

## FRAKCIONAČNÁ ANALÝZA SEDIMENTOV – LIMITÁCIE SELEKTIVITY SEKVENČNÉHO LÚHOVANIA

VIERA VOJTEKOVÁ<sup>a</sup> a ERIKA KRAKOVSKÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Katedra analytickej chémie, Ústav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 67 Košice,*

<sup>b</sup> *Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika*

Došlo 20.12.05, prepracované 20.3.06, prijaté 14.4.06.

Kľúčové slová: frakcionácia, ťažké kovy, jedнокroková a sekvenčná extrakcia, komplexačné činidlá, sedimenty, životné prostredie

### Obsah

1. Úvod
2. Frakcionácia vo vodno-sedimentárnych systémoch
3. Extrakčné postupy ako metodologický frakcionačný prístup
4. Záver

### 1. Úvod

Pre hodnotenie mobility prvkov vo vodno-sedimentárnych systémoch sa obvykle používa frakcionačná analýza a v rámci nej sekvenčné extrakčné postupy. Pre pôdy a sedimenty bolo vyvinutých mnoho týchto postupov, ktoré napriek kritickej diskusii ostávajú najpraktickejšou formou hodnotenia mobility prvkových kontaminantov v sedimentárnych a pôdnych prostrediach. Sekvenčné extrakčné postupy sú prijímané IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) a odporúčané ako štandardné k produkovaným certifikovaným referenčným materiálom (CRM). Článok diskutuje najviac používané extrakčné činidlá a schémy, približuje vývoj extrakcie ako metódy, objasňuje mechanizmus účinku jednotlivých extraktantov, zdôvodňuje smerovanie vývoja k „IRMM extrakčnému protokolu“ pre CRM 601, ktorý je jednou z výslednic vývoja v oblasti sekvenčného lúhovania. Porovnáva tiež informačný prínos sekvenčnej a jedнокrokovovej extrakcie do silného komplexačného činidla. Hodnotenie mobility kontaminantov sa postupne dostáva do európskych noriem, preto je vhodné uvažovať o jedнокrokových extrakciách do komplexačných činidiel, ako o ekonomicky (časovo) nenáročnej alternatíve a doplnku k „IRMM protokolom“, ktoré sú pokladané za referenčné. Môžu byť tiež formou rýchlej indikácie zmenenej mobility prvkov v monitorovanom prostredí.

### 2. Frakcionácia vo vodno-sedimentárnych systémoch

Sediment – živý, reaktívny, nestabilný a dynamický heterogénny systém – je z fyzikálneho hľadiska zmesou vodou neunášaných tuhých častíc v širokom diapazóne veľkostí. V závislosti od veľkosti častíc môžu byť na ne naviazané prvkové formy rôznymi spôsobmi. Ich distribúcia závisí od procesov, súvisiacich so zmenami hydrochemických podmienok. Simulácia týchto zmien v laboratórnych podmienkach je realizovaná aplikáciou sekvenčného lúhovania vo vybraných extrakčných činidlách (rešpektujúcich zmenu pH, red-ox potenciálu, koncentrácie sulfidov, atď.) končiacej celkovým rozkladom vzorky. Na základe takejto simulácie možno hodnotiť litogénny (antropogénny) pôvod prvkov v sedimentoch (pôdach). Stanovenie špecií (jednotlivých chemických foriem prvkov) v sedimente neplní účel. Sediment je chemicky nestabilný a niektoré prvkové formy v ňom existujú tak krátko, že sú prakticky nestanoviteľné<sup>1</sup>. Účelnejšie je monitorovať ich prestup do ostatných zložiek životného prostredia. Tomu vyhovuje frakcionačný prístup<sup>2–4</sup>. Frakcionačné štúdie realizované sekvenčným lúhovaním, prekonalí svoj vývoj<sup>4–10</sup> a predbehli čas, v ktorom boli pojmovo definované. Vznikli a používali sa v pôdnych laboratóriách pre určenie nutričnej hodnoty pôdy<sup>11</sup>. Vývoj prebiehal izolovane, výsledky laboratórií neboli porovnávané a porovnateľné. To priniesol až rýchly rast globálneho znečistenia ekotopu a s tým súvisiace dôsledky. Kategorizáciu existujúcich poznatkov, systematický výskum<sup>12</sup>, štandardizáciu extrakčných postupov<sup>3,5</sup>, štandardizáciu vzorky z hľadiska zrnitosti<sup>13</sup>, prvkovú distribúciu v jednotlivých zrnitostných frakciách<sup>14</sup>, porovnávacie a kinetické štúdie<sup>2,10,12,15–17</sup>, potrebu vývinu CRM ku každému normovanému postupu a k rozdielnym typom matric<sup>10,18,19</sup> priniesli posledné dve desaťročia. Legislatívne rámce s tým súvisiace sú regionálne uvádzané do platnosti už dlhší čas<sup>20,21</sup>, ale reálne účinná pre ochranu životného prostredia bude v rámci Európskej únie jej konečná legislatívna podoba. Zabezpečí štandardnosť postupov vo všetkých krokoch, vo všetkých monitorovaných zložkách a v dlhom časovom období, čo následne prinesie informácie o trendoch sledovaných zmien<sup>22–24</sup>. Zvýšené obsahy v živých organizmoch vyšších živočíchov a zmena toxického účinku v dôsledku metabolizmu sledovaného kovu<sup>25</sup> dáva spätnú informáciu o tom, že treba skontrolovať hladiny kontaminantov v zdrojoch<sup>26</sup> (napr. v sedimentoch ako akumuláčnom médiu) a venovať ich sanácii zvýšenú pozornosť. To všetko uzatvára cyklus systematickej, finančne a časovo náročnej práce, kde každá zmysluplná úspora znamená tiež ochranu životného prostredia.

### 3. Extrakčný postup ako metodologický frakcionačný prístup

Potvrdenie existencie rôznych väzbových foriem prvkov v sedimentoch (pôdach) viedlo k vývoju sekvenčných extrakčných postupov, ktorých cieľom je určenie prvkovej distribúcie medzi jednotlivými fázami sedimentovej (pôdnej) vzorky. Pri frakcionácii, realizovanej sekvenčnou extrakciou, dochádza k postupnému vymývaniu

jednotlivých tuhých fáz zo sedimentu a spolu s nimi k vymývaniu kovov asociovaných v (na) týchto fázach. Extrakcia je teda vhodným spôsobom určenia sedimentových fáz, i keď jednokrokové extrakčné postupy nie sú špecifické. Výluh obvykle obsahuje skupinu prvkových špecií s podobnými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. Špecifickosť možno zvýšiť vhodným zaradením extrakčných činidiel do extrakčnej sekvencie, v ktorom zvyšok z jedného extrakčného kroku je extrahovaný nasledujúcim činidlom v sekvencii. To vedie k „prekrytiu oblastí ex-

Tabuľka I

Extrakčné činidlá (postupy) a jednotlivé izolované fázy pôd a sedimentov

Extrahovaná fáza	Extrakčné činidlo (metóda potrebná na izoláciu)
Vodorozpustná (pôdny výluh)	voda <sup>35</sup> , odstreďovanie <sup>36</sup>
Voda z pórov sedimentu	vytesňovanie <sup>37</sup> , dialýza <sup>38</sup>
Iónovýmeniteľná	1 mol l <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub> <sup>39</sup> 0,05 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> <sup>39</sup> 1 mol l <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub> <sup>39,40</sup> 1 mol l <sup>-1</sup> KNO <sub>3</sub> <sup>41</sup>
Viazaná na organickú hmotu a čiastočne na sulfidy	0,1 mol l <sup>-1</sup> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>41</sup> 1 mol l <sup>-1</sup> NaOCl <sup>42</sup> 1 mol l <sup>-1</sup> EDTA <sup>43</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> COONa <sup>35,44</sup>
Viazaná na uhličitaný	CH <sub>3</sub> COOH <sup>35</sup> CH <sub>3</sub> COONa, pH 5 <sup>35,36</sup> EDTA <sup>45</sup>
Viazaná na amorfné a kryptokryštalické oxidy Mn a Fe, čiastočne na sulfidy	0,1 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH · HCl, pH 2 (cit. <sup>46</sup> )

Pozn.: ditioničitan – S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Extrakčné činidlo	Spôsob asociácie kovu so sedimentom (fáza)						
	iónovýmena	adsorpcia na povrchu	vyrážanie (CO <sub>3</sub> , S, OH)	kooptované s amorfnými oxidmi Fe a Mn	väzba na organickú hmotu	okludované v kryštalických oxidoch Fe a Mn	komponenty silikátového zvyšku
H <sub>2</sub> O	→						
Neutrálne soli	→	→					
CH <sub>3</sub> -COOH, (CH <sub>3</sub> -COO) <sup>-</sup>			→				
Kyselina šťaveľová			→				
NH <sub>2</sub> OH · HCl						→	
Zmesi kyselín							
Zásady				→	→		
				NaOH NaF			
Komplexačné činidlá			EDTA,	DTPA	a pod.		

Obr. 1. Schematické znázornenie publikovanej účinnosti najčastejšie používaných extrakčných činidiel (bodkované úseky znázorňujú „oblasti extrakčnej neistoty“)

trakčnej účinnosti“ a k vývoju efektívneho – sekvenčného extrakčného postupu (obr. 1). Neselektívnosť extraktantov nedovolila charakterizovať každú izolovanú fázu sedimentu. Používala sa „konceptia funkčne a operačne definovanej reaktivity prvku“<sup>27,28</sup>, ktorá preživala v priebehu vývoja tejto disciplíny<sup>4,29,30</sup> až do ujednotenia používanej terminológie v roku 2000 (cit.<sup>31</sup>). Porovnávacie štúdie viedli k záveru, že kovové formy viazané na sediment môžu byť hodnotené z pohľadu konkurenčnej adsorpcie, a adsorpčné charakteristiky sedimentu a extraktant určujúca asociácia kovu so sedimentom dáva informáciu o väzbovej forme prvku i o izolovanej tuhej fáze<sup>32</sup>. Činidlá sú teda len fázovo špecifické (napr.: pufrovaná  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – pre uhličitany, neutrálny  $\text{MgCl}_2$  – pre iónovymeniteľný podiel) a každé nasledujúce extrakčné spracovanie v sekvenčnom postupe je chemicky (fyzikálne) drastickjšie. Priebeh extrakcie potom hierarchicky hodnotí pevnosť väzby kovových foriem k rôznym fázam sedimentu: k najlabilnejšiemu – iónovymeniteľnému, potom uhličitánovému, redukovateľnému, oxidovateľnému a nakoniec rezistentnému zvyškovému podielu. Tu diskutované činidlá sú alternatívne použiteľné v jednokrokových aj sekvenčných extrakčných postupoch<sup>33,34</sup>. Príklady ich použitia sú uvedené v tab. I. Izolovanosť vývoja prispela k súbežnej publikácii mnohých aj analogických sekvenčných extrakčných postupov<sup>9,33–38,40–52</sup>. Podobnosť pôdnej a sedimentovej matrice umožňuje po optimalizácii ich alternatívnu aplikáciu. Používané a modifikované sú McLarenov-Crawfordov<sup>47</sup>, Millerov<sup>41</sup>, Englerov<sup>34</sup>, Presleyho<sup>35</sup>, Tessierov<sup>44</sup> Salomonsov-Förstnerov<sup>48</sup> (tab. II) a iné postupy<sup>33,40</sup>. Po optimalizácii sú niektoré z nich prijímané IRMM (cit.<sup>9</sup>) a prezentované ako extrakčné protokoly spolu s vyvinutým CRM (tab. III).

## Iónovymenné extraktanty

Iónovymeniteľný podiel prvku tvorí zlomok jeho celkového obsahu v sedimente. Adsorpčné charakteristiky stopových prvkov v sedimentoch sú ovplyvnené ich relatívnym nabožením v sedimentovej fáze a možno hovoriť o pomernom obsadení aktívnych miest sedimentového povrchu jednotlivými prvkovými špeciami<sup>29,32</sup>. Priebeh procesov na fázovom rozhraní sedimentu viedol k záverom: a) Adsorpcia prebieha na tých miestach povrchu, na ktorých sa nachádzajú funkčné skupiny s podobnými acidobázickými (koordinačnými) vlastnosťami ako ich náprotivok vo vode. b) Reakcie medzi kovovými špeciami vo vode a väzbovými miestami na tuhom povrchu sú podobné, reakciám mnoholigandového systému v roztoku a tak sú v súlade s koncepciou a matematickým formalizmom koordinačnej chémie. c) Tento zidealizovaný stav narúša tvorba elektrickej dvojvrstvy na fázovom rozhraní voda-sediment a tá v závislosti od pH a iónovej sily ovplyvňuje adsorpciu katiónov v reálnych systémoch. d) Pre daný adsorbent a pH je podiel adsorbovaného prvku „prvkovo špecifický“, čo spôsobujú rozdielne energie väzbových miest na povrchu pre každý prvok. Distribúcia prvkov v sedimente je tak ovplyvnená (v stave rovnováhy):

1. hustotou výskytu vysoko-energetických väzbových miest na povrchu,
2. pevnosťou kovovej väzby k sedimentovej fáze,
3. nabožením každej zložky v sedimente,
4. chemickou charakteristikou vodnej fázy (pH, koncentrácia rozpustených ligandov, atď.),
5. koncentráciou prvkových makrozložiek (možnosť konkurenčnej adsorpcie na vhodných väzbových miestach povrchu).

Tabuľka II

Príklady najpoužívanejších sekvenčných extrakčných postupov

Tessierov postup <sup>44</sup>		Salomons – Förstnerov postup <sup>48</sup>	
extrahovaná fáza	extrakčné činidlo	extrahovaná fáza	extrakčné činidlo
iónovymeniteľná uhličitany	1 mol l <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub>	iónovymeniteľná uhličitany	1 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>
Fe a Mn oxidy	1 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONa + CH <sub>3</sub> COOH; pH 5	amorfne Mn a Fe oxidy	1 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONa + CH <sub>3</sub> COOH; pH 5
viazaná na sulfidy a organickú hmotu	0,04 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH · HCl + 25% CH <sub>3</sub> COOH	kryptokryštalické Fe a Mn oxidy	0,1 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH · HCl + 0,01 mol l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>
sedimentový zvyšok	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> pH 2; 3,2 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> + 20% HNO <sub>3</sub>	viazaná na sulfidy a organickú hmotu	0,2 mol l <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; pH 3
	koncentrovaná HF + HClO <sub>4</sub>	sedimentový zvyšok	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> pH 2; 3,2 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> + 20% HNO <sub>3</sub>
			HF + HClO <sub>4</sub> (5:1)

Tabuľka III

IRMM protokol pre extrakciu sedimentov k referenčnému sedimentu CRM 601<sup>9</sup>

Krok	Extrakčné činidlo	Extrahovaná fáza	Objem [l]	Teplota [°C]	Čas extrakcie [h]
1	0,11 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH	adsorbovaná, iónovýmeniteľná, uhličitanová	0,04	22±5	16
2	0,5 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl pH 2; upravené HNO <sub>3</sub>	viazaná na oxidy Fe a Mn	0,04	22±5	16
3	8,8 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 1 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH 2	viazana na sulfidy a organickú hmotu	0,01	22±5	digescia 1 h
			0,01	85±5	digescia 1 h
			0,05	85±5	digescia 1 h
4	lúčavka kráľovská (ISO 11466)	sedimentový zvyšok		22±5	extrakcia 16 h

Na izoláciu iónovýmeniteľného podielu sa štandardne používajú neutrálne soli, ktoré uvoľňujú kovové ióny viazané elektrostatickými silami na záporne nabitých miestach povrchu (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, atď. – tab. IV)<sup>49,55</sup>. Afinita kationov 1. a 2. a-podskupiny periodickej sústavy prvkov je pre väčšinu reaktívneho povrchu sedimentu rádoovo menšia než afinita ťažkých kovov, čo je kompenzované zvýšením koncentrácie konkurenčného kationu (extrakčného činidla). Používajú sa roztoky solí s koncentráciou 1 mol l<sup>-1</sup>, i keď zriedenejšie sa viac približujú reálnym podmienkam (tab. IV). Na iónovýmene sa čiastočne podieľa i voda. Pri experimentálnej realizácii vodných výluhov riečnych sedimentov boli pozorované vyššie hladiny Cu, As a Sb, oproti obsahu v nadložných vodách, čo bolo spôsobené vyšším obsahom solí vo vode nadložnej oproti vode destilovanej, použitej na extrakciu a vplyvom vlastného extrakčného pohybu vzorky, ktorý je oveľa intenzívnejší ako pohyb sedimentových častíc v reálnych podmienkach vodného toku<sup>51</sup>. Aby sa úplne zabránilo iónovýmene vody, je potrebné pridávať k nej etylalkohol<sup>56</sup>. Prehľad extrakčných činidiel pre ostatné diskutované prvkové podiely možno nájsť v tu uvedenej citácii<sup>55</sup>. Extrakčná účinnosť neutrálnych solí závisí od druhu kationu (rôzna afinita k reaktívnym centráram na povrchu) a klesá v poradí H<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Štúdie udávajú zovšeobecnenú účinnosť iónovýmeny ka-

tiónov pre oxický sediment (pôdy) v poradí Cd > Zn > Cu = Pb, čo potvrdzuje platnosť všeobecnej afinity k väzbovým miestam na sedimentovom povrchu. Iónovýmeniteľné podiely extrahované z anoxických sedimentov sa rozpúšťali v poradí Fe > Mn > Zn > Ni > Cr > Pb > Cd > Cu, čo pravdepodobne spôsobili konkurenčne bežiacie red-ox reakcie<sup>50</sup>. Dusičnany sú akceptované ako iónovýmenné extrakčné činidlá. Netvorí stabilné komplexy s prechodovými prvkami, preto ich iónovýmenné reakcie majú kation-konkurenčný charakter (výhoda). Porovnanie extrakčných činidiel pre prvky v pôdach dokazujú vyššiu účinnosť Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v porovnaní so zodpovedajúcimi roztokmi NaNO<sub>3</sub> (cit.<sup>60</sup>), ale pre stanovenie iónovýmenných podielov Cd je roztok 0,1 mol l<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> najšpecifickejší. Toto zistenie sa premietlo do legislatívy a posunulo frakcionáciu z výskumnej do prakticko-legislatívnej roviny ako nástroj ochrany životného prostredia<sup>20</sup>. Extrakty sedimentov do MgCl<sub>2</sub> majú spravidla nízke obsahy Al, Si a organického uhlíka (MgCl<sub>2</sub> nenaruša íly, sulfidy, organickú hmotu). Rozpustnosť uhličitanov (2–3 %), a oxidov Fe a Mn je v neutrálnych roztokoch solí tiež veľmi nízka. Iónovýmenná účinnosť CaCl<sub>2</sub> je oproti MgCl<sub>2</sub> a NaCl vyššia o 10 až 20 % (cit.<sup>34,44</sup>). V roztokoch NH<sub>4</sub>Cl a CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> sa rozpúšťa značné množstvo CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> a ak tieto zložky nepri- spievajú ku kation-výmennej kapacite vo vzorkách, neu-

Tabuľka IV

Iónovýmenné roztoky neutrálnych solí<sup>55</sup>

Extrakčné činidlo	Koncentrácia; pH	Extrakčné činidlo	Koncentrácia; pH
CaCl <sub>2</sub>	0,01 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7 (cit. <sup>57</sup> )	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7 (cit. <sup>62</sup> )
MgCl <sub>2</sub>	1 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7 (cit. <sup>44</sup> )	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7 (cit. <sup>63</sup> )
NH <sub>4</sub> Cl	1 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7 (cit. <sup>58</sup> )	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7
BaCl <sub>2</sub>	1 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7 (cit. <sup>59</sup> )	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	1 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7 (cit. <sup>49</sup> )
NaNO <sub>3</sub>	0,1 mol l <sup>-1</sup> pH 7 (cit. <sup>60</sup> )		1 mol l <sup>-1</sup> ; pH 8 (cit. <sup>64</sup> )
KNO <sub>3</sub>	1 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7 (cit. <sup>61</sup> )		0,01 mol l <sup>-1</sup> ; pH 7 (cit. <sup>65</sup> )

trálny  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  môže zapríčiniť aj rozpúšťanie oxidokovových (Mn, Fe) povlakov na povrchu sedimentov<sup>52,66</sup>. Preto sa pre spoločnú extrakciu uhličitanovej a oxidokovovej fázy začal používať pufrovaný roztok  $\text{HO-NH}_2 \cdot \text{HCl}$  spolu s  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (cit.<sup>67</sup>). Pevnosť väzby a stabilita prechodových prvkov v chlorokomplexoch je menšia ako v octanoch. Extrakčná účinnosť octanov je v jednodložkových modelových roztokoch asi o 10 % vyššia ako u chloridov. Octany sú teda okrem kyselín najefektívnejšími extrakčnými činidlami pre iónovymeniteľný podiel<sup>44</sup>. Jeho uvoľnenie zo sedimentu možno ešte zlepšiť extrakciou do roztokov kyseliny octovej. Tá je sama o sebe menej účinná kvôli nízkemu obsahu  $\text{H}^+$  v jej roztoku ( $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ). Zmes  $\text{CH}_3\text{COOH}$  s octanmi ale utvorí tlmivý systém s vysokou extrakčnou účinnosťou. Koncentráciu  $\text{H}^+$  iónov v roztokoch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  možno do určitej miery zvýšiť prípravou koncentrovanejších roztokov, čo je ale príčinou spoločnej extrakcie iónovymeniteľnej a uhličitanovej fázy sedimentu<sup>4,9,51,52,68,69</sup>. Zaradenie takého kroku však robí lúhovací postup robustnejším. Je použitý aj v IRMM protokole<sup>9</sup> a v jeho modifikovaných verziách<sup>51,52,68</sup>. Pre nevýhodné rozpúšťacie a komplexačné vlastnosti  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  a  $\text{MgCl}_2$  boli extrakčné schémy (Tessier, Salomons-Förstner) modifikované tak, že extrakcia iónovymeniteľnej a uhličitanovej fázy je extrahovaná spoločne do roztoku  $0,11 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$  (pH 3)<sup>4,9</sup>. Činidlá typu EDTA, DTPA (kyselina dietyléntriámín-pentaoctová), HEDTA (kyselina hydroxyetyléntriámínioctová) uvoľňujú iónovymeniteľný podiel zo sedimentu, ale nie sú vhodné pre zaradenie do sekvenčného extrakčného postupu<sup>39,70</sup>. Kinetické štúdie potvrdili periodický časový priebeh desorpcie prvkov (v závislosti od vzorky prebieha minimálne v 2 stupňoch<sup>32</sup>) a význam zvyšovania pomeru objemu extrakčného činidla k hmotnosti navažky vzorky. Pri extrakčnom pomere nad 1:40 sa prudko zvyšuje obsah extrahovaného podielu<sup>30,32,51,52,68</sup>. Rýchle uvoľnenie prvého podielu kovov končí v časovom intervale 0,5–2 h a pokračuje pomalé uvoľňovanie s koncentračným maximom po 24 h extrakcie<sup>32,71</sup>. Normované jednokrokové extrakčné postupy ale uzančne používajú 1- a 6-hodinové lúhovanie.

#### Extrakčné činidlá rozpúšťajúce uhličitaný

Najpoužívanejším je okyslený pufrovaný octan amónny (sodný). Ako parciálny extraktant je začlenený do väčšiny lúhovacích postupov<sup>27</sup>. Lúhovanie do roztoku  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$  spolu s  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (pH 5) možno pokladať za takmer kvantitatívne, bez významného rozpúšťania organického podielu, Fe a Mn oxidov a hlinito-kremičitanových minerálov<sup>71</sup>. Počas 5-hodinovej extrakcie sa vylúhuje viac ako 99 % uhličitanového podielu<sup>44</sup>. Účinky pufrovaných octanov na fázu  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  oxidov závisí od zachovania oxidačno-redukčných podmienok počas extrakcie. V octanových roztokoch môže byť koextrahovaný sulfidický podiel zoxidovaný v priebehu sušenia sedimentu (možno zabrániť odvzdušnením extrakčného

činidla, prácou v inertnej atmosfére). Experimentálne podmienky ovplyvňujú všetky reakcie, prebiehajúce na fázovom rozhraní. Závisia od času vzájomného kontaktu a intenzity mechanického vytrepávania. Úplné rozpustenie uhličitanov okyslenými octanmi ale závisí aj od veľkosti častíc, extrakčného pomeru, typu, kryštalinity uhličitanovej fázy a obsahu uhličitanov v sedimente. Tlmivá kapacita octanového roztoku ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  spolu s  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) je dostatočná na úplné rozpustenie uhličitanov v sedimentoch s ich obsahom do 70 % (cit.<sup>44,71,72</sup>).

#### Kyslé extraktanty s redukčnými vlastnosťami

Používajú sa na redukciu  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  oxidov, ktoré sú v sedimente prítomné ako povlaky, tmeliaca hmota organického detritu a znovu vyžrážané druhotné minerály. Výsledky štúdií metódou sekvenčnej extrakcie a niektorých adsorpčných modelov dovoľujú predpokladať, že Fe a Mn oxidy sú spolu s organickými povlakmi povrchovo najaktívnejšie fázy v sedimentoch<sup>14</sup>. Rozmanitosť mineralogickej štruktúry určuje ich sorpčné vlastnosti a dôležitosť ako samostatnej sedimentovej fázy (sú prítomné vo formách kryštalických, kryptokryštalických i amorfných). Adsorbujú a inkludujú mnoho stopových prvkov a tým ovplyvňujú ich distribúciu. Kryštalické Fe a Mn oxidy sú odolnejšie voči pôsobeniu extrakčných činidiel ako kryptokryštalické a amorfné. Tie možno vymývať z povrchu zmenou oxidačno-redukčných pomerov v roztoku. Podobné zmeny v reálnych podmienkach vedú k zvýšeniu obsahov prvkov v pórových vodách sedimentu. Extrakciou kryštalických Fe a Mn oxidov roztokmi EDTA, zriedenej HCl a  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sa určovala distribúcia prvkov v autigenických fázach sedimentu a v nánosových vyvreninách<sup>73</sup>. Tieto extrakčné činidlá ale atakujú aj silikátovú maticu a organické podiely, preto sú pre zaradenie do sekvenčného postupu nevhodné. Dobré extrakčné médium pre oxidy Fe a Mn by malo mať kyslú, alebo komplexačnú a redukčnú zložku, ktorá by zabránila znovuvyžrážaniu Fe a Mn po ich uvoľnení do roztoku. Ďalší vývoj preto smeroval k použitiu kyslého extraktantu s redukčným účinkom:  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HO-NH}_2 \cdot \text{HCl}$  v zmesi s 25 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Táto zmes neredukuje obsah organicky viazaného uhlíka v sedimente<sup>44</sup> a jej publikáciou v Tessierovom postupe sa stala štandardným redukčným extrakčným krokom vo vývojovo mladších extrakčných postupoch<sup>10,33,48,49,74,75</sup>. Nízka hodnota pH (pH 2) tohto činidla spôsobuje čiastočné uvoľňovanie Si a Al (pri horúcej digescii)<sup>44</sup>. Amorfné a kryštalické Fe a Mn oxidy možno rozlíšiť extrakciou  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  pufrovaným roztokom kyseliny šťaveľovej v tme (katalytický účinok svetla na oxidáciu kryštalických Fe a Mn oxidov)<sup>48,72</sup>. Okyslený  $\text{HO-NH}_2 \cdot \text{HCl}$  a tlmivý roztok  $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$  sú pre amorfné Fe a Mn oxidy najpoužívanejšie<sup>39</sup>. Šťaveľan je pokladaný za špecifickejší ako  $\text{HO-NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , nakoľko minimálne narúša silikáty<sup>76–78</sup>. Limitujúci je preňho vysoký obsah jemnozrného magnetitu a silikátu s vysokým obsahom Fe. Šťaveľanom môže byť s amorfnými Fe a Mn oxidmi<sup>11</sup> koextrahovaný organický

podiel (tvorí komplexy s väčšinou kationov koordinovaných s organickou hmotou). Preto je uprednostňovaný HO-NH<sub>2</sub>·HCl, s porovnateľnou selektivitou, ale slabšími komplexačnými vlastnosťami<sup>9,10,44,48–50,66,75,79</sup>.

#### Extrakčné činidlá pre organický a sulfidický podiel prvkov

Na organickú hmotu a detritus je viazaný obsahovo významný podiel prvkov v sedimente. Hoci je kategorizovaný ako jedna fáza, obsahuje široké spektrum väzbových mechanizmov (adsorpcia, iónovýmena, tvorba komplexov). S organickým detritom (humínové a fulvokyseliny) je asociovaný „ľahko extrahovateľný organický podiel“. Ten sa uvoľňuje z povrchu:

1. rozpúšťaním v zásaditých roztokoch (nevýhodou je sprievodná hydrolyza; rozpúšťanie ílovitých materiálov; readsorpcia na reaktívnych miestach povrchu, ktoré vzniknú odstránením organického povlaku<sup>30</sup>),
2. oxidáciou (nevýhoda – súčasná oxidácia sulfidov a prvkových podielov viazaných na sulfidoch).

Výskum nepriniesol ďalšiu špecifikáciu v tejto oblasti. Pri voľbe extrakčného prostredia v tomto kroku sa zvažuje miera nevýhod oboch prístupov a miera nutnosti potlačiť oxidáciu sulfidov. Rozpustnosť organických látok v študovaných sedimentoch sa zlepšovala v použitých extrakčných činidlách v poradí NaOH, EDTA, DTPA, difosforečnan<sup>72</sup>. Najdôležitejší faktor je pH roztoku (obvykle pH 7–10). Nízke pH spôsobuje ubúdanie výťažku organickej hmoty, a zvýšenie výťažku amorfných Fe oxidov, ílov a iných aluminosilikátov. Roztoky citrónanu sodného a EDTA majú silnejšie komplexačné účinky a menej narušajú aluminosilikáty. Extrakcia organického podielu bola málokedy publikovaná samostatne. V pedológii boli používané aj extrakcie organickými rozpúšťadlami selektívne odstraňujúce proteíny, polysacharidy, peptidy, tuky, vosky, živice atď. Zaujímavé bolo použitie povrchovo aktívnych látok pre zvýšenie výťažku organického podielu v zásaditých roztokoch. V rutinných aplikáciách sa ale neuplatnili. Pri extrakčnom štúdiu organického podielu je praktické porovnať extrahované podiely s celkovým obsahom organického uhlíka (pre porovnanie veľkosti extrahovateľného a rezistentného organického podielu). Oxidácia ostáva najpoužívanejšou technikou pre uvoľnenie organického podielu. Používajú sa zásadité roztoky NaOCl a kyslé roztoky H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. NaOCl uvoľňuje viac organického uhlíka než H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (prednostné rozpúšťanie humínových kyselín v zásaditom prostredí; minimálny účinok na Si, Mn, Fe, a Al – použitie 5–6 % roztoku NaOCl, pH 8,5–9,5). Oxidácia v 30% roztoku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH 2–3) je podporná ohrevom na 85 °C (niekoľko hodín), a následným odparením do sucha. Používaním kyslých roztokov (pH 2) sa predchádza vyplavovaniu kationov z Fe<sup>3+</sup> hydroxidov vyzrážaných pri vyšších hodnotách pH. Spolu s oxidáciou organického podielu prebieha oxidácia sulfidov. Obsah zvyškovej organickej hmoty vo vzorkách sedimentov sa po tomto kroku pohybuje v rozsahu 15–20 % (cit.<sup>44</sup>). „Reziduálna organika“ obsahuje alkány

a rezistentný organický zvyšok. Uvoľnenie organického podielu má prebiehať bez narušenia silikátovej štruktúry sedimentu<sup>44,66</sup>. Ďalším vylepšením účinnosti tohto kroku je extrakcia dosucha odpareného zvyšku po oxidácii v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> roztokom 1 mol l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (pH 2, cit.<sup>50</sup>). V tejto podobe bol krok prijatý ako štandardný pre extrakciu organicko-sulfidického podielu a stal sa súčasťou mnohých ťuhovacích postupov<sup>9,30,44,48,53</sup>. Jeho nevýhodou je katalytický rozklad MnO<sub>2</sub> a tvorba šľaveľanu (v prípade pôd) v priebehu oxidácie, čo znižuje jeho ďalšiu oxidačnú účinnosť a v kyslých roztokoch dochádza k narušaniu ílov, Fe a Mn oxidov (pôsobenie šľaveľanu). Štúdie anoxických sladkovodných sedimentov potvrdili, že prvkový podiel získaný pri oxidácii v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rastie v poradí Mn < Fe < Cr ≤ Ni < Zn < Pb < Cd < Cu, čo je v čiastočnom súlade s rozpustnosťou sulfidov týchto kovov. Časť sulfidov ale ostáva v neextrahovateľnej forme; analýzy mikrosondou dokázali aj tvorbu pyritov vo vnútri organických častíc, ktoré sú veľmi pevné a pre pôsobenie extraktantu uzavreté agregáty<sup>80</sup>. V súčasnosti je skoro nemožné selektívne izolovať sulfidickú a organickú fázu sedimentu, čo robí prístup extrakcie organicko-sulfidickej frakcie zmesou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a okysleného CH<sub>3</sub>-COONH<sub>4</sub>, prístupom najsprávnejším a najpraktickejším zároveň. Použitie silnejších oxidačných činidiel a minerálnych kyselín by už narušilo silikátovú štruktúru sedimentovej (pôdnej) matrice.

#### Zmesi silných kyselín

Po odstránení vyššie uvedených sedimentových fáz v jednotlivých extrakčných stupňoch ostáva zvyšok zložený zo silikátových a iných rezistentných minerálov. Sedimentové rezíduum nie je environmentálne významné, ale jeho celkový rozklad a analýza obsahu vo zvyšku je nutnou kontrolou správnosti a presnosti extrakčného postupu. Kritériom pre voľbu mineralizačného kroku je rozklad vzorky bezo zvyšku. Kremičitanové zložky sedimentu vyžadujú mineralizáciu zmesou kyselín pri vysokých teplotách a tlakoch<sup>81</sup>, alebo horúcim rozkladom kyselinou fluorovodíkovou v kombinácii s inými minerálnymi kyselinami, z ktorých má aspoň jedna oxidačný účinok. Zmes kyselín HF+HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> pri normálnom tlaku má tiež dostatočnú účinnosť. Jej nevýhodou sú straty prchavých fluoridov, tvorba zrazeniny KClO<sub>4</sub>, a sekundárna tvorba zrazenín fluoridov MgAlF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, NaAlF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, a CaF<sub>2</sub> (cit.<sup>82</sup>), s ktorými môžu koprecipitovať aj Fe, Al, Zn, a Ti. Prísada kyseliny boritej pomáha rozpustiť niektoré zrazené fluoridy vznikajúce v priebehu rozkladu zmesou HF+HNO<sub>3</sub> (cit.<sup>83</sup>).

#### Extrakcia do roztokov silných komplexačných činidiel

Komplexačné činidlá sa používali v chémii pôd na určenie biopristupného podielu kovov. Ako vyplýva z uvedených faktov, roztoky silných komplexačných činidiel sú schopné uvoľniť podiely vodorozpustné, iónovymeniteľné, viazané na uhličitaný, amorfné oxidy Fe a Mn

(cit.<sup>72</sup>), „ľahko extrahovateľnú organiku“, a po úprave pH extrakčného prostredia, čiastočne aj na kryptokryštalické a kryštalické formy Fe a Mn oxidov<sup>55</sup>. Štúdie v tejto oblasti dovoľujú konštatovať, že extrahované podiely do roztoku silného komplexačného činidla sa po optimalizácii extrakčného pomeru a času v závislosti od prvku blížia k súčtu extrahovaných podielov reprezentujúcich iónovymeniteľný, uhličitanový, redukovateľný a čiastočne organicko-sulfidický podiel sekvenčného extrakčného postupu, s ktorým bola jedнокroková extrakcia porovnávaná<sup>51,52,68,84,85</sup>. To poskytuje informácie minimálne o mobilných a mobilizovateľných podieloch v sedimente. Porovnanie jedнокrokovvej extrakcie do roztoku silného komplexačného činidla a sekvenčného extrakčného postupu vedie k tvrdeniu, že jedнокroková extrakcia do vhodne zvoleného komplexačného činidla je po optimalizácii schopná uvoľniť mobilný, mobilizovateľný, v krajnom prípade všetok nereziduálny kovový podiel v sedimente. Tým poskytne predbežnú informáciu o litogénnom (antropogénnom) pôvode prvkov a znečistení nimi. Prostredníctvom jedнокrokovvej extrakcie do komplexačného činidla teda možno kontrolovať úroveň znečistenia a simulovať vstup mobilného a potenciálne mobilného podielu do vodného prostredia. Prítomnosť prvkových polutantov vo vodnom roztoku im umožňuje prestup cez rozhrania ďalších zložiek životného prostredia<sup>68,69,85</sup>.

#### 4. Záver

Jedнокroková extrakcia do silného komplexačného činidla sa ponúka ako zjednodušená alternatíva sledovania mobilných a mobilizovateľných prvkových podielov v sedimentoch. Diskusia a literárne odkazy poukazujú na možnosť kombinovať a čiastočne nahrádzať periodické kontroly sedimentárneho systému sekvenčnými extrakčnými postupmi, pomocou extrakcií jedнокrokových, do vhodne zvolených a odskúšaných komplexačných činidiel. Tie môžu slúžiť ako rýchly prostriedok odhadu zdrojov a charakterizácie kontaminačných vstupov do sedimentárneho prostredia, ako predbežná informácia o litogénnom (antropogénnom) pôvode prvkov, ako kontrola úrovne a simulácia vstupu mobilného podielu do vodného biotopu a to za neporovnateľne kratší čas a s nižšími finančnými nákladmi ako extrakcie sekvenčné<sup>2,3</sup>. Po adaptácii na regionálne podmienky môže byť vhodnou doplnkovou kontrolou a formou priebežného monitoringu znečistenia sedimentov (pôd). Z hľadiska ekonomickej a časovej nenáročnosti je vhodná ako alternatívny test k normovaným „IRMM postupom“ a môže byť formou rýchlej indikácie zmenenej mobility prvkových kontaminantov v monitorovanom prostredí. Takto získaná informácia o aktuálnom znečistení sedimentárneho prostredia je často dostačujúca na to, aby boli realizované správne rozhodnutia v oblasti ochrany životného prostredia.

#### Zoznam použitých skratiek

CRM	certifikovaný referenčný materiál (certified reference material)
DCB	dithioničitanovo-citrónanový tlmivý roztok (dithionite-citrate buffer)
DTPA	kyselina dietyléntriámín-pentaoctová (diethylenetri-amine-pentaacetic acid)
EDTA	kyselina etyléndiámín-tetraoctová (ethylenediamine-tetraacetic acid)
HEDTA	kyselina hydroxyetyléndiámín-trioctová (hydroxyethylenediaminetriacetic acid)
HF + HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	zmes kyselín fluorovodíkovej, dusičnej a chloristej
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
red-ox	oxidačne redukčný

*Autori ďakujú za finančnú podporu grantu VEGA 1/3149/06 a DAAD –11/2005.*

#### LITERATÚRA

1. Welz B.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 413 (1998).
2. Davidson C. M., Duncan A. L., Littlejohn D., Ure A. M., Garden L. M.: *Anal. Chim. Acta* 363, 45 (1998).
3. Ariza J. L. G., Giráldez I., Sánchez-Rodas D., Morales E.: *Anal. Chim. Acta* 414, 151 (2000).
4. Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P., v knihe: *Quality Assurance for Environmental Analysis.*, (Quevalier P., Maier E. A., Griepink B., ed.), kap. 20. Elsevier, Amsterdam 1995.
5. Rauret G., López-Sánchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. M., Quevauviller Ph.: *J. Environ. Monit.* 1, 57 (1999).
6. Žemberiová M., Zwaik A. Al Hakem, Farkašová I.: *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 229, 67 (1998).
7. Tokalioğlu Ş., Kartal Ş., Elci L.: *Anal. Chim. Acta* 413, 33 (2000).
8. Bódog I., Polyák K., Hlavay J.: *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 66, 79 (1997).
9. Fiedler H. D., Lopez-Sanchez J.-F., Rubio R., Rauret G., Quevauviller Ph., Ure A. M., Muntau H.: *Analyst* 119, 1109 (1994).
10. Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: *CEC/BCR Information Report EUR 14763 EN*, Brussels 1993.
11. LeRiche H. H., Weir A. H.: *J. Soil Sci.* 14, 225 (1963).
12. Baxter D. C., Frech W.: *Pure and Appl. Chem.* 67, 615 (1995).
13. Müller G., Ottenstein R., Yahya A.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 371, 637 (2001).

14. Lombi E., Sletten R. S., Wenzel W. W.: *Water Air and Soil Poll.* 124, 319 (2000).
15. Ianni C., Ruggieri N., Rivaro P., Frache R.: *Anal. Sci.* 17, 1273 (2001).
16. Perez C. B., Gonzales J., Gomez F.: *Analyst* 127, 681 (2002).
17. Fangueiro D., Bermond A., Santos E., Carapuça H., Duarte A.: *Anal. Chim. Acta* 459, 245 (2002).
18. Quevauviller P., Rauret G., Rubio R., Lopez-Sanchez J.-F., Ure A. M., Bacon J., Muntau H.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 357, 611 (1997).
19. Quevauviller P., Lachica M., Barahona E., Gomez A., Rauret G., Muntau H.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 360, 505 (1998).
20. The Swiss „Ordinance on Pollutants in Soils“ -VSBO/SR814.12, (1986).
21. Quevauviller P.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 354, 515 (1996).
22. Quevauviller P.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 370, 11 (2001).
23. Klich H.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 371, 1083 (2001).
24. Quevauviller P.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 371, 1085 (2001).
25. Grinberg P., Gonçalves R. A., de Campos R. C.: *Anal. Bioanal. Chem.* 383, 1044 (2005).
26. Bravo M., Lespes G., De Gregori I., Pinochet H., Gautier M. P.: *Anal. Bioanal. Chem.* 383, 1082 (2005).
27. Van Valin R., Morse J. W.: *Mar. Chem.* 11, 535 (1982).
28. Koplík R., Čurdová E., Mestek O.: *Chem. Listy* 91, 38 (1997).
29. Stumm W., Morgan J. J.: *Aquatic Chemistry*. Wiley, New York 1981.
30. Ure A. M., Davidson C. M.: *Chemical Speciation in the Environment*, Blackie Academic and Profesional, Glasgow 1995.
31. Templeton D. M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., Van Leuwen H. P., Lobinski R.: *Pure Appl. Chem.* 72, 1453 (2000).
32. Lion L. W., Altmann R. S., Leckie J. O.: *Environ. Sci. Technol.* 16, 660 (1982).
33. Shuman L. M.: *Soil. Sci.* 140, 11 (1985).
34. Engler R. M., Brannon J. M., Rose J., v knihe: *Chemistry of Marine Sediments*. (Yen T. F., ed.), str. 163. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor 1977.
35. Presley B. J., Kolodny Y., Nissabaum A., Kaplan I. R.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 1073 (1972).
36. Linehan D. L., Sinclair A. H., Mitchell M. C.: *Plant and Soil* 86, 147 (1985).
37. Sanders J. R.: *J. Soil Sci.* 34, 315 (1983).
38. Sayles F. L., Wilson T. R., Hume D. H., Mangelndorf P. C.: *Science* 181, 154 (1973).
39. Pickering W. F.: *Ore Geol. Rev.* 1, 83 (1986).
40. Sposito G., Lund L. J., Chang A. C.: *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 46, 260 (1972).
41. Miller W. P., McFee W. W., Kelley J. M.: *J. Environ. Qual.* 12, 579 (1983).
42. Shuman L. M.: *J. Soil Sci. Soc. Amer.* 47, 656 (1985).
43. Pickering W. F.: *Ore Geol. Rev.* 1, 95 (1986).
44. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: *Anal. Chem.* 51, 844 (1979).
45. Stover R. C., Sommers L. E., Silviera J.: *J. Water Poll. Fed.* 48, 2165 (1976).
46. Chao T. T.: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 764 (1972).
47. McLaren R. G., Crawford D. V.: *J. Soil. Sci.* 24, 172 (1973).
48. Salomons W., Förstner U.: *Environ. Technol. Lett.* 1, 506 (1985).
49. Tessier A., Campbell P. G. C.: *Anal. Chem.* 60, 1475 (1988).
50. Gupta S. K., Chen K. Y.: *Environ. Lett.* 10, 129 (1975).
51. Vojteková V., Mackových D., Krakovská E., Remetiová D., Tomko J.: *Chem. Pap.* 57 (3), 179 (2002).
52. Vojteková V., Mackových D., Krakovská E.: *Microchim. Acta* 150, 261 (2005).
53. Gibbs R. J.: *Geol. Soc. Am. Bull.* 88, 829 (1977).
54. Stumm W.: *Aquatic Surface Chemistry*. Wiley, New York 1987.
55. Gleyzes Ch., Tellier S., Astruc M.: *Trends Anal. Chem.* 21, (6-7), 451 (2002).
56. Kuznecov V. A., Šimko G. A.: *Metod postadijnych vytjažek pri geochimičeských issledovanijach*, str. 19. Nauka i Technika, Minsk 1990.
57. McGrath S. P., Cegarra J.: *Soil Sci.* 43, 313 (1992).
58. Rigol A.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 887 (1999).
59. Meguellati N., Robbe D., Marchandise P., Astruc M.: *J. Francais d'Hydrologie* 3, (39), 275 (1982).
60. Sauerbeck D. R., Rietz E.: *Rep. EUR 8022 (CA 99:193726) CEC*, Brussels 1983.
61. Gupta S.: *Environ. Technol.* 11, 229 (1990).
62. Shuman L. M.: *Soil. Sci.* 127, (1), 10 (1979).
63. Zeien H., Brümmer G. W.: *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gessellsch.* 59, 505 (1989).
64. Lin Z.: *Sci. Total Environ.* 198, 13 (1997).
65. Arunachalam J.: *Sci. Total Environ.* 181, 147 (1996).
66. Horowitz A. J., Eldrick K. A.: *Appl. Geochem.* 2, 437 (1987).
67. Chester R., Hughes M. J.: *Chem. Geol.* 2, 249 (1967).
68. Vojteková V., Krakovská E., Mackových D., Nováková J., Šoltýsová H.: *Slovak Geol. Mag.* 9, 133 (2003).
69. Vojteková V., Mackových D., Krakovská E., Remetiová, D., Tomko J.: *Hutní Analytika 2002, Luhačovice 15.–19.4. 2002*, Zborník prednášok, ( Helán V., ed.), str. 134.
70. Sommers L. E., Lindsay W. L.: *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 43, 39 (1979).
71. Wilber W. G., Hunter J. V.: *Water Resour. Bull.* 15, 790 (1979).
72. Cornelis R., Caruso J., Crews H., Heumann K. (ed): *Handbook of Elemental Speciation: Techniques nad Methodology*. Wiley, Chichester 2003.
73. Goldberg E. D., Arrhenius G. O.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 13, 153 (1958).
74. Bogle E. W., Nichol I.: *J. Geochem. Explor.* 15, 405



- (1981).
75. Rule J. H., Alden R. W.: *Est. Coast. Shelf Sci.* 34, 487 (1992).
  76. Heath G. R., Dymond J.: *Geol. Soc. Am. Bull.* 88, 723 (1977).
  77. Shuman L. M.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 1099 (1982).
  78. Landa D. R., Gast R. G.: *Clays Clay Miner.* 21, 121 (1973).
  79. Chao T. T., Liyi Z.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 225 (1983).
  80. Norrish K., Rosser H., Warren L. J.: *Appl. Geochem.* 1, 117 (1986).
  81. Krakovská E., Kuss H.-M.: *Rozklady v analytickej chémii*. Viena, Košice 2001.
  82. Förstner U., Schoer J.: *Environ. Technol. Lett.* 7, 295 (1984).
  83. Farmer J. G., Gibson M. J.: *At. Spectrosc.* 2, 176 (1981).
  84. Perez C. B., de Jesus Gonzales M., Fernandez Gomez E.: *Analyt* 127 (5), 681 (2002).
  85. Vojteková V.: *Kandidátska dizertačná práca*. Technická univerzita Košice, Košice 2004.

**V. Vojteková and E. Krakovská** (*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Sciences, P. J. Šafárik University, Košice, Slovak Republic*): **Fractionation Analysis of Sediments – Limitations in the Extractant Selectivity**

Sequential extraction procedures (SEPs) are commonly used for fractionation of solid element forms in sediments and soils. Many SEPs have been developed and, despite numerous criticisms, they remain very useful. This paper reviews extractants used in various schemes, with their advantages and disadvantages, and compares the use of SEPs with the single-step extraction with a strong complexing agent. The single-step leaching with a strong complexing agent (after optimisation of extraction conditions in accordance with local specificities) is able to release mobile and potentially mobile metal forms associated with specific sediment phases. With respect to the published experiments, it can be stated that the extraction with a strong complexing agent could well be used for the screening of sediment pollution. This is an economical and time-saving test supplementary to the recommended and attested IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) extraction protocol and can also be used as a rapid alarming indicator of element mobility changes in sedimentary systems. Usually, such information on stream sediment pollution is sufficient for decision making in environmental protection.