

元素硒的无机氧化动力学研究 I: 双氧水的氧化

路凯^{1,3}, 朱建明^{1,2*}, 徐文坡^{1,3}, 谭德灿^{1,3}

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 550081;
2. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室 北京 100083; 3. 中国科学院大学 北京 100049

摘要: 为了解环境中 Se 的氧化还原行为和潜在的环境风险, 本文采用氢化物发生器-原子荧光光谱法对元素 Se 与 H₂O₂ 作用的机理进行了实验研究。结果显示, H₂O₂ 可将元素 Se 快速氧化, 形成 Se⁴⁺ 和 Se⁶⁺ 的混合产物。反应分两步进行, 首先是元素 Se 被氧化为 Se⁴⁺, 而后是 Se⁴⁺ 转化为 Se⁶⁺。H₂O₂ 氧化元素 Se 的过程可用拟二级动力学方程描述, 速率常数为 0.0659 mL·μg⁻¹·h⁻¹。推测 H₂O₂ 分子在元素 Se 表层的吸附是 H₂O₂ 氧化元素 Se 的控制步骤。

关键词: 元素硒; 双氧水; 氧化动力学; 反应机制

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2017)01-0075-07 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2017.01.009

The Kinetic Study on the Abiotic Oxidation of Elemental Selenium I: Oxidation by Hydrogen Peroxide

LU Kai^{1,3}, ZHU Jian-ming^{1,2*}, XU Wen-po^{1,3}, TAN De-can^{1,3}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550081, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: For the purpose of understanding the redox behavior and potential environmental risks of Se, in this paper, hydride generator-atomic fluorescence spectrometry was used in studying the kinetic mechanism of elemental selenium oxidized to Se oxyanions by H₂O₂. The experimental results showed that elemental Se can be oxidized to the mixture of Se(IV) and Se(VI). This reaction is carried out in two steps: The first is that elemental Se is oxidized to Se(IV), and Se(IV) oxidized to Se(VI) in the second step, which indicates that the oxidation of elemental Se by H₂O₂ can be described by the pseudo second-order rate law with rate constants of 0.0659 mL·μg·h. According to experimental data, we suggested that chemical adsorption of H₂O₂ molecules onto the elemental Se surface is the rate-controlling step.

Key words: elemental selenium; hydrogen peroxide; oxidation kinetics; reaction mechanism

硒(Se)是人与动物必需的微量元素。人体若长期硒摄入量低于 0.1 mg/kg, 会引起缺硒性反应症; 高于 1 mg/kg 的会引起硒中毒(Tan *et al.*, 2002; Dumont *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2008)。在近期的报道中, 高放废物地质处置中的核反应过程会产生半衰期核素 ⁷⁹Se(*t*_{1/2} = 3.77 × 10⁵ a) (Bienvenu *et al.*, 2007)。⁷⁹Se 具有化学和辐射双重毒性, 是高放废物地质处置中重点关注的几个放射性核素之一(Chen

et al., 1999; Grambow, 2008)。因此, 环境中硒的地球化学行为及生物可利用性一直备受环境、土壤、生命安全等科学领域的关注(Herring, 1991; Finkelman *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2004, 2014; Fordyce, 2007; 张莹等, 2007; Clark and Johnson, 2008; Winkel *et al.*, 2012; Mitchell *et al.*, 2013; Schilling *et al.*, 2014)。

硒与硫是同族元素, 具有类似硫的地球化学性

收稿日期: 2016-03-26 收到 2016-04-08 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41273029, 41473028, 41303099)

第一作者简介: 路凯(1989-), 男, 硕士研究生, 专业方向: 非传统稳定同位素与环境地球化学. E-mail: lukai@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 朱建明(1969-), 男, 教授, 研究方向: 环境与生物地球化学, 非传统同位素地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn.

质。氧化条件下,以 $\text{Se}(\text{VI})$ (SeO_4^{2-} 等) 和 $\text{Se}(\text{IV})$ (SeO_3^{2-} 、 HSeO_3^- 等) 的形态为主,前者具有较高的可溶性、易迁移,而 $\text{Se}(\text{IV})$ 更易吸附于铁锰氧化物、有机质、黏土矿物等的表面(Zhu *et al.* 2004)。在还原环境中,主要以元素 $\text{Se}(0)$ 或硒化物(-II)形式存在(Zhu *et al.* 2012)。元素 Se 或硒化物广泛分布在岩石、矿体、沉积物、土壤中(Zhu *et al.* 2004; Winkel *et al.* 2012)。如在高放废物地质处置库周围环境,常通过还原-沉淀作用以亚硒酸形式存在, ^{79}Se 转化为难溶于水的元素硒或硒化物(Chen *et al.* 1999)。在一些砂岩型铀矿中也已发现存在元素硒和硒化物组合(Thompson *et al.* 1956)。

已有研究表明, H_2O_2 是 As (Pettine *et al.* 1999)、 Fe (González-Davila *et al.* 2005) 等的重要氧化剂。元素 Se 是硒化物氧化的初级产物,同时也是高价溶解态硒还原沉淀的主要产物(Kang *et al.* 2013; Ma *et al.* 2014),但环境中 H_2O_2 与元素 Se 作用的动力学规律目前仍缺乏详实的研究报道。因此,开展元素 Se 与 H_2O_2 作用的研究对理解环境中 Se 的氧化还原行为和潜在环境风险评估具有重要意义。为此,本文主要采用氢化物发生器-原子荧光光谱法(Zhu *et al.* 2004; 秦海波等,2008; 朱建明等,2011; Winkel *et al.* 2012) (以下简称 HG-AFS),重点研究在一定条件下元素硒(Se^0) 被 H_2O_2 氧化至硒氧离子过程中的反应动力学及其机理。以期能够为后期元素硒氧化过程中的硒同位素分馏研究奠定基础,也能够为环境中硒的扩散、迁移、污染等的控制提供一定的参考,进而期望为地质早期海洋与大气氧的演化、地质环境中早期生命形成与演变的研究提供一定的证据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

本试验中使用的元素硒粉末购于上海山浦化工有限公司,纯度优于 99.9%。元素硒粉末呈现分散的单个微米级硒颗粒或硒颗粒的团聚体;亚硒酸钠固体(Na_2SeO_3) 购自天津市光复精细化工研究所,纯度优于 97.0%; $\text{Se}(\text{IV})$ 标准储备液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 购自国家标准物质中心,保存于 4 $^\circ\text{C}$ 冷藏柜中。标准工作液由储备液使用稀盐酸溶液逐级稀释,称量法配制,保存于 100 mL 棕色容量瓶中;双氧水(优级纯) 买自国药集团化学试剂有限公司,优级纯级 NaOH 购于天津科密欧化学试剂有限公司; HNO_3 和 HCl 购买于 Fisher 公司,为 Trace

metal 级。

实验用水均使用 18.2 MQ 的 Milli-Q 超纯水(简称 MQ 水)。为排除氧气干扰,使用前均用高纯氮气鼓泡 1 h,最终获得零溶解氧的 MQ 水(zero dissolved oxygen water,以下简称 ZDO 水)。100 mL 0.8 mol/L NaOH +3% H_2O_2 的混合储备液使用 ZDO 水配制,使用前高纯氮鼓气 1 h;称取 Na_2SeO_3 固体 79.6 mg,配制成硒浓度为 460 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Na_2SeO_3 储备液(中性),并用 0.22 μm 的特氟龙无菌滤头过滤,置于 4 $^\circ\text{C}$ 冰箱保存备用。

AG1-X8 阴离子树脂(200~400 目) 使用前均活化洗涤,保存于 0.1 mol/L HCl 溶液中;Biorad 柱使用前分别用 MQ 水和 6 mol/L HCl 浸泡洗涤;实验所使用的玻璃器皿和 PFA 杯均用 MQ 洗净后于 7.5 mol/L HNO_3 中煮沸,再用 MQ 水冲洗 3~5 次,晾干备用;15 mL 或 50 mL 离心管均用 10% HNO_3 浸泡 24 h, MQ 水冲洗,自然晾干备用。

1.2 双氧水氧化元素硒(Se^0) 的动力学实验

取 70 mL 0.8 mol/L NaOH +3% H_2O_2 的混合储备液,加入 2.8 mg 元素硒(Se^0) 粉末,同时放入 125 mL 血清瓶中,密封,快速混均,放入恒温摇床,于 27 $^\circ\text{C}$ 、150 rpm 匀速振荡。分别在 0.5 h、1 h、3 h、6 h、12 h、16 h、24 h、36 h 时取样,每次 0.25 mL,并用 0.22 μm 的无菌滤头过滤。

上述实验中,由于双氧水具有较强的氧化性,取样原液获得的不同产物间可能存在继续氧化,为阻止后续氧化反应的发生,将所取原液稀释 100 倍(0.1 mol/L HCl 介质) 后于 4 $^\circ\text{C}$ 冰箱保存,待测。

1.3 硒形态分析和浓度测定

1.3.1 AG1-X8 阴离子树脂分离产物 元素硒被氧化后,依据氧化剂氧化性的强弱和介质环境,可形成不同形态、价态的硒氧阴离子团,如 SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 、 HSeO_3^- 等。AG1-X8 阴离子树脂在中性环境下(Johnson and Bullen, 2004; Clark and Johnson, 2008; Mitchell *et al.* 2013) 对以阴离子形式存在的 $\text{Se}(\text{IV})$ 和 $\text{Se}(\text{VI})$ 离子团具有很强的吸附性,使用不同浓度的 HCl 可洗脱出不同价态的 Se 。为了能准确判定氧化产物形态以及该过程的硒同位素比值变化,对所取的样品溶液,均通过 AG1-X8 阴离子树脂来分离可能形成的 $\text{Se}(\text{IV})$ 和 $\text{Se}(\text{VI})$ 。

该分离步骤一般是将体积 1 mL 的 AG1-X8 树脂放入洗净的 biorad 柱中,用 10 mL 6 mol/L 的 HCl 清洗柱子,然后再用 10 mL MQ 水淋洗树脂备用;之后取一定体积的样品稀释溶液,放入 PFA 杯中,用

0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节其 pH 值为中性后样品上柱,用 5 mL MQ 水淋洗树脂;再用 5 mL 0.1 mol/L 的 HCl 淋洗树脂,用比色管收集溶液,此时洗脱出的应为 Se(IV) 离子;最后用 5 mL 5 mol/L 的 HCl 淋洗树脂,并用比色管收集含 Se(VI) 离子的淋洗液。该流程对 Se(IV) 和 Se(VI) 的纯溶液而言,Se(IV) 和 Se(VI) 的回收率均可达到 100%。

1.3.2 氢化物发生器-原子荧光光谱法浓度测试(简称 HG-AFS) Se(IV)、Se(VI) 分离物的测定:在含 Se(IV)、Se(VI) 阴离子团的淋洗液中,加入浓 HCl 调整其介质浓度为 5 mol/L HCl,于 90 °C 电热板加热还原 55 min,冷却后备用。取 2 mL 的还原液,加 MQ 水将其介质调整为与 HG-AFS 的 HCl 载液(0.72 mol/L HCl)一致,待测。HG-AFS 工作时的另一股载流质量分数分别为 0.2%、1.5% 的 NaOH 和 KBH₄ 的混合液。

未分离原液总 Se 的测定:取 1 mL 的稀释原液放入 PFA 杯中,加入 0.5 mL 的浓硝酸,90 °C 蒸至 20~30 μL 左右,将其用 5 mL 5 mol/L 的 HCl 转移到 30 mL 比色管中,90 °C 电热板加热还原 55 min,冷却后取 2 mL 还原液,其他步骤同上。

2 结果与讨论

2.1 氧化产物的形态判定

所有氧化实验的产物浓度数据列于表 1。0.8 mol/L NaOH + 3% H₂O₂ 混合溶液氧化元素硒(Se⁰) 粉末的实验中,经 AG1-X8 树脂分离的原液由 HG-AFS 进行简单的形态分析。结果表明,在原液中同时含有 Se(IV) 和 Se(VI),且 Se(IV)、Se(VI) 离子浓度的加和值与未经树脂分离的原液总浓度具有良好的-一致性(图 1),线性相关系数为 0.9982,斜率为 1.0244,说明在误差范围内原始未分离样品的总硒浓度与分离产物 Se(IV) 和 Se(VI) 离子的浓度加和值相同。另外,未经树脂分离的原液经浓 HNO₃ 加热处理,这使元素硒在氧化过程可能形成的中间产物(如硒代硒酸根离子)能完全转化为 Se(VI) 离子。据此,也可判定 H₂O₂ 氧化 Se⁰ 的过程几乎不会形成除四、六价硒氧离子外的中间产物。

根据标准条件下氧化还原电势(Eh₀)的大小关系(华彤文和杨骏英,1990;彭安等,1995):H₂O₂ > SeO₄²⁻ > SeO₃²⁻ > Se⁰,即 H₂O₂ 可氧化元素硒(Se⁰) 形成四、六价硒氧离子的混合液。由此,H₂O₂ 氧化元素硒(Se⁰) 所形成产物的形态分析结果与理论预测结果是一致的。

表 1 双氧水(H₂O₂) 氧化元素硒对应产物浓度数据
Table 1 Concentrations of different products during elemental Se oxidation by hydrogen peroxide(μg/mL)

取样时间/h	Se(IV) - 柱后 / (μg/mL) HG-AFS	Se(VI) - 柱后 / (μg/mL) HG-AFS	Se(IV) + Se(VI) / (μg/mL)	总 Se-未过柱 / (μg/mL) HG-AFS
0.5	4.34	0.17	4.51	4.59
1	6.68	0.59	7.27	7.35
3	7.24	2.81	10.05	10.22
6	5.93	5.46	11.39	11.20
12	3.21	8.42	11.62	11.77
16	2.23	9.96	12.19	12.01
24	1.35	11.61	12.95	12.80
36	0.57	12.52	13.09	13.05

注:HG-AFS 氢化物-原子荧光法浓度测定;Se(IV)+Se(VI) 为过柱后 Se(IV) 与 Se(VI) 浓度之和。

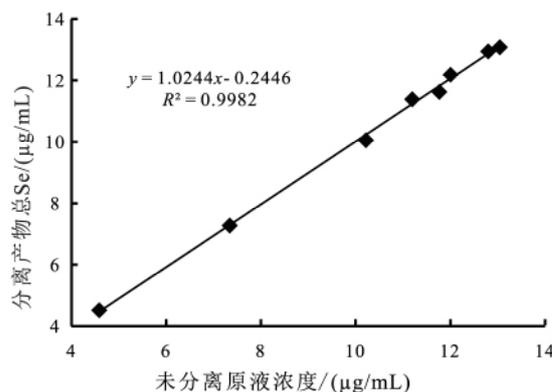


图 1 未分离产物总 Se 与分离产物 Se 浓度之间的关系 (H₂O₂ 氧化 Se⁰)

Fig.1 The relationship between Se contents in unprocessed liquid and the sum of Se(IV) + Se(VI) in processed liquid after AG1-X8 separation

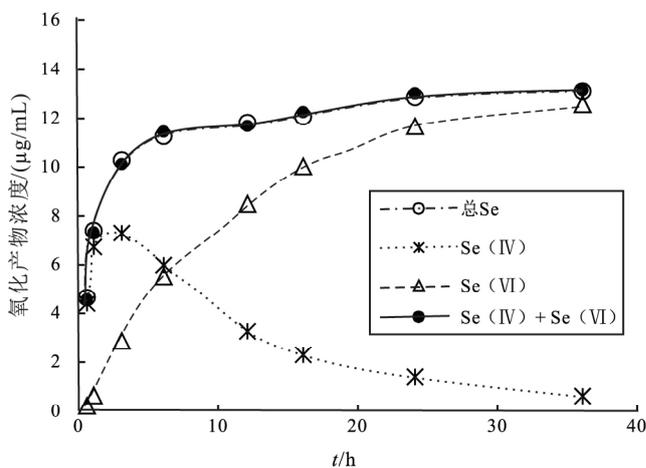
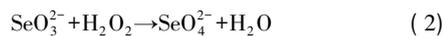
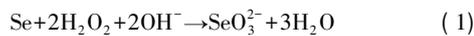


图 2 H₂O₂ 氧化元素硒的浓度变化曲线

Fig.2 Concentration changing of products in solution during elemental Se oxidation by H₂O₂

2.2 双氧水氧化元素硒的动力学模拟

27°C 下双氧水氧化元素硒的动力学过程如图 2 所示, 反应产物的总 Se 浓度先呈指数快速增大、后期趋于平衡的变化趋势; 相较于产物的总 Se 浓度, Se(VI) 的浓度呈慢速增大、后期稳定的变化规律。Se(IV) 与 Se(VI) 浓度变化的规律截然不同, 在起初的 3 h 内, SeO_3^{2-} 离子迅速生成, 此后不断减少; 在反应 6 h 时, SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 的浓度相等, 即两者浓度达平衡。至此, 可推测 H_2O_2 氧化元素硒 (Se^0) 可分以下两步反应:



对该实验反应产物 Se 浓度的均值(即分离产物浓度加和值与未分离产物浓度的均值)进行动力学模拟(图 3、表 2), 结果显示, 反应后期, H_2O_2 氧化 Se(IV) 的反应符合一级动力学方程; 而 H_2O_2 氧化元素硒的整体过程可用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程描述。所涉及的动力学微积分方程如下(Weston Jr and Schwarz, 1972; Kumar *et al.*, 2006; Lv *et al.*, 2006):

一级反应 微分式为

$$dC_t'/dt = -k_1 C_t' \quad (3)$$

积分后, 有

$$-\ln C_t' = k_1 t - \ln C_0 \quad (4)$$

拟一级反应 微分式为

$$dC_t/dt = k_1'(C_e - C_t) \quad (5)$$

对其积分, 有

$$-\ln(C_t - C_e) = k_1' t - \ln C_e \quad (6)$$

拟二级反应 微分式为

$$dC_t/dt = k_2'(C_e - C_t)^2 \quad (7)$$

对其积分, 其表达式变为

$$t/C_t = t/C_e + 1/(k_2' C_e^2) \quad (8)$$

式中: C_t' 为反应物 t 时刻的浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$), C_0 为反应物的初始浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$); C_t 为生成物在 t 时刻的浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$), C_e 为氧化平衡时生成物浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$); k_1 为一级氧化速率常数 (h^{-1}), k_1' 为拟一级氧化速率常数 (h^{-1}), k_2' 为拟二级氧化速率常数 ($\text{mL} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。实验拟合结果见图 3 和表 2。

产物总 Se 浓度均值的拟一级动力学拟合方程为(图 3 表 2): $-\ln(C_e - C_t) = 0.1381t - 1.8302$, 相关系数 $R^2 = 0.9349$, 拟一级氧化速率常数为 0.1381 h^{-1} , 计算的平衡氧化量为 $6.24 \mu\text{g}/\text{mL}$, 与实验最大氧化量 $13.07 \mu\text{g}/\text{mL}$ 相差 $6.83 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。而由拟二级拟合方程: $t/C_t = 0.0747t + 0.0847$, 可以得出 t/C_t ($\text{h}/(\mu\text{g}/\text{mL})$) 与时间 t (h) 的拟合线相关系数 R^2 高达 0.9992 , 拟二级氧化速率常数 k_2' 为 $0.0659 (\text{mL} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$, 计算的平衡氧化量为 $13.39 \mu\text{g}/\text{mL}$, 与 36 h 时实验获得的氧化量 $13.07 \mu\text{g}/\text{mL}$ 仅相差 $0.32 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。因此, H_2O_2 氧化元素硒 (Se^0) 的过程仅生成 Se(IV) 和 Se(VI) 阴离子团, 且生成 Se(IV) 和 Se(VI) 混合产物的过程遵循拟二级动力学反应规律, 并在反应 36 h 后, 该氧化过程近似达到平衡。

另外, 从理论上预测(反应式 1 和 2), 元素硒 (Se^0) 与 H_2O_2 完全反应的化学计量比为 1:3, 实验中这两者的摩尔比约为 1:2000, H_2O_2 显著过量。一般具有强氧化性的、过量的 H_2O_2 可持续氧化元素硒

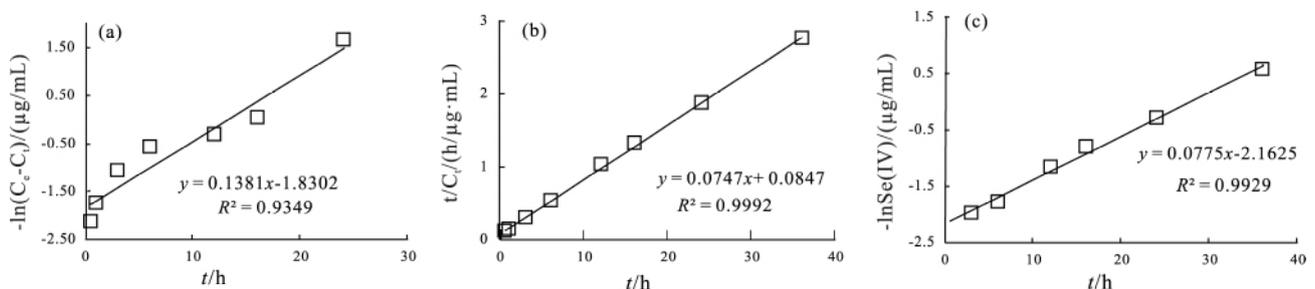


图 3 H_2O_2 氧化元素硒的动力学拟合线

Fig.3 Fitted curve of oxidation kinetic equation of elemental Se oxidation by H_2O_2

表 2 H_2O_2 氧化元素硒的动力学参数表

Table 2 Kinetic parameters of elemental Se oxidation by H_2O_2

Ce-实验值 /($\mu\text{g}/\text{mL}$)	拟一级动力学参数				拟二级动力学参数			
	Ce-计算 /($\mu\text{g}/\text{mL}$)	k_1' / h^{-1}	R^2	倍增时间 /h	Ce-计算 /($\mu\text{g}/\text{mL}$)	k_2' /($\text{mL} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2	倍增时间 /h
13.07	6.24	0.138	0.9394	5.02	13.39	0.0659	0.9992	0.57

(Se^0) ,但在氧化实验的后期 ,观察到 Se(IV) 离子浓度变化不同于 Se(VI) 离子且不断减小的奇特现象 ,这与理论预测不相符。此外 ,反应后期还观察到 Se(IV) 离子与 Se(VI) 离子的浓度几乎呈镜像变化的现象(图 2) ,暗示着 H_2O_2 氧化元素硒(Se^0) 的后期阶段以 Se(IV) 离子氧化为 Se(VI) 离子为主。对 3 h 后四价硒氧离子的浓度进行动力学模拟(图 3c) ,发现 $-\ln c_t = 0.0775t - 2.1625$,相关系数 R^2 为 0.9929。3 h 时 ,模拟获得的 SeO_3^{2-} 浓度为 $6.89 \mu\text{g/mL}$,与该时刻 SeO_3^{2-} 的浓度 $7.24 \mu\text{g/mL}$ 只相差 $0.35 \mu\text{g/mL}$,表明该时刻以后 H_2O_2 氧化 SeO_3^{2-} 为 SeO_4^{2-} 的反应符合一级动力学反应 ,速率常数 k_1 为 $0.0775(\text{h}^{-1})$,该特征与化学反应方程式(2)是一致的。由于 H_2O_2 氧化元素硒(Se^0) 的后期 ,体系中还存在多种物质(如 Se^0 、 SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 、 H_2O_2 等)和多种界面(如固-液、液-液) ,从单纯的 Se(IV) 浓度数据拟合得到的认识很难证实体系本身的特征。为此 ,本研究还做了补充实验 ,在室温(21 ± 2) $^\circ\text{C}$ 时 ,用 0.8 mol/L $\text{NaOH} + 3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 的混合溶液氧化了四价硒(SeO_3^{2-})。结果显示(图 4) ,反应物 Se(IV) 离子浓度的一级动力学拟合线为 $-\ln c_t = 0.0175t - 3.8379$,相关系数 R^2 为 0.9962 ,一级速率常数 k_1 为 $0.0175(\text{h}^{-1})$,模拟获得的反应物初始浓度为 $46.43 \mu\text{g/mL}$,与初始 SeO_3^{2-} 的浓度 $46 \mu\text{g/mL}$ 相差仅 $0.43 \mu\text{g/mL}$,进一步表明过剩的 H_2O_2 氧化 SeO_3^{2-} 为 SeO_4^{2-} 的反应符合一级动力学反应 ,且是 H_2O_2 氧化元素硒后期的主要反应过程。

2.3 双氧水氧化元素硒的反应机制

从元素 Se 的溶解性 ,可知在强碱性条件下 ,固体硒(Se^0) 粉末的表层可溶解活化形成一层犹如电子云状般的硒原子活化层。与内层未溶解活化的硒原子相比 ,这种溶解活化的硒原子层所受的束缚力较弱一些 ,容易反应 ,并对反应速率的大小有一定影响(见反应 1 及下文论述) 。根据上述 H_2O_2 氧

化元素硒反应动力学模拟的结果 ,可知该氧化反应的表观速率(即 $r = dC_t/dt$, C_t 为 t 时刻氧化产物的总浓度 , $\mu\text{g/mL}$) 可由被氧化的活化硒原子数目(用 $C_e - C_t$ 表示 , C_e 为氧化平衡时产物的总浓度 , $\mu\text{g/mL}$) 的平方值决定。氧化产物的浓度最终趋于平衡的实验结果表明 ,随反应时间增加 , $(C_e - C_t)$ 值不断减小 ,导致整个反应的速率(r) 也逐渐变小直至趋于 0 ,推测这极有可能与元素硒(Se^0) 微粒的形态、吸附、界面反应等密切相关。

实验所用元素硒(Se^0) 粉末的南东 M 图片显示(图 5) ,硒粉末多为球形 ,以粒径在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 范围内的球粒为主 ,呈团簇状聚集且团聚体中间形成空间通道 ,并在单个球粒或团聚体的表面附着有一定量的硒粉小颗粒(粒径大多小于 $1 \mu\text{m}$) ,这种现象表明硒颗粒表面具有一定的吸附能力。溶液中 H_2O_2 氧化元素硒(Se^0) 的过程可能经历了 H_2O_2 分子先吸附后被还原或吸附和还原同时发生的过程。在大多数情况下 ,拟一级动力学方程只能应用于吸附过程的初始阶段而不是整个阶段 ,而准二级动力学方程假定限速阶段可能为化学吸附 ,适用于很多研究(Kumar *et al.* 2006) 。从元素硒(Se^0) 被 H_2O_2 氧化的过程符合拟二级动力学方程的结果可知 ,具有强氧化性的 H_2O_2 分子主要通过化学吸附的方式先迅速附着在固体元素硒(Se^0) 的周围 ,在时间上同步或稍微滞后 ,吸附剂(Se^0) 与吸附质(H_2O_2) 分子在吸附界面(表层 Se^0 原子活化层) 也迅速发生电子转移 ,通过反应式(1) 消耗 H_2O_2 分子 ,快速生成 SeO_3^{2-} 离子 ,该过程中被吸附的 H_2O_2 分子的量控制着反应初期氧化反应的程度。此外 ,当 H_2O_2 氧化元素硒(Se^0) 形成硒氧离子后 ,部分硒氧离子(SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-}) 可能会被团聚体颗粒固定或吸附在硒微粒的表面 ,或进入团聚体形成的空间通道 ,并随着反应进行 ,使被固定的硒氧离子量不断积累。由于元素硒(Se^0) 团聚体的表面积及可供容纳外界离子的空间通道是有限的 ,随反应的进行 ,呈吸附形式

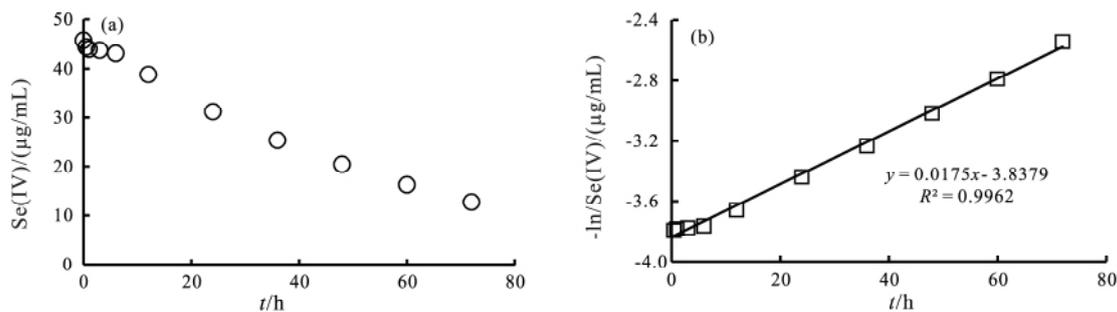


图 4 H_2O_2 氧化亚硒酸钠(Na_2SeO_3) 的浓度变化曲线(a) 及动力学拟合线(b)

Fig.4 Concentration(a) and fitted(b) curve of oxidation kinetic equation of selenite oxidized by H_2O_2

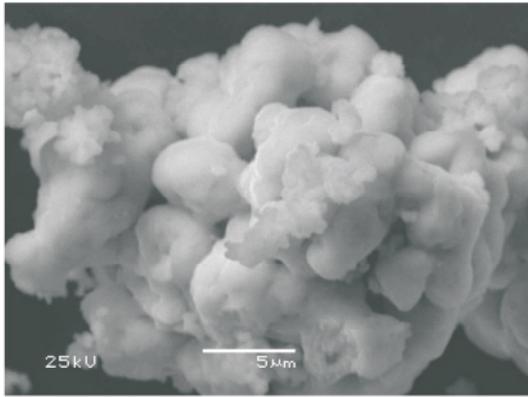


图5 元素硒(粉末)的扫描电镜图(南东 M)

Fig.5 SEM photo of elemental Se(powder)

的硒氧离子(SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-}) 可通过与原先吸附的 H_2O_2 分子相互竞争位点,或以包裹元素硒(Se^0) 的形式减小外界 H_2O_2 分子与硒(Se^0) 原子的反应。再者,根据不同形态 Se 的 Eh-pH 特性,元素硒(Se^0) 与固定的 SeO_4^{2-} 离子可能会在空间通道或接触界面发生化学归中反应,生成 SeO_3^{2-} 离子。从产物的总 Se 浓度变化规律来看(图 2) 随着被固定的硒氧离子量的增大,推测元素硒原子的表面最终可能形成了一层硒氧离子隔层,阻碍过剩的 H_2O_2 分子与元素硒(Se^0) 接触,使整个反应最终平衡。在氧化反应的后期, SeO_4^{2-} 离子达到平衡暗示着 H_2O_2 氧化 SeO_3^{2-} 生成 SeO_4^{2-} 的反应与元素硒(Se^0) 还原消耗吸附固定态 SeO_4^{2-} 的反应达到了平衡。因此,可以认为氧化产物 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 主要以包裹元素硒(Se^0) 为主、竞争吸附位点为辅的形式阻断外界 H_2O_2 分子与硒(Se^0) 原子的反应,进而影响 H_2O_2 分子在元素硒(Se^0) 表面的化学吸附作用,最终控制整个反应。

由此可知, H_2O_2 氧化元素硒(Se^0) 的反应是一个相对复杂的反应,涉及到 2 个反应并伴有 Se(IV) 中间价态离子的生成。反应产物的总 Se 浓度变化可用拟二级动力学方程来描述的实验事实,说明 H_2O_2 分子、 SeO_3^{2-} 以及 SeO_4^{2-} 等在元素硒(Se^0) 团聚体的表面和其所形成的空间通道中,发生的界面化学吸附作用是整个反应的控制步骤。类比于衰变反应的半衰期,本实验中可以得出 27°C 下 H_2O_2 氧化元素硒(Se^0) 的倍增期(Weston Jr and Schwarz, 1972; Wright, 1999) (表 2) 为 0.57 h,最终约 33% 的元素 Se^0 氧化为极易迁移和被生物利用的硒氧离子(以 SeO_4^{2-} 离子为主) (表 1)。最后, 27°C 时,从 H_2O_2 氧化元素硒(Se^0) 的动力学拟合参数来看,反

应后期阶段 SeO_3^{2-} 被氧化的一级反应速率常数为 0.0775 h^{-1} ; 而室温下(21 ± 2) $^\circ\text{C}$, H_2O_2 氧化亚硒酸钠的一级反应速率常数为 0.0175 h^{-1} 。前者速率约为后者的 4 倍,速率常数的差别极可能由温度的差异引起,表明该反应受温度的影响较大。

在自然界中,实际反应的程度与反应物浓度、pH 值、温度、反应时间等密切相关,实验结果在自然体系中的应用还需谨慎。虽然本文的实验条件(强碱性)与自然条件有所不同,但上述这些参数的获得,说明元素硒(Se^0) 与 H_2O_2 的反应十分强烈。无论是 H_2O_2 氧化元素硒还是亚硒酸钠,最终均形成迁移性最强且最易被生物利用的 Se(VI) 离子,存在较大的潜在环境风险。由此,或随雨水进入地面(Penkett *et al.*, 1979, 2007; González-Davila *et al.*, 2005)、或由植物体内部羟基自由基生成,亦或由高放射性地质体中水辐射分解生成的(Cooper and Lean, 1989; 黄贤黎等, 2013)、普遍存在于环境中的 H_2O_2 (Pettine *et al.*, 1999),即使其含量低、反应时间短,其对还原态元素硒(Se^0) 的氧化释放过程可能仍具有重要影响,这也可能是自然界中元素硒罕见发现的原因之一。

3 结论

本文通过实验模拟,研究了元素 Se^0 被 H_2O_2 氧化至硒氧离子过程中的反应动力学规律,并探讨了控制反应过程的可能机制。利用 HG-AFS 对反应溶液的形态分析表明, H_2O_2 氧化元素硒可形成四价和六价硒氧离子,反应的结果与通过氧化还原电势理论预测的结果一致。氧化动力学模拟的结果表明, 27°C 时, H_2O_2 氧化元素硒(Se^0) 的整个过程可用拟二级动力学方程来描述,速率常数为 $0.0659 \text{ mL} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。该反应的动力学机理是比较复杂的,与元素硒的形态、表面原子活化溶解、化学吸附等密切相关。 H_2O_2 分子在元素硒(Se^0) 表层的化学吸附有可能是 H_2O_2 氧化元素硒(Se^0) 反应的控制步骤。元素硒(Se^0) 的氧化实验结果表明, H_2O_2 可能存在的氧化作用不容忽视,尽管实际过程中这种作用的影响程度亟待进一步研究,但对理解不同环境介质中元素硒的迁移、转化和释放有着重要的指示意义,特别是对高放射性地质体中硒的无机氧化释放机理具有一定的指导作用。

致谢: 中国科学院地球化学研究所秦海波副研究员为本文的撰写和修改贡献了宝贵意见,梁良博

士、戴余优硕士、赵博硕士对本实验浓度数据的测定提供了无私的帮助,凌宏文工程师、唐扬工程师在仪器的维护和使用上给予了极大支持,谨致谢忱。

参考文献 (References):

- Bienvenu P, Cassette P, Andreolotti G, Bé M M, Comte J, Lépy M C. 2007. A new determination of ^{79}Se half-life. *Applied Radiation and Isotopes*, 65(3): 355-364
- Chen F R, Burns P C, Ewing R C. 1999. ^{79}Se : Geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms. *Journal of Nuclear Materials*, 275(1): 81-94
- Clark S K, Johnson T M. 2008. Effective isotopic fractionation factors for solute removal by reactive sediments: A laboratory microcosm and slurry study. *Environmental Science & Technology*, 42(21): 7850-7855
- Cooper W J, Lean D R S. 1989. Hydrogen peroxide concentration in a northern lake: Photochemical formation and diel variability. *Environmental Science & Technology*, 23(11): 1425-1428
- Dumont E, Vanhaecke F, Cornelis R. 2006. Selenium speciation from food source to metabolites: A critical review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(7): 1304-1323
- Finkelman R B, Belkin H E, Zheng B S. 1999. Health impacts of domestic coal use in China. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3427-3431
- Fordyce F. 2007. Selenium geochemistry and health. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 36(1): 94-97
- González-Davila M, Santana-Casiano J M, Millero F J. 2005. Oxidation of iron(II) nanomolar with H_2O_2 in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(1): 83-93
- Grambow B. 2008. Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. *Journal of Contaminant Hydrology*, 102(3-4): 180-186
- Herring J R. 1991. Selenium geochemistry—a conspectus. In: Severson R C, Fisher Jr S E, Gough L P eds. *Proceedings of the 1990 billings land reclamation symposium on se in arid and semiarid environments, western United States*. Denver: US Geological Survey Circular, 1064: 7-23
- Johnson T M, Bullen T D. 2004. Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 289-317
- Kang M L, Ma B, Bardelli F, Chen F R, Liu C L, Zheng Z, Wu S J, Charlet L. 2013. Interaction of aqueous $\text{Se(IV)}/\text{Se(VI)}$ with $\text{FeSe}/\text{FeSe}_2$: Implication to Se redox process. *Journal of Hazardous Materials*, 248-249: 20-28
- Kumar Y P, King P, Prasad V S R K. 2006. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper(II) ion from aqueous solution using *Tectona grandis* L.f. leaves powder. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2): 1211-1217
- Lv L, He J, Wei M, Evans D G, Duan X. 2006. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(4): 735-743
- Ma B, Nie Z, Liu C L, Kang M L, Bardelli F, Chen F R, Charlet L. 2014. Kinetics of FeSe_2 oxidation by ferric iron and its reactivity compared with FeS_2 . *Science China Chemistry*, 57(9): 1300-1309
- Mitchell K, Couture R M, Johnson T M, Mason P R D, Van Cappellen P. 2013. Selenium sorption and isotope fractionation: Iron(III) oxides versus iron(II) sulfides. *Chemical Geology*, 342: 21-28
- Penkett S A, Jones B M R, Brice K A, Eggleton A E J. 2007. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmospheric Environment*, 41(S): 154-168
- Penkett S A, Jones B M R, Brich K A, Eggleton A E J. 1979. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmospheric Environment* (1967), 13(1): 123-137
- Pettine M, Campanella L, Millero F J. 1999. Arsenite oxidation by H_2O_2 in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(18): 2727-2735
- Schilling K, Johnson T M, Mason P R D. 2014. A sequential extraction technique for mass-balanced stable selenium isotope analysis of soil samples. *Chemical Geology*, 381: 125-130
- Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, Li R B, Hou S F, Wang D C, Yang L S. 2002. Selenium in soil and endemic diseases in China. *Science of the Total Environment*, 284(1-3): 227-235
- Thompson M E, Roach C, Braddock W. 1956. New occurrences of native selenium. *American Mineralogist*, 41(1-2): 156-157
- Weston Jr R E, Schwarz H A. 1972. *Chemical kinetics*. New Jersey: Prentice-Hall
- Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, Grundl T, Leupin O X, Amini M, Charlet L. 2012. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding. *Environmental Science & Technology*, 46(2): 571-579
- Wright W G. 1999. Oxidation and mobilization of selenium by nitrate in irrigation drainage. *Journal of Environmental Quality*, 28(4): 1182-1187
- Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, Zhu X K, Wang X L. 2014. Selenium redox cycling during weathering of Se-rich shales: A selenium isotope study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 228-249
- Zhu J M, Johnson T M, Finkelman R B, Zheng B S, Sýkorová I, Pešek J. 2012. The occurrence and origin of selenium minerals in Se-rich stone coals, spoils and their adjacent soils in Yutangba, China. *Chemical Geology*, 330-331: 27-38
- Zhu J M, Wang N, Li S H, Li L, Su H C, Liu C X. 2008. Distribution and transport of selenium in Yutangba, China: Impact of human activities. *Science of the Total Environment*, 392(2-3): 252-261
- Zhu J M, Zuo W, Liang X B, Li S H, Zheng B S. 2004. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications. *Applied Geochemistry*, 19(3): 461-467
- 华彤文, 杨骏英. 1990. 普通化学原理. 化学教育, 11(1): 27
- 黄贤黎, 杨波, 刘义保. 2013. 水的辐射分解过程和产物及其对环境的影响. 能源研究与管理, 4(4): 32-35
- 彭安, 王子健, Whanger P D. 1995. 硒的环境生物无机化学. 北京: 中国环境科学出版社
- 秦海波, 朱建明, 李社红, 雷磊, 尚林波. 2008. 环境中硒形态分析方法的研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 27(2): 180-187
- 张莹, 刘桂建, 郑刘根, Chou C L, 齐翠翠. 2007. 中国煤中硒的环境地球化学. 矿物岩石地球化学通报, 26(4): 389-398
- 朱建明, 雷磊, 肖湘, 袁永强, 秦海波, 苏惠. 2011. 地衣芽孢杆菌对亚硒酸盐的还原. 矿物岩石地球化学通报, 30(3): 245-250

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 高剑峰)