稻土 (GBW07443)、城市街道尘土 (GBW07444) 和华南矿化区土壤组合样本 (GBW07445),是由国家地质实验测试中心于 2008 年研制。采用七步顺序提取法分析了土壤水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐植酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态、残渣态七种形态,定值了 16 种元素 (Cd、Cu、Pb、Zn、Mo、Co、Cr、Ni、Mn、Fe、Ca、K、As、Hg、Sb、Se) 的形态含量和总量,其中硒元素总量最高值为 (0.56 ± 0.012) mg/kg,满足了区域地球化学调查及矿产勘查的需要。

(3) 10 种具备稀盐酸提取态硒含量定值和水溶态硒含量定值的土壤有效态成分分析标准物质 (GBW07412a ~ GBW07417a, GBW07458 ~ GBW07461): 是由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所于 2010 年研制。其中,GBW07412a ~ GBW07417a 和 GBW07458 ~ GBW07461 定值了水溶态硒含量,最高值为 (15 ± 5) μ g/kg; GBW07412a、GBW07415a ~ GBW07417a、GBW07458 定值了稀盐酸提取态硒含量,最高值为 7.7 μ g/kg。

(4) 4 种富硒土壤成分分析标准物质 (GBW07900 ~ GBW07904): 是由中国地质大学 (武汉) 于 2018 年研制,硒含量介于 0.83 ~ 19.5 mg/kg。

4 存在问题和发展展望

人类活动加剧了土壤硒分布异质性,意味着样品类型和含量范围不断变化,要求土壤硒分析技术和标准物质研制能够随之发展,以保证分析质量。

当前土壤硒分析领域存在的问题和发展趋势是:①前处理技术相对仪器分析技术发展较缓,成为限制该领域发展的一大瓶颈。分步提取技术的出现为土壤硒形态提取开辟了新思路,但却未能完全解决提取专一性和提取过程硒形态转化的问题。这仍是一个充满挑战的课题。②质谱技术较光谱技术在痕量、超痕量分析领域具有显著优势,碰撞/反应池技术结合多重四极杆技术理论上能够实现无干扰测

定,且检出限低、检测线性范围广,是当前土壤硒分析领域的热点技术。③同步辐射 X 射线荧光技术具备强大的原位形态分析能力,能在一定程度上弥补前处理技术不足,但其无法鉴定可流动相物种形态,将其作为传统研究方法的补充是土壤硒分析的趋势和要求。④土壤硒标准物质研制滞后于分析技术的发展,无法满足分析质量监控需求,有待加强开展相关研制工作。

致谢: 感谢国家标准物质共享平台工作人员在国内外标准物质查询方面给予的指导和帮助。

5 参考文献

- [1] Banning H, Stelling M, Konig S, et al. Preparation and purification of organic samples for selenium isotope studies [J]. PLoS ONE, 2018, 13(3): 1-19.
- [2] Ali J, Tuzen M, Feng X, et al. Determination of trace levels of selenium in natural water, agriculture soil and food samples by vortex assisted liquid-liquid microextraction method: Multivariate techniques [J]. Food Chemistry, 2021, 344: 1-7.
- [3] Araujo A M, Lessa J H D L, Lima F R D D, et al. Adsorption of selenite in tropical soils as affected by soil management, ionic strength, and soil properties [J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2020, 20(1): 139-148.
- [4] Mansur E T, Barnes S-J, Savard D, et al. Determination of Te, As, Bi, Sb and Se (TABS) in geological reference materials and GeoPT proficiency test materials by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HF-AFS) [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2020, 44(1): 147-167.
- [5] Etteieb S, Magdoui S, Zolfaghari M, et al. Monitoring and analysis of selenium as an emerging contaminant in mining industry: A critical review [J]. Science of The Total Environment, 2020, 698: 1-14.
- [6] Tabein C B, Igarashi T, Villacorte-Tabein M, et al. Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies [J]. Science of The Total Environment, 2018, 645: 1522-1553.
- [7] Wen H, Carignan J. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(34): 7151-7165.
- [8] Liu Y, Tian X, Liu R, et al. Key driving factors of selenium-enriched soil in the low-Se geological belt:

- A case study in Red Beds of Sichuan Basin, China[J]. Catena, 2021, 196: 1–12.
- [9] Wadgaonkar S L, Nancharai Y V, Esposito G, et al. Environmental impact and bioremediation of seleniferous soils and sediments [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2018, 38(6): 941–956.
- [10] Wang Q Q, Yu S C, Xu C D, et al. Association between selenium in soil and diabetes in Chinese residents aged 35–74 years: Results from the 2010 national survey of chronic diseases and behavioral risk factors surveillance [J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2020, 33(4): 260–268.
- [11] Xiao K, Tang J, Chen H, et al. Impact of land use/land cover change on the topsoil selenium concentration and its potential bioavailability in a Karst area of southwest China[J]. Science of The Total Environment, 2020, 708: 1–8.
- [12] 秦海波, 朱建明. 中国典型高硒区硒的环境地球化学研究进展[J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 367–373.
- Qin H B, Zhu J M. Progress on environmental geochemistry of selenium in typical high-Se areas in China [J]. Current Biotechnology, 2017, 7(5): 367–373.
- [13] Winkel L H E, Vriens B, Jones G D, et al. Selenium cycling across soil–plant–atmosphere interfaces: A critical review[J]. Nutrients, 2015, 7(6): 4199–4239.
- [14] Floor G H, Román-Ross G. Selenium in volcanic environments: A review [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(3): 517–531.
- [15] Fernández-Martínez A, Charlet L. Selenium environmental cycling and bioavailability: A structural chemist point of view[J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2009, 8(1): 81–110.
- [16] Statwick J, Sher A A. Selenium in soils of western Colorado[J]. Journal of Arid Environments, 2017, 137: 1–6.
- [17] Armstrong J G T, Parnell J, Bullock L A, et al. Mobilisation of arsenic, selenium and uranium from Carboniferous black shales in West Ireland[J]. Applied Geochemistry, 2019, 109: 1–13.
- [18] Parnell J, Brolly C, Spinks S, et al. Selenium enrichment in Carboniferous shales, Britain and Ireland: Problem or opportunity for shale gas extraction? [J]. Applied Geochemistry, 2016, 66: 82–87.
- [19] Tuttle M L W, Fahy J W, Elliott J G, et al. Contaminants from cretaceous black shale: II. Effect of geology, weathering, climate, and land use on salinity and selenium cycling, Mancos Shale landscapes, southwestern United States [J]. Applied Geochemistry, 2014, 46: 72–84.
- [20] 周国华. 富硒土地资源研究进展与评价方法[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 319–336.
- Zhou G H. Research progress of selenium-enriched land resources and evaluation methods [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3): 319–336.
- [21] Pilon-Smits E, Winkel L, Lin Z Q. Selenium in plants, Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [22] 谈加香, 冯朝军, 耿丽婵. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中水溶性硒含量[J]. 化工管理, 2017(22): 50–52.
- Tan J X, Feng C J, Geng L C. Determination of water-soluble selenium in soil by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chemical Management, 2017(22): 50–52.
- [23] Dinh Q T, Cui Z, Huang J, et al. Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: A review [J]. Environment International, 2018, 112: 294–309.
- [24] He K Q, Yuan C G, Shi M D, et al. Accelerated screening of arsenic and selenium fractions and bioavailability in fly ash by microwave assistance[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 187: 1–8.
- [25] Gebreyessus G D, Zewge F. A review on environmental selenium issues[J]. SN Applied Sciences, 2018, 1(1): 55–74.
- [26] Myers T. Remediation scenarios for selenium contamination, blackfoot watershed, southeast Idaho, USA [J]. Hydrogeology Journal, 2013, 21(3): 655–671.
- [27] Bajaj M, Eiche E, Neumann T, et al. Hazardous concentrations of selenium in soil and groundwater in North-West India[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(3): 640–646.
- [28] Cao S, Duan X, Zhao X, et al. Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the largest coking plant in China [J]. Science of The Total Environment, 2014, 472: 1001–1009.
- [29] LeBlanc K L, Kumkrong P, Mercier P H J, et al. Selenium analysis in waters. Part 2: Speciation methods [J]. Science of The Total Environment, 2018, 640–641: 1635–1651.
- [30] Bailey R T. Review: Selenium contamination, fate, and reactive transport in groundwater in relation to human health [J]. Hydrogeology Journal, 2017, 25: 1191–1217.
- [31] Vinceti M, Crespi C M, Bonvicini F, et al. The need for a

- reassessment of the safe upper limit of selenium in drinking water[J]. *Science of The Total Environment*, 2013,443:633 – 642.
- [32] Xu Y, Li Y, Li H, et al. Effects of topography and soil properties on soil selenium distribution and bioavailability (phosphate extraction): A case study in Yongjia County, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 633:240 – 248.
- [33] Smažíková P, Praus L, Szúková J, et al. Effects of organic matter – rich amendments on selenium mobility in soils [J]. *Pedosphere*, 2019, 29(6):740 – 751.
- [34] Ma B, Fernandez – Martinez A, Grangeon S, et al. Selenite uptake by Ca – Al LDH: A description of intercalated anion coordination geometries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3):1624 – 1632.
- [35] Ullah H, Liu G, Yousaf B, et al. A comprehensive review on environmental transformation of selenium: Recent advances and research perspectives [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(2):1003 – 1035.
- [36] Fan J, Zeng Y, Sun J. The transformation and migration of selenium in soil under different Eh conditions [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(9):2935 – 2947.
- [37] Kopittke P M, Wang P, Lombi E, et al. Synchrotron – based X – ray approaches for examining toxic trace metal(loid)s in soil – plant systems [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2017, 46(6):1175 – 1189.
- [38] Reynolds R J B, Jones R R, Heiner J, et al. Effects of selenium hyperaccumulators on soil selenium distribution and vegetation properties [J]. *American Journal of Botany*, 2020, 107(7):970 – 982.
- [39] Tan L C, Nancharaiyah Y V, van Hullebusch E D, et al. Selenium: Environmental significance, pollution, and biological treatment technologies [J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(5):886 – 907.
- [40] Shaheen S M, Kwon E E, Biswas J K, et al. Arsenic, chromium, molybdenum, and selenium: Geochemical fractions and potential mobilization in riverine soil profiles originating from Germany and Egypt [J]. *Chemosphere*, 2017, 180:553 – 563.
- [41] Natasha, Shahid M, Niazi N K, et al. A critical review of selenium biogeochemical behavior in soil – plant system with an inference to human health [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234:915 – 934.
- [42] Tessier A P, Campbell P G C, Bisson M X. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844 – 851.
- [43] Fernández – Ondoño E, Bacchetta G, Lallena A M, et al. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172:133 – 141.
- [44] Shaheen S M, Ali R A, Abowaly M E, et al. Assessing the mobilization of As, Cr, Mo, and Se in Egyptian lacustrine and calcareous soils using sequential extraction and biogeochemical microcosm techniques [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 191:28 – 42.
- [45] 王亚平, 黄毅, 王苏明, 等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. *地质通报*, 2005, 24(8):728 – 734.
- Wang Y P, Huang Y, Wang S M, et al. Chemical speciation of elements in sediments and soil and their sequential extraction process [J]. *Geological Bulletin of China*, 2005, 24(8):728 – 734.
- [46] Fan J, Zhao G, Sun J, et al. Effect of humic acid on Se and Fe transformations in soil during waterlogged incubation [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 684:476 – 485.
- [47] Qin H B, Zhu J M, Lin Z Q, et al. Selenium speciation in seleniferous agricultural soils under different cropping systems using sequential extraction and X – ray absorption spectroscopy [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225:361 – 369.
- [48] 唐沫岚, 鲍征宇, 范博伦, 等. 顺序提取分离 – 氢化物发生 – 原子荧光光谱法测定富硒土壤中 5 种形态硒的含量 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2018, 54(4):408 – 412.
- Tang M L, Bao Z Y, Fan B L, et al. HG – AFS speciation analysis for 5 species of selenium in Se – rich soil with separation by sequential extraction [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(4):408 – 412.
- [49] Wang D, Dinh Q T, Thu T T A, et al. Effect of selenium – enriched organic material amendment on selenium fraction transformation and bioavailability in soil [J]. *Chemosphere*, 2018, 199:417 – 426.
- [50] Favorito J E, Luxton T P, Eick M J, et al. Selenium speciation in phosphate mine soils and evaluation of a sequential extraction procedure using XAFS [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229:911 – 921.
- [51] Wang M, Cui Z, Xue M, et al. Assessing the uptake of selenium from naturally enriched soils by maize (*Zea mays* L.) using diffusive gradients in thin – films

- technique (DGT) and traditional extractions [J]. Science of The Total Environment,2019,689:1 – 9.
- [52] 秦冲,施畅,万秋月,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用检测土壤中的无机硒形态[J]. 岩矿测试,2018,37(6):664 – 670.
- Qin C, Shi C, Wan Q Y, et al. Speciation analysis of inorganic selenium in soil by high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (6): 664 – 670.
- [53] Dodd J, Large D J, Fortey N J, et al. A petrographic investigation of two sequential extraction techniques applied to anaerobic canal bed mud [J]. Environmental Geochemistry & Health, 2000, 22 (4): 281 – 296.
- [54] Shaltout A A, Castilho I N B, Welz B, et al. Method development and optimization for the determination of selenium in bean and soil samples using hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2011, 85 (3): 1350 – 1356.
- [55] Busheina I S, Abobaker M M, Aljurmi E S, et al. Determination of selenium in environmental samples using hydride generation coupled to atomic absorption spectroscopy [J]. Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2016, 3 (2): 1 – 5.
- [56] Schneider M, Pereira É R, Castilho I N B, et al. A simple sample preparation procedure for the fast screening of selenium species in soil samples using alkaline extraction and hydride – generation graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2016, 125: 50 – 55.
- [57] Carvalho G S, Oliveira J R, Curi N, et al. Selenium and mercury in Brazilian Cerrado soils and their relationships with physical and chemical soil characteristics [J]. Chemosphere, 2019, 218: 412 – 415.
- [58] 韩亚,郭伟,汪洪. 电感耦合等离子体质谱(ICP – MS)法与氢化物发生 – 原子吸收光谱(HG – AAS)法测定土壤中硒含量的对比研究[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10 (3): 28 – 32.
- Han Y, Guo W, Wang H. Method comparison for determination of selenium in soil by ICP – MS and HG – AAS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10 (3): 28 – 32.
- [59] Castilho I N B, Pereira É R, Welz B, et al. Determination of selenium in soil samples using high – resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis [J]. Analytical Methods, 2014, 6 (9): 2870 – 2875.
- [60] Lessa J H L, Araujo A M, Silva G N T, et al. Adsorption – desorption reactions of selenium (VI) in tropical cultivated and uncultivated soils under Cerrado biome [J]. Chemosphere, 2016, 164: 271 – 277.
- [61] 钱薇,唐昊治,王如海,等. 一次消解土壤样品测定汞、砷和硒[J]. 分析化学, 2017, 45 (8): 1215 – 1221.
- Qian W, Tang H Y, Wang R H, et al. Determination of mercury, arsenic and selenium in soil by one – time digestion [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45 (8): 1215 – 1221.
- [62] 李美秀,齐少华. 微波消解 – 双通道原子荧光光谱法同时测定土壤中的硒和锑[J]. 化学分析计量, 2018, 27 (6): 81 – 86.
- Li M X, Qi S H. Simultaneous determination of selenium and antimony in soil by microwave digestion and double channel atomic fluorescence spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27 (6): 81 – 86.
- [63] 温晓华,邵超英,张琢,等. 悬浮液进样 – 氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中痕量砷锑硒[J]. 岩矿测试, 2007, 26 (6): 460 – 464.
- Wen X H, Shao C Y, Zhang Z, et al. Determination of trace arsenic, antimony, selenium in soil samples by hydride generation – atomic fluorescence spectrometry with slurry sample introduction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26 (6): 460 – 464.
- [64] 赵宗生,赵小学,姜晓旭,等. 原子荧光光谱测定土壤和水系沉积物中硒的干扰来源及消除方法[J]. 岩矿测试, 2019, 38 (3): 333 – 340.
- Zhao Z S, Zhao X X, Jiang X X, et al. Interference sources and elimination methods for the determination of selenium in soil and water sediment by atomic fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38 (3): 333 – 340.
- [65] Zhou F, Li Y, Ma Y, et al. Selenium bioaccessibility in native seleniferous soil and associated plants: Comparison between in vitro assays and chemical extraction methods [J]. Science of The Total Environment, 2020, 762: 1 – 10.
- [66] Bullock L A, Parnell J, Feldmann J, et al. Selenium and tellurium concentrations of Carboniferous British coals [J]. Geological Journal, 2019, 54 (3): 1401 – 1412.
- [67] Balcaen L, Bolea – Fernandez E, Resano M, et al. Inductively coupled plasma – tandem mass spectrometry (ICP – MS/MS) : A powerful and universal tool for the interference – free determination of (ultra) trace elements—A tutorial review [J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 894: 7 – 19.
- [68] de Souza J R, da Silva L, da Rocha M S, et al. Dynamic reaction cell – ICP – MS as a powerful tool for quality

- control of a Se – enriched dietary supplement [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10: 3088 – 3097.
- [69] Henn A S, Rondan F S, Mesko M F, et al. Determination of Se at low concentration in coal by collision/reaction cell technology inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 143: 48 – 54.
- [70] 屈明华, 陈雄弟, 倪张林, 等. DRC – ICP – MS 法测定土壤硒前处理方法研究 [J]. 土壤通报, 2019, 50(3): 698 – 703.
- Qu M H, Chen X D, Ni Z L, et al. Pretreatment for determination of soil selenium by ICP – MS with dynamic reaction cell [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2019, 50(3): 698 – 703.
- [71] de Feudis M, D' Amato R, Businelli D, et al. Fate of selenium in soil: A case study in a maize (*Zea mays* L.) field under two irrigation regimes and fertilized with sodium selenite [J]. Science of The Total Environment, 2019, 659: 131 – 139.
- [72] 刘芸, 曹国松, 程佩, 等. 微波消解 – ICP – MS 法测定土壤中的硒含量 [J]. 化学与生物工程, 2017, 34(11): 67 – 70.
- Liu Y, Cao G S, Cheng P, et al. Determination of selenium content in soil by microwave digestion – ICP – MS [J]. Chemistry & Bioengineering, 2017, 34(11): 67 – 70.
- [73] 林立, 王琳琳. 采用 ICP – MS/MS 对硒和砷检测的质谱干扰 [J]. 分析试验室, 2016, 35(3): 344 – 348.
- Lin L, Wang L L. Study on the interference of selenium and arsenic in different detecting conditions by ICP – MS/MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(3): 344 – 348.
- [74] Kumkrong P, LeBlanc K L, Mercier P H J, et al. Selenium analysis in waters. Part 1: Regulations and standard methods [J]. Science of The Total Environment, 2018, 640 – 641: 1611 – 1634.
- [75] Gil – Díaz T, Schäfer J, Keller V, et al. Tellurium and selenium sorption kinetics and solid fractionation under contrasting estuarine salinity and turbidity conditions [J]. Chemical Geology, 2020, 532: 1 – 10.
- [76] Bolea – Fernandez E, Balcaen L, Resano M, et al. Interference – free determination of ultra – trace concentrations of arsenic and selenium using methyl fluoride as a reaction gas in ICP – MS/MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(3): 919 – 929.
- [77] di Tullo P, Pannier F, Thiry Y, et al. Field study of time – dependent selenium partitioning in soils using isotopically enriched stable selenite tracer [J]. Science of The Total Environment, 2016, 562: 280 – 288.
- [78] 谭德灿, 朱建明, 李社红, 等. 同位素双稀释剂法的原理与应用 II: 应用部分 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2017, 36(6): 948 – 954.
- Tan D C, Zhu J M, Li S H, et al. The principle and application of isotopic double spike technique: The application [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2017, 36(6): 948 – 954.
- [79] Pons M L, Millet M A, Nowell G N, et al. Precise measurement of selenium isotopes by HG – MC – ICPMS using a 76 – 78 double – spike [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(2): 320 – 330.
- [80] Marguí E, Floor G H, Hidalgo M, et al. Analytical possibilities of total reflection X – ray spectrometry (TXRF) for trace selenium determination in soils [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(18): 7744 – 7751.
- [81] Kocot K, Leardi R, Walczak B, et al. Determination and speciation of trace and ultratrace selenium ions by energy – dispersive X – ray fluorescence spectrometry using graphene as solid adsorbent in dispersive micro – solid phase extraction [J]. Talanta, 2015, 134: 360 – 365.
- [82] Scheinost A C, Kretzschmar R, Pfister S, et al. Combining selective sequential extractions, X – ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(23): 5021 – 5028.
- [83] Qin H B, Takeichi Y, Nitani H, et al. Tellurium distribution and speciation in contaminated soils from abandoned mine tailings: Comparison with selenium [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(11): 6027 – 6035.
- [84] Nie Z, Finck N, Heberling F, et al. Adsorption of selenium and strontium on goethite: EXAFS study and surface complexation modeling of the ternary systems [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(7): 3751 – 3758.
- [85] Ryser A, Strawn D, Marcus M, et al. Microscopically focused synchrotron X – ray investigation of selenium speciation in soils developing on reclaimed mine lands [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(2): 462 – 467.

Review on Characteristics of Selenium in Soil and Related Analytical Techniques

YI Qin¹, CHENG Huang², SHANG Wen – yu¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China

2. Beijing Aerospace WKS Environmental Technology Co. , LTD, Beijing 100071, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The selenium content in most soils in the world is ultra – low and varies with the environment.
- (2) Methods with high sensitivity and a low detection limit are a basic requirement.
- (3) Reference materials with gradient content and certified speciation content of selenium are urgently needed.

ABSTRACT

BACKGROUND: Selenium is an essential micronutrient for humans. The spatial heterogeneity of selenium in soil is the main cause of various diseases and environmental problems. Selenium in soil is unevenly distributed across the globe, with most soils being low in selenium. Globally, the average selenium content in soil is 0.4mg/kg, while it is 346 – 2018mg/kg in typical high – selenium areas. Thus, accurate analysis of selenium in soil is of great significance in research on seleniferous soil. The reasonable use of reference materials can aid in the effective monitoring of the quality of analysis.

OBJECTIVES: To summarize the status of research on selenium in soil, and the development of the corresponding analytical methods and reference materials.

METHODS: This article describes the distribution characteristics, speciation, and migration and transformation characteristics of selenium in soil. Furthermore, the methods for extracting selenium speciation in soil, the progress of research on selenium content analysis technology, and the status of the development of soil selenium reference materials in recent years are summarized.

RESULTS: Because of limited advancements in the development of analytical techniques, research on the mechanism of migration and transformation is still incomplete. The emergence of sequential extraction techniques provides a new way to study the distribution, migration, and transformation of soil selenium speciation. However, this method is still under development and has many shortcomings, such as inadequate selectivity and inevitable speciation transformation. Atomic fluorescence spectroscopy is the mainstream approach for the analysis of selenium content in soil, especially in China. Mass spectrometry, with high precision and a low detection limit, and synchrotron radiation X – ray technology, with *in – situ* speciation analysis capabilities, offer significant advantages in the analysis of trace and ultra – trace elements and speciation analysis. There is a significant gap in the research on reference materials with gradient content and certified speciation content.

CONCLUSIONS: Methods with a low detection limit, high sensitivity, and matrix interference resistance are urgently needed. The combined application of sequential extraction, mass spectrometry, and X – ray fluorescence can promote research on selenium in soil. Moreover, related certified reference materials with gradient content and certified speciation content are in short supply.

KEY WORDS: soil; selenium; speciation; quantitative analysis; reference material