

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,  
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

# **Studium vazby arsenu v půdách a sedimentech pomocí sekvenčních extrakčních metod**

Bakalářská práce

Zuzana Grösslová



**Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Petr Drahoťa PhD.**

**Praha 2011**

**Poděkování:**

Tímto bych ráda poděkovala panu Mgr. Petru Drahotovi PhD. za trpělivost, s jakou opravoval tuto práci a za pomoc a rady, které mi dal při jejím zpracování.

## **ABSTRAKT**

Arsen je toxickým prvkem, který je i v malé míře velmi nebezpečný. Můžeme ho nalézt ve vodách, půdách i sedimentech. Znalosti o celkovém množství arsenu v pevných materiálech na dané lokalitě jsou sice užitečné, ale nepodá nám to žádné informace o tom, jak se tento prvek bude v prostředí chovat. V tuto chvíli přichází na řadu sekvenční extrakční metody, které nám pomáhají pochopit, jak by se mohl arsen v daném prostředí zachovat při změně podmínek. Při sekvenčních extrakčních metodách se snažíme nasimulovat běžné přírodní podmínky, a za pomoci postupně silnější a silnějších činidel získat informace o chování tohoto prvku v půdách a sedimentech. Cílem této bakalářské práce je představit arsen jako prvek, ale především shrnout nejpoužívanější a nejdůležitější extrakční metody navržené právě pro arsen.

Klíčová slova:

Arsen, sekvenční extrakční metody, půda, sediment

## **SUMMARY**

Arsenic is a toxic element that is very dangerous even in a small quantity. We can find it in waters, soil and sediments. Knowledge of the total quantity of arsenic in certain area is useful but it doesn't give us any information how can this element interacts with certain environment. Sequential extraction methods help us understand how arsenic might behave in certain environment during the changes of conditions. Sequential extraction methods try to simulate common natural conditions and with help of gradually stronger and stronger chemical reagents to get the information about arsenic behaviour in soil and sediments. The aim of this bachelor is to introduce this element and mainly to summarize the most widely used and important extraction methods for arsenic.

Key words:

Arsenic, Sequential extraction methods, soil, sediment

## OBSAH

1. ÚVOD .....	1
2. ARSEN .....	2
2.1 Vlastnosti arsenu .....	2
2.2 Výskyt arsenu .....	2
2.3 Vazba arsenu v půdách a sedimentech .....	3
2.3.1 Oxidy arsenu .....	4
2.3.2 Fe arseničnany .....	4
2.3.3 Další skupiny .....	5
2.4 Redukční vs. oxidační prostředí .....	5
2.5 Adsorpce arsenu .....	6
3. SEKVENČNÍ EXTRAKCE .....	8
4. FRAKCE SEKVENČNÍCH EXTRAKCÍ .....	9
4.1 Iontově výměnná frakce .....	9
4.2 Specificky adsorbovaná frakce .....	10
4.3 Redukovatelná frakce .....	10
4.3.1 Hydroxylamin ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) .....	11
4.3.2 Pufrovaný roztok šťavelanu a kyselina šťavelové .....	11
4.3.3 Ti(III)-citrát .....	12
4.4 Frakce rozpustná v kyselém prostředí .....	12
4.5 Oxidovatelná frakce .....	13
4.5.1 Peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) .....	13
4.6 Reziduum .....	14
5. NEVÝHODY SEKVENČNÍCH EXTRAKCÍ .....	15
5.1 Readsorpce, redistribuce .....	15
5.2 Nízká selektivita činidel .....	15
5.3 Příprava vzorků .....	15
5.4 Podmínky během extrakce .....	16
6. ZÁVĚR .....	17
7. POUŽITÁ LITERATURA .....	18

## 1. ÚVOD

Přestože je arsen relativně vzácný v přírodním prostředí a je až dvacátým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře, vyskytuje se ve zjištěných (i když poměrně malých) koncentracích prakticky ve všech půdách a sedimentech.

Vyšší koncentrace tohoto prvku se vyskytují převážně v půdách a sedimentech, jejichž zdrojovým materiálem jsou mineralizované horniny bohaté arsenem, a často také v oblastech ovlivněných antropogenní činností. Antropogenní příčiny zvyšující pravděpodobnost kontaminace prostředí arsenem mohou být různé provozy chemického průmyslu, úpravárenská činnost, těžba některých rud a jejich následné zpracování. Dalšími zdroji mohou být například pesticidy a herbicidy používané v zemědělství.

Dlouhodobé vystavení lidského organismu arsenu v pitné vodě má za následek různé zdravotní problémy, jako je několik typů rakoviny, kardiovaskulární nemoci, diabetes a neurologické problémy. Na základě takových zkušeností se světová zdravotnická organizace rozhodla snížit doporučené maximální množství arsenu v pitné vodě z 50 µg/L na 10 µg/L.

V současné době velmi malé ale přesto významné koncentrace arsenu v pitné vodě způsobují ohromné zdravotní problémy milionů lidí v některých z nejchudších států světa, jako je například Bangladéš, západní Indie, Taiwan, Mongolsko, Vietnam, Argentina, Chile, Mexiko a Ghana (Vaughan, 2006).

Jelikož je arsen velmi nebezpečným i v tak malých koncentracích, je velmi nutné sledovat nejen jeho celkové množství ve vodě, ale také zkoumat, jak by se tento prvek mohl mobilizovat do vodního prostředí z kontaminované půdy či sedimentu při změně okolních podmínek. K tomu je potřeba znát frakcionaci arsenu neboli vazbu arsenu ve zdrojovém kontaminantu. K tomu využíváme sekvenční extrakční metody, ve kterých se selektivním chemickým loužením snažíme uvolnit arsen vázaný v různých chemických formách na specifické minerální a organické substráty. Podmínky pro takové zkoumání chování arsenu vytváříme přidáváním různě silných činidel ustávající prostředí o specifickém pH, iontovém náboji a dalších vlastnostech.

Sekvenčních extrakčních metod existuje velká škála. Neexistuje však žádná jednotná metodika jejich provedení, neboť každé prostředí je trochu jiné a chování zájmových prvků se také liší. Velmi často je tedy potřeba použít odlišnou metodu, nebo popřípadě její část, abychom dosáhli nejlepší shody s vlastnostmi daného prvku v daném prostředí a vytvořili extrakční podmínky co možná nejpříhodnější k předpokládané vazbě kontaminantu. Cílem této bakalářské práce je shrnout a popsat nejdůležitější sekvenční extrakční metody používané pro arsen.

## 2. ARSEN

### 2.1 Vlastnosti arsenu

Arsen je polokov nacházející se v V.A skupině Mendělejevovy tabulky prvků. Leží pod dusíkem a fosforem. Jeho atomové číslo je 33 a atomová hmotnost 74,92.

Arsen se vyskytuje ve čtyřech oxidačních stavech a to v V, III, 0, -III (Metera a kol., 2003). V povrchových podmínkách je nejstabilnější v V. a III. oxidačním stavu. Elektronová konfigurace pro arsen je  $[\text{Ar}]3d^{10}4p_x^1 4p_y^1 4p_z^1$  (O' Day, 2006). Arsen má jen jeden stabilní izotop, a tím je  $^{75}\text{As}$  (Vaughan, 2006).

Elementární arsen se vyskytuje ve čtyřech barevných alotrofních modifikacích: žlutý, šedý, hnědý a černý arsen. Jeho nejstálější modifikací je nejběžnější kovová šedá forma s romboedrickou mřížkou s hustotou  $5,73 \text{ g/cm}^3$ , bodem tání  $817 \text{ }^\circ\text{C}$  (28 atm) a sublimující při  $-614 \text{ }^\circ\text{C}$  (Vaughan, 2006).

### 2.2 Výskyt arsenu

Arsen v biosféře, hydrosféře i atmosféře pochází primárně z litosféry (Pertold, 1998). Průměrný obsah arsenu v kůře je  $1,5 \text{ mg/kg}$  (1,5 ppm). Mezi běžnými horninami mají největší koncentrace arsenu jílovce a břidlice. Extrémně vysoké koncentrace můžeme najít také v uhlí (Vaughan, 2006). Pertold (1998) uvádí, že průměrný obsah v uhlí je mezi 12 a  $18 \text{ mg/kg}$ . V Českém masivu je velkým rezervoárem arsenu hnědé uhlí (Pertold, 1998). Pertold (1998) také uvádí, že uhelné sloje severočeské pánve obsahují v průměru  $40 \text{ mg/kg}$  arsenu, kdežto v pánvi sokolovské se nachází kolem  $333 \text{ mg/kg}$ .

V tabulce 1 jsou uvedeny informace o základních koncentracích arsenu v různých horninách, půdách a sedimentech.

Tabulka 1: Koncentrace arsenu v horninách, půdách a sedimentech (Smedley a Kinniburgh, 2002)

Horniny/sedimenty/ půdy	Průměrná koncentrace (mg/kg)	Rozsah koncentrací (mg/kg)
Bazalt	2,3	0,18 - 113
Andezit	2,7	0,50 - 5,80
Granit	1,3	0,20 - 15
Břidlice/fylit	18	0,50 - 143
Jílovce/mořské břidlice	3 - 15	< 490
Vápenec/dolomit	4,1	0,6 - 120
Evapority	3,5	0,1 - 10
Uhlí	-	0,3 - 35000
Říční sedimenty	5	
Kontinentální okrajové sedimenty	-	2,3 - 8,2
Rašelinové půdy	13	2 - 36

Lokálně se mohou vyskytovat mnohem vyšší koncentrace v místech, kde dochází ke znečištění prostředí z těžby nerostných surovin či jinými průmyslovými činnostmi. Je známo, že emise arsenu do atmosféry, jejichž zdrojem je lidská činnost, činí asi 30 tisíc tun ročně (tabulka 2); z přírodních zdrojů jich je více, a to kolem 45 tisíc tun (Pertold, 1998). Přírodními lokálními zdroji mohou být geotermální systémy, které mohou dramaticky zvýšit koncentrace arsenu, podle okolností 100 až 1000 násobně (Vaughan, 2006).

Tabulka 2: Zdroje arsenu podmíněné lidskou činností (Pertold, 1998)

Zdroje arsenu [v tisících tun/rok]	Atmosféra	Půda
Metalurgie mědi, niklu	14,3	67,5
Spalování uhlí	6,2	35,1
Chemikálie v zemědělství a lesnictví	3,5	4,6
Ocelářství	0,06	5,9
Vypalování lesů a pastvin	3,0	-
Výroba cementu	2,1	-

Mezi význačné vlastnosti arsenu, které mu umožňují akumulaci či migraci v jednotlivých složkách životního prostředí (v půdě, podzemních a povrchových vodách a jejich sedimentech) (1) se řadí jeho schopnost existovat ve více valenčních stavech, a to v rozmezí zcela běžných povrchových a přípovrchových podmínek litosféry a hydrosféry, (2) dále má těsný vztah ke geochemii železa, a to zejména v supergenních podmínkách, (3) a poslední neméně důležitá vlastnost je, že se jeho sloučeniny a chování mění biologickou činností (Skřivan, 1996).

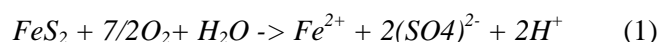
### 2.3 Vazba arsenu v půdách a sedimentech

V přírodě se vyskytuje více než 300 minerálů arsenu. Z toho přibližně 60 % jsou arseničnany, 20 % sulfidy a sulfosoli, 10 % jsou oxidy a zbytek tvoří arsenitany, arsenidy, ryzí prvky a kovové slitiny (Drahota a Filippi, 2009). Arsen se velmi zřídka vyskytuje ve formě ryzího kovu, většina jeho minerálů patří mezi sekundární. V horninách se arsen vyskytuje jako příměs v rudách niklu, kobaltu, antimonu, stříbra, zlata a železa. Aby vůbec mohly minerály arsenu vzniknout, musí se ho lokálně vyskytovat velmi vysoké koncentrace jak v hydrotermálních tak i supergenních podmínkách.

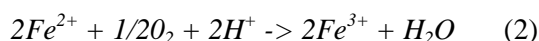
Arsen je velmi úzce spojen s geochemií železa. Nejčastěji je vázán na oxidy a hydroxidy železa (ferrihydrit, goethit, hematit) – ty vznikají především oxidací pyritu ( $\text{FeS}_2$ ) a dalších sulfidů obsahující železo. Hlavním minerálem arsenu je pravděpodobně arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ), ale vzhledem k výskytu pyritu ve všech geologických prostředích a jeho obvyklému obsahu arsenu (až jednotky hmotnostních procent), je oxidace pyritu významným procesem v geochemii arsenu v prostředí. Oxidace pyritu je exotermická reakce, a tak vznikají výrazné teplotní gradienty uvnitř haldy (Šrámek, 1997).



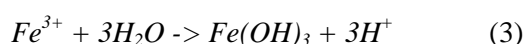
1) Pyrit je v první řadě oxidován vzdušným kyslíkem



2) Dvojmocné železo je oxidováno na trojmocné



3) Je-li pH>3, dochází k vysrážení hydroxidu železitého



### 2.3.1 Oxidy arsenu

Drahota a Filippi (2009) uvádějí, že oxid arsenitý je základní produkt vznikající při tavení a pražení arsenem bohaté rudy. V přírodě existuje ve dvou modifikacích (kubická a jednoklonná forma). Nejběžnější je kubická forma – arsenolit ( $As_2O_3$ ), tzv. arsenový květ. Jednoklonná dimorfní forma oxidu arsenitého je claudetit ( $As_2O_3$ ), který je často velmi úzce v asociaci s arsenolitem. Stabilita arsenolitu a claudetitu je obdobná, nicméně claudetit je přece jen nepatrně odolnější při okolních podmínkách (rozdíl je  $-0,19$  kJ/mol). Arsenolit a claudetit se rozpouští při pH < 8 a teplotách do 90 °C. Voda, která je v rovnováze s arsenolitem, může obsahovat až 10-16 g/L arsenu.

### 2.3.2 Fe arseničnany

Mezi Fe arseničnany patří podle databáze minerálů Mindat.org přibližně 200 minerálů. Z této skupiny jsou zejména skorodit, sympleisit, farmakosiderit, arseniosiderit a yukonit poměrně běžnými minerály ve vysoce kontaminovaných prostředích a byly zkoumány v souvislosti s environmentálními problémy (Drahota a Filippi, 2009).

Hlavní z těchto minerálů jsou členy Fe(II,III) – As(V) a Ca – Fe(III) – As(V) systémů, které často převládají v kontaminovaném přírodním prostředí (Drahota a Filippi, 2009).

Podle Drahoty a Filippiho (2009) je v kyselém prostředí Fe(III) – As(V) systému nejrozšířenějším arsenovým sekundárním minerálem skorodit, často pocházející ze zvětrávání arsenopyritu nebo arsenonosných pyritů. Skorodit byl nalezen jako hlavní sekundární As minerál v mnoha typech prostředí, pohybující se od přírodně zvětralých mineralizovaných hornin, různých typů přírodních kontaminovaných půd v různých klimatických pásmech, až po různé důlní a průmyslové odpady a hlušiny kontaminované As. Častý výskyt skoroditu v kyselém prostředí naznačuje, že jeho rozpustnost může kontrolovat koncentrace rozpuštěného As ve vodách s pH nižším než 3.

Dalším dobře krystalizujícím Fe arseničnanem je kaňkit, který je 1:1 železitým minerálem, stejně jako skorodit. Vůči němu je vesměs vzácný, nicméně v posledních několika letech byl nalezen v půdách, hlušínách a jiných důlních odpadech jako lokálně přítomný minerál. Bohatý výskyt kaňkitu byl dokumentován ve velmi zvětralých odpadech z historické těžby centrální Evropy a na Novém Zélandě.

Často je asociován se skoroditem s amorfním Fe(III) arseničnanem, a často také s Fe(III) sulfoarseničnanem.

V Ca – Fe(III) – As(V) systému se vyskytují nejčastěji 3 sekundární minerály. Patří mezi ně arseniosiderit, kolfanit a yukonit. Arseniosiderit a yukonit se nachází v neutrálních prostředích mírně alkalických prostředích, jakou jsou například skládky důlních odpadů s obsahem karbonátů.

### 2.3.3 Další skupiny

Další skupinou minerálů obsahující arsen je skupina Fe sulfoarseničnanů a sulfoarsenitanů. Patří mezi ně například beudantit, bukovskýit, sarmientit a další.

Další je skupina Ca,Mg a Ca-Mg arseničnanů. Do této skupiny patří kupříkladu haidingerit, farmakolit, hörnesit a pikrofarmakolit.

Poslední skupinou obsahující arsen, kterou uvádí Drahota a Filippi (2009), jsou arseničnany kovů (např. Zn, Cu, Pb, Ni a Co), které jsou obvykle méně rozpustné a více stabilní při obvyklých pH podmínkách přírodních vod než Ca a Fe arseničnany. Jejich výskyt se v přírodě však omezuje obvykle jen na specifické chemické systémy, jako jsou oxidované hydrotermální rudy pětiprvkových formací (Ag-Bi-Co-Ni-As), jejich důlní odpady a prostředí znečištěné arsenovými pesticidy.

Jako pesticidy používané v zemědělství byly po desetiletí využívány zejména olovnaté arseničnany, často schultenit, a i nyní tato rezidua původních kontaminantů zůstávají v půdách (Arai a kol., 2006).

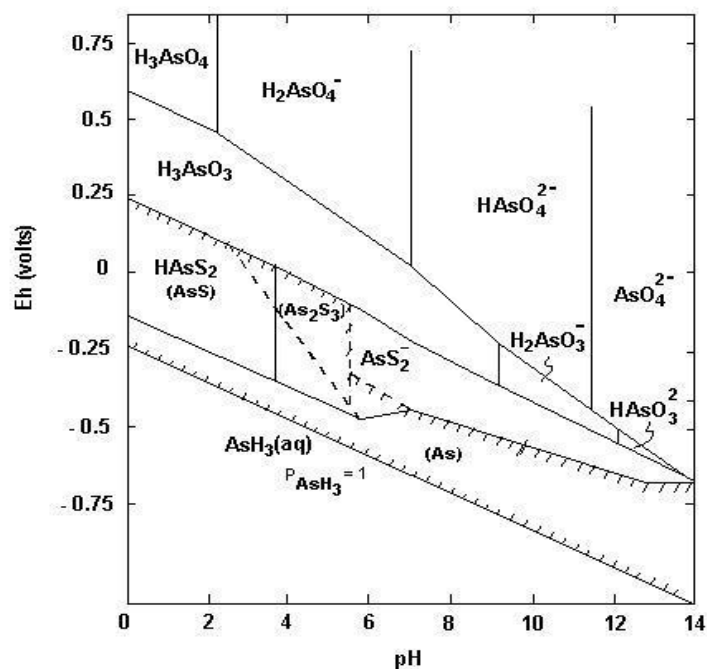
Drahota a Filippi (2009) uvádějí, že v posledních několika letech byl dokumentován výskyt i dalších kovových arseničnanů v kontaminovaných oblastech. V souladu s tím byly stanoveny pro řadu z nich konstanty rozpustnosti, jako u Cu arseničnanů: olivenit, cornubit, klinoklas, fornacit a dalších; Zn: adomit, legrandit, austinit a köttigit; Mn: sterlinghillit; Al: mansfieldit.

## 2.4 Redukční vs. oxidační prostředí

Speciace As ve vodě je důležitá nejen s toxikologického hlediska, ale i pro určení rozsahu reakcí s pevnou fází, a tím k určení mobility arsenu v podzemních a povrchových vodách (Stollenwerk, 2003).

Ve vodním prostředí se arsen vyskytuje nejčastěji v podobě oxo-aniontů. V závislosti na speciaci As v oxo-aniontu, se člení na arsenitany (kyselina arsenitá,  $\text{H}_3\text{As}^{3+}\text{O}_3$  a její disociační produkty), častěji uváděné jako  $\text{As}^{3+}(\text{OH})_3$  a arseničnany (kyselina arseničná,  $\text{H}_3\text{As}^{5+}\text{O}_4$  a její disociační produkty) (O'Day, 2006). Stollenwerk (2003) uvádí, že arseničnan je stabilní za oxidačních podmínek. Pro pH převažující v podzemní vodě převládá As(V) v roztoku jako  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  při pH mezi 2,2 až 6,9,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  mezi pH 6,9 až 11,5. Arsenitan je stabilní v mírně redukčním prostředí;  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  převládá až do pH 9,2 a jako  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  je od pH 9,2-12 (viz. obr. 1).

Arsen v oxidačním stavu (-III) se nachází jen ve velmi redukčním prostředí (Stollenwerk, 2003).



Obr.1.: Eh-pH diagram pro As při 25 °C a jedné atmosféře s celkovým arsenem  $10^{-5}$  mol/L a celkovou sírou  $10^{-3}$  mol/L (Stollenwerk, 2003)

## 2.5 Adsorpce arsenu

Jak uvádí Stollenwerk (2003), adsorpce arsenu je komplexní funkce vzájemných vztahů mezi vlastnostmi pevného povrchu minerálu, pH, koncentrací arsenu a konkurenčních iontů a As specií.

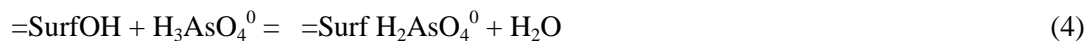
Oxidy železa, hliníku a manganu jsou potenciaálně nejvýznamnějším zdrojem arsenu v kolektorech sedimentů, a to díky jejich chemismu, rozšířenému výskytu a tendenci být pokryty dalšími částicemi (Stollenwerk, 2003).

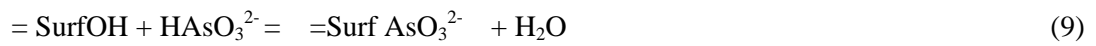
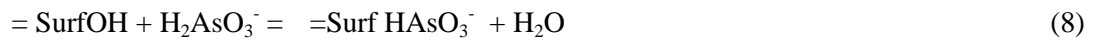
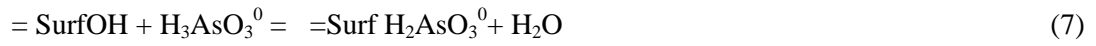
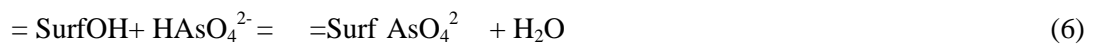
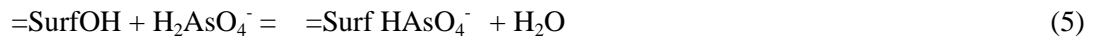
Vlastnosti oxidů jsou díky přítomnosti  $\text{OH}_2^+$ ,  $\text{OH}$  a  $\text{O}^-$  skupin na povrchu minerálu vhodnými plochami k adsorbci opačně nabitých iontů v roztoku (Stollenwerk, 2003).

Stollenwerk (2003) uvádí, že existují dva široce uznávané mechanismy adsorpce rozpuštěných látek na pevnou fázi. Jedním z nich je adsorpce na vnější sféru, také nazývanou jako nespecifická adsorpce, zahrnující elektrostatickou přitažlivost mezi nabitým povrchem a opačně nabitými ionty v roztoku. Adsorbované ionty přebývají v určité vzdálenosti od minerálního povrchu.

Druhým mechanismem je takzvaná adsorpce na vnitřní sféru, také nazývaná jako specifická adsorpce, zahrnující utváření koordinačních komplexů s minerálním povrchem. Komplexní vazby vnitřní sféry jsou mnohem pevnější a tedy obtížněji porušitelné nežli vazby vnější sféry.

Arsen se adsorbuje pomocí ligandové výměny s  $\text{OH}$  a  $\text{OH}_2^-$  povrchovou funkční skupinou a utváří se na vnitřní sféře. Tento typ adsorpce vyžaduje částečně disociovanou kyselinu (např.  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), aby mohl být k dispozici proton pro vytvoření komplexu na povrchu  $\text{OH}$  skupin, čímž vznikne  $\text{H}_2\text{O}$ , a to poskytne prostor pro aniont (Stollenwerk, 2003). Tato reakce může být napsána různými způsoby, například:





kde, =SurfOH vyjadřuje strukturu kovového atomu a asociace OH povrchu funkční skupinu, a například Surf H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>0</sup> je povrch arsenového komplexu. Energie potřebná k disociování slabé kyseliny na oxidovaný povrch se mění s pH.

### 3. SEKVENČNÍ EXTRAKCE

Existuje ohromná škála metod pro extrahování a analyzování celkové koncentrace As v půdách a sedimentech.

Hudson-Edwards a kol. (2004) uvádějí, že přestože je nepochybně velmi důležité znát celkovou koncentraci arsenu v půdách a sedimentech, tak nám tato koncentrace nedává žádné informace o přerozdělení arsenu v pevné fázi, a tím ani o potencionální mobilitě arsenu v půdách. To je zvláště důležité pro As, který je na mnoha územích v pevné fázi v relativně nízké koncentraci, anebo je vázán na tak jemnozrnnou frakci, že charakterizace pomocí standardních mineralogických metod je extrémně složitá nebo časově velmi náročná.

Tento problém lze částečně překonat pomocí sekvenčních extrakčních metod. Ty pracují na principu postupného působení loužících činidel na pevnou fázi ve vzorku. Každá metoda je rozdělena do několika extrakčních kroků a každý krok odpovídá dané fyzikálně-chemické rovnováze (sorpční, rozpouštěcí, atd.). Dochází při tom v ideálním případě k selektivnímu uvolňování prvků (které byly vázány na pevnou fázi) do roztoku. Získaný roztok je po každém kroku oddělen dekantací, respektive přefiltrováním od pevného vzorku.

Sekvenční extrakční metody jsou známy již dlouhou dobu. Většina sekvenčních extrakčních metod je odvozena od práce Tessiera (1979). Jeho sekvenční schéma bylo vyvinuto pro stanovení chemické frakcionace kationtů kovu (např. Zn, Pb, Cu, Cd a další). Od té doby vznikla celá řada sekvenčních schémat, která se liší převážně v použití odlišných chemických činidel, jejich síle a v času působení. Ačkoliv byla tato sekvenční schémata úspěšně používána pro řadu prvků, pro některé z nich byla navržena velmi odlišná sekvenční schémata, která se více blížíla odlišným vlastnostem některých prvků tvořících anionty (např. P, As, Se, Sb) a tedy i odlišnou frakcionaci v půdách a sedimentech (Gleyzes a kol. 2002).

Některá další schémata byla vyvinuta speciálně pro arsen, který je významným kontaminantem. Při těchto schématech se vycházelo ze schémat vytvořených původně pro fosforečnany v půdách, a to pro velmi podobné vlastnosti těchto dvou prvků.

## 4. FRAKCE SEKVENČNÍCH EXTRAKCÍ

### 4.1 Iontově výměnná frakce

Kovy extrahované v této frakci zahrnují slabě sorbované kovové specie, obzvláště takové, které jsou vázané na povrch pevné fáze relativně slabými elektrostatickými silami, a které mohou být uvolněny procesem iontové výměny (Gleyzes a kol., 2002).

Tato vazba kovů je nejméně pevná, a proto bývá tato frakce prvním extrakčním krokem (Tessier a kol., 1979).

Jak uvádí Gleyzes a kol. (2002), nejpopulárnějším činidlem v této frakci je 1 mol/L chloridu hořečnatého ( $MgCl_2$ ), který kombinuje spíše silnější iontově výměnnou kapacitu  $Mg^{2+}$  se slabou komplexační schopností  $Cl^-$ . Toto činidlo nepůsobí na organickou hmotu, silikáty ani kovové sulfidy. Někdy však může zapříčinit také lehké rozpouštění karbonátů (2-3%). Tomu se však lze vyhnout zkrácením extrakční doby.

Podle Gleyzes a kol. (2002) bývají často při studiu půd a sedimentů v této frakci používány extrakce s octany solí, zvláště pak s octanem amonným ( $CH_3COONH_4$ ). Dvojmocné kationty by měly být celkově účinnější v odstranění vyměnitelných iontů než kationty monovalentní. Komplexy kovů utvořené s octanovými ionty jsou o něco stabilnější než chloro-komplexy, což podporuje výměnu a snižuje readsorpci nebo srážení již vyextrahovaných kovů. Protože pufrací kapacita je v tomto roztoku změněna, pH se snižuje, avšak karbonátová frakce může být také ovlivněna. Tento problém řeší někteří autoři snížením koncentrace činidla na 0,01 mol/L. Octan amonný však nebývá pro anionty arsenu obvykle používán.

Jiní autoři používají pro arsen různá další činidla. Často používaným je chlorid amonný ( $NH_4Cl$ ) (Cappuyns a kol., 2002; Herreweghe a kol., 2003) či síran amonný ( $(NH_4)_2SO_4$ ) (Wenzel a kol., 2001). Druhé zmíněné činidlo, síran amonný, byl v porovnání se stejně silným octanem amonným a dusičnanem amonným lepším extrakčním činidlem s ohledem na množství vylouženého As a navíc tato extrakce nejlépe korelovala s obsahem As v půdní vodě (Wenzel a kol., 2002).

Cai a kol. (2002) používá v této frakci 0,1M dusičnan sodný ( $NaNO_3$ ).

Dalšími činidly, která mohou být k loužení této frakce použita, jsou soli dusičnanů a vápenaté soli (Gleyzes a kol. 2002).

V tabulce 3 jsou uvedena různá činidla a jejich koncentrace, která jsou používána v iontově výměnné frakci při extrahování arsenu.

Tabulka 3: Činidla používaná v iontově výměnné frakci

Činidlo	Koncentrace	Autor
$MgCl_2$	1 mol/L	Tessier a kol. (1979), Keon et al. (2001)
$CH_3COONH_4$	1 mol/L	Cappuyns a kol. (2002)
	0,01mol/L	Arunachalam a kol. (1996)
$NH_4Cl$	1 mol/L	Cappuyns a kol. (2002), Herreweghe a kol. (2003)
$(NH_4)_2SO_4$	0,05mol/L	Wenzel a kol. (2001)
$KH_2PO_4$	0,1mol/L	Gleyzes a kol. (2002)

## 4.2 Specificky adsorbovaná frakce

Arsen se neváže na karbonáty, popřípadě jen ve velmi malém množství, a proto se v jeho případě obvykle v sekvenční extrakci nepřístupuje k takzvané karbonátové frakci. Ta je nahrazena frakcí jinou, a to sice specificky adsorbovanou.

Specificky adsorbovaná arsenová frakce se extrahuje za použití různých druhů fosfátů. Každý autor používá jiný a v jiné koncentraci, jak je vidět v tabulce 4.

Tato frakce je založena na konkurenční výměně mezi fosfátem ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a adsorbovaným arseničnanem ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) v půdách a sedimentech, kde se vzhledem k menší velikosti a vyšší hustotě náboje fosfátu přednostně desorbují arseničnan na místo fosfátu (Hudson-Edwards a kol., 2004).

Tabulka 4: Druhy fosfátů a jejich koncentrace

Fosfát	Koncentrace	Autor
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,1 mol/L	Cai a kol. (2002)
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	1 mol/L	Keon a kol. (2001)
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0,5 mol/L	Wenzel a kol. (2001)

## 4.3 Redukovatelná frakce

Fe, Mn a Al oxidy jsou výbornými sorbenty kovů a metaloidů. Kontrolou Eh a pH prostředí může být dosaženo selektivního rozpuštění některých nebo i všech výše zmíněných oxidů kovů.

K extrahování arsenových asociací s amorfními a/nebo krystalickými Fe oxohydroxidy se používají různá činidla. Některá činidla podporují ligandové rozpouštění, zatímco jiná jsou založena na redukčním rozpouštění uvolňující As (Hudson-Edwards a kol., 2004). Nejúspěšnější činidlo pro zhodnocení celkového množství adsorbovaných a koprecitovaných iontů spojených s těmito minerály by mělo obsahovat jak redukující složku, tak i ligand, který bude schopen udržet uvolněné ionty v rozpuštěném stavu. Účinnost činidla je dána jeho redukčním potenciálem a jeho schopností účinkovat na různé formy Fe a Mn oxyhydroxidů o různé krystalinitě (Gleyzes a kol., 2002).

Nejpoužívanějšími činidly jsou hydroxylamin, kyselina šťavelová/šťavelan (Tammovo činidlo) a Ti(III)-citrát. V tabulce 5 můžeme vidět činidla a jejich koncentrace používaná různými autory.

Tabulka 5: Činidla a jejich koncentrace používaná v redukovatelné frakci

Činidlo	Koncentrace	Autor
Hydroxylamin hydrochlorid	0,1 mol/L	Montperrus a kol. (2002)
Tammovo činidlo	0,2 mol/L	Gleyzes a kol. (2002)
Ti(III)citrát-EDTA-bikarbonát	0,05 mol/L	Keon a kol. (2001)
Hydroxid sodný	0,1 mol/L	Cappuyens a kol. (2002)

#### 4.3.1 Hydroxylamin ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )

Gleyzes a kol. (2002) uvádějí, že hydroxylamin je redukčním činidlem a jeho schopnost rozpouštět různé oxidy závisí na pH, koncentraci, extrakční době a teplotě.

Někteří autoři používají hydroxylaminový roztok připravený v kyselině dusičné, jiní nahrazují kyselinu dusičnou kyselinou octovou (25 %) nebo 0,25 mol/L kyselinou chlorovodíkovou. Těmito záměnami lze předejít problémům s readsorpcí.

Aby bylo možné rozlišovat různé druhy Fe-oxidů, používá se teplý hydroxylaminový roztok obvykle o pH 2, při extrakční době pohybující se od 30 minut do 6 hodin (Gleyzes a kol. 2002).

Chao (1972) uvádí že:

- 1) Délka třepání ani koncentrace hydroxylaminu nemají zásadní vliv na rozpouštění Mn-oxidů, které je poměrně rychlé.
- 2) Fe-oxidy se naopak lépe rozpouštějí při vyšších koncentracích činidla a za delšího protřepávání.
- 3) Oxidy Fe se na rozdíl od Mn-oxidů rozpouštějí při snižujícím se pH.

Z těchto výsledků může být stanovena metoda umožňující diferenciaci jednotlivých oxohydroxidů.

Při použití 0,1 mol/L hydroxylaminového roztoku připraveného v 0,01 mol/L kyseliny dusičné (pH 2) lze selektivně rozpustit Mn-oxidy za 30 min s minimální extrakcí železa (méně než 5 %) (Chao, 1972).

Tessier a kol. (1979) používali 0,4M roztok hydroxylaminu připraveného ve 25% kyselině octové (HOAc) a doba po kterou prováděli extrakci této frakce byla 6 hodin. Tessier a kol. (1979) prokázali, že v sedimentech dochází k úplnému rozpuštění železa po 6 hodinách, avšak někteří tvrdí, že tato doba na úplné vyextrahování tohoto prvku nestačí, a to především ve vzorcích se zvýšeným obsahem železa.

K úplnému rozpuštění Mn-oxidů, amorfních Fe-oxidů a části krystalických Fe-oxidů bylo v případě velmi znečištěné půdy s vysokým obsahem Fe-oxidů dosaženo snížením pH extrakčního rozpouštědla z obvyklých 2 na 1,7, zvýšením koncentrace činidla ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ), a zdvojnásobením poměru pevné fáze/kapaliny (Gleyzes a kol., 2002).

#### 4.3.2 Pufrovaný roztok šťavelanu a kyselina šťavelové

Gleyzes a kol. (2002) uvádějí, že toto činidlo bylo používáno již v roce 1922 k čištění půdních vzorků od oxidů železa, hliníku a křemíku. Později ho několik autorů používalo k popisu Fe-fází.

Toto činidlo působí především díky své vysoké komplexační kapacitě na Fe (log K v rozmezí 4,35-18,49 pro  $\text{Fe}^{3+}$  a mezi 3,20-5,15 pro  $\text{Fe}^{2+}$ ) a redukčním vlastnostem (nízký redukční potenciál,  $E^\circ = -0,38\text{V}$ ).

Roztok 0,2 mol/L kyseliny šťavelové a 0,2 mol/L šťavelanu, při pokojové teplotě a ve tmě se všeobecně používá k extrakci amorfních forem Fe-oxidů s nízkým stupněm krystalizace ze vzorku. Tato extrakce následuje po předchozím loužení Mn-oxidů.



Jak uvádějí Gleyzes a kol. (2002), rozpustnost Fe-oxidů ve šťavelanovém roztoku závisí na povaze a koncentraci hydroxylových skupin na minerálním povrchu, a tak se rozpustnost snižuje se zvyšující se mírou krystalinity oxidu při které dochází ke zmenšení minerálního povrchu.

Za normálních podmínek působí šťavelan tak, že vytvoří komplex  $\text{Fe(III)} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . První krok spočívá ve vytvoření komplexu na vnitřní sféře a tento krok je velmi rychlý. Další krok, který představuje odtržení komplexu od minerálního povrchu do roztoku, je kineticky omezen a závisí jak na koncentraci šťavelanu, tak na typu oxidu. Když je pH roztoku v rozmezí mezi 2 až 3, je jeho pufrovací efekt vysoký a udržuje pH konstantní po celý experiment. Pokud je však pH oxalátového činidla vyšší než 4,2, pH roztoku se nevyrovnává během extrakce a obsah extrahovaného železa klesá.

Shuman a kol. (1982) navrhli další krok po extrakci Fe-oxidů. Navrhované činidlo spojuje účinky roztoku šťavelanu amonného a kyseliny šťavelové (směs se nazývá Tammův roztok), teploty a doplňující redukční složky (kyseliny askorbové). Toto činidlo, adsorbované na povrch Fe-oxidu, vytváří komplexy s Fe(III) na vnitřní sféře. Míra rozpouštění závisí na povrchové koncentraci askorbových iontů a zvyšuje se při klesajícím pH. Dochází k výměně elektronu mezi askorbátem a Fe(III) za vzniku povrchových vazeb Fe(II)-O, které se mnohem snadněji uvolňují z povrchu než Fe(III)-O vazby.

Keon a kol.(2001) používají Tammův roztok, a to sice při pH 3, protřepávají 2 hodiny při 25 °C ve tmě. Tím se uvolňuje arsen vázaný na amorfni Fe oxyhydroxidy.

Nevýhodou Tammova roztoku (roztok kyseliny šťavelové a šťavelanu) je tvorba velmi stabilních komplexů s Al. Hydratované Al-oxidy jsou extrahovány současně s Fe-oxidy, a proto není možné odlišit frakci arsenu vázanou na Al-oxidy od arsenu vázaného na Fe-oxidy (Gleyzes a kol., 2002).

#### 4.3.3 Ti(III)-citrát

Ryan a Gschwend (1991) uvádějí, že byla testována nová metoda na rozpouštění Fe-oxidů k měření obsahu volných Fe-oxidovaných fází a na ně vázaných prvků v půdách a sedimentech. Tato metoda využívá ternární komplex Ti(III), citrátu a ethylendiamintetraacetátu (EDTA) jako reduktantů a bikarbonátu, který může přijímat proton a působí jako pufr pH při reduktivním rozpouštění oxidovaných fází s obsahem Fe(III).

Ti(III)-citrát-EDTA-bikarbonát se používá k extrakci arsenu vázaného na amorfni a/nebo krystalické Fe-oxyhydroxidy. Keon a kol. (2001) k tomu používali 0,05M Ti(III)-citrát-EDTA-bikarbonát, který protřepávali 2 hodiny při pH 7.

### 4.4 Frakce rozpustná v kyselém prostředí

Keon a kol. (2001) uvádějí, že v této frakci dochází k extrakci arsenu vázaného na kyselě volatilní sulfidy, karbonáty, Mn-oxidy a velmi amorfni Fe-oxyhydroxidy. To je prováděno za pomoci protonového rozpouštění a v případě použití kyseliny chlorovodíkové (HCl) i Fe-Cl komplexací.

Keon a kol. (2001) používali v této frakci 1M HCl za podmínek protřepávání po dobu jedné hodiny při 25 °C.

## 4.5 Oxidovatelná frakce

V této frakci se zbavujeme redukovaných substrátů v půdě a sedimentů, které degradují oxidací (zejména organická hmota a případně snadno oxidovatelné sulfidy). V půdách a sedimentech tvoří organickou hmotu především huminové látky a v menší míře pak další biologické produkty jako sacharidy, bílkoviny, peptidy, aminokyseliny, tuky, vosky a pryskyřice (Gleyzes a kol., 2002).

Při oxidačních podmínkách mají tyto organické materiály tendenci degradovat, což vede k uvolnění nasorbovaných kovů.

Jak uvádějí Gleyzes a kol. (2002), často používaným oxidačním činidlem (používaným v různých frakcionačních studiích včetně sekvenčních extrakcí) je peroxid vodíku ( $H_2O_2$ ). Další činidla a jejich koncentrace jsou uvedena v tabulce 6. Některá oxidační činidla mají tendenci současně s organickou hmotou oxidovat také přítomné sulfidy.

Tabulka 6: Činidla a jejich koncentrace používaná v oxidovatelné frakci

Činidlo	Koncentrace	Autor
$H_2O_2 + HNO_3$	0,8 mol/L	Tessier a kol. (1979)
$NH_4OH$	1 mol/L	Breward a kol. (1996)
NaPyP	0,4 mol/L	Williamson a Parnell (1994)

### 4.5.1 Peroxid vodíku ( $H_2O_2$ )

Peroxid vodíku je obecně používán v roztoku zředěném kyselinou dusičnou (0,02 M), a to z důvodu zabránění úniku uvolněných kovů z roztoku reabsorbci do Fe oxyhydroxidů, které se formují při vyšších hodnotách pH. Kyselina dusičná ( $HNO_3$ ) reguluje hodnotu pH na přibližně 2. Proces oxidace je podporován několikahodinovým zahříváním na 85 °C (Pickering, 1986).

Přestože je oxidace pomocí  $H_2O_2$  široce používaná, byly na ní od některých autorů vzneseny četné kritiky, neb za obvyklých extrakčních podmínek peroxid vodíku nezničí zcela organickou hmotu a jsou při tom jen částečně rozpuštěny sulfidy.

Vedlejším oxidačním produktem destrukce organické hmoty je kyselina šťavelová, která je schopná rozpouštět Fe-oxidy a způsobuje srážení málo rozpustných šťavelanů (Gleyzes a kol., 2002). Naopak Gommy (1997) ukázal, že šťavelová forma je během extrakce zcela zničena pomocí  $H_2O_2$ , a že sekundární reakce s tím spojené neovlivní výsledky.

Matera a kol. (2003) používali k vyextrahování organické hmoty a sulfidů také roztok peroxid vodíku s kyselinou dusičnou, který zahřívají na 85 °C ve vodní lázni po dobu 2hodin. Keon a kol. (2001) používají roztok 16 N  $HNO_3$  a 30%  $H_2O_2$ .

## 4.6 Reziduum

Jakmile byly odstraněny předešlé frakce, následuje poslední extrakce, a tou je vyextrahování reziduálního neboli zbytkového arsenu.

Reziduální frakce zahrnuje zejména primární a sekundární minerály s obsahy stopových prvků kovů, které jsou navázány v jejich krystalové mřížce a jsou konzervativní vůči předešlým extrakcím sekvenční extrakce.

Lze očekávat, že tyto kovy se neuvolní do roztoku v rozumné době v běžných přírodních podmínkách (Tessier a kol., 1979), a proto rozpuštění těchto látek v sekvenční extrakci dosáhneme pomocí silných kyselin jako HF, HClO<sub>4</sub>, HCl a HNO<sub>3</sub> (Gleyzes a kol., 2002); tato činidla jsou uvedena v tabulce 7.

Někteří autoři tvrdí, že množství kovů v reziduu lze vyjádřit také jako rozdíl mezi celkovou koncentrací a součtem koncentrací kovů vyextrahovaných během předcházejících kroků (Gleyzes a kol., 2002).

Stanovení koncentrací arsenu v reziduu je velmi problematické, jelikož je nutné rozpustit všechny zbytkové minerály, nebo alespoň uvolnit arsen z reziduálních minerálů do roztoku a dbát na to, aby nedocházelo ke ztrátám arsenu odpařováním jeho případných nízkovroucích sloučenin (Poňavič, 2000).

Tabulka 7: Čidla používaná různými autory.

Činidlo	Autor
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Montperrus a kol. (2002)
HClO <sub>4</sub>	Tessier a kol. (1979)
HF	Keon a kol. (2001)
HCl/HNO <sub>3</sub>	Cappuyns a kol. (2002)

## 5. NEVÝHODY SEKVENČNÍCH EXTRAkcÍ

### 5.1 Readsorpce, redistribuce

Nekompletní rozpouštění některých fází a změna pH mohou vést k readsorpci či redistribuci některých kovů v jednotlivých krocích sekvenční extrakce (Gleyzes a kol., 2002).

Readsorpcie je proces, při kterém se kovy uvolněné loužicím činidlem sorbují zpět na pevný vzorek. Tímto jevem dochází ve vzorku k redistribuci, tedy ke změně původní distribuce kovů. Readsorbované kovy se tak stávají součástí jiných frakcí, což vede ke špatným interpretacím výsledků sekvenčních extrakcí.

Rozsah redistribuce závisí na použitém extrakčním postupu a také na kovu či metaloidu, u kterého redistribuce nastává (Raksataya a kol., 1996). Gleyzes a kol. (2002) uvádějí, že jednou z příčin redistribuce kovů je i nízká selektivita činidel.

### 5.2 Nízká selektivita činidel

V ideálním případě by mělo činidlo rozpouštět pouze tu minerální frakci, pro kterou je navrženo. Nicméně tomu tak obvykle není, jak bylo již několikrát ukázáno v mnoha experimentálních pracích, a to jak na umělých tak i přírodních vzorcích. Vždy platí, že činidla působí do jisté míry i na jiné frakce (Gleyzes a kol., 2002).

Vyloužené kovy a metaloidy by se měly členit spíše podle druhu činidla, kterým byly extrahovány, než podle minerální frakce, která je obsahovala a o které se předpokládalo, že by měla být extrakčním činidlem rozpuštěna (Kosinová, 2006).

### 5.3 Příprava vzorků

Gleyzes a kol. (2002) uvádějí, že dalším zdrojem chyb jsou chemické změny probíhající při sušení vzorku během jeho přípravy. Distribuce kovů a metaloidů se mění v závislosti na způsobu sušení a také na jeho délce. Názory na používané metody se různí.

Někteří autoři suší vzorky mrazem, někteří na vzduchu při pokojové teplotě a jiní v sušárnách. Bordas a Bourg (1999) studovali právě tyto tři metody sušení a jejich vliv na vzorek a došli k závěru, že sušení na vzduchu vyvolalo větší změny ve frakcionaci kovů a metaloidů než sušení mrazem, ale oba tyto typy byly méně agresivní než sušení v sušárně při 105 °C.

Davidson a kol. (1999) uvádějí, že z doposud provedených experimentů, které prověřovaly metody přípravy vzorku a jejich vliv na extrakci, vyplývá, že všechny přípravné metody alespoň částečně mění původní distribuci kovů.

#### 5.4 Podmínky během extrakce

Účinnost reakcí je ovlivněna různými provozními podmínkami, především jsou to: extrakční čas, poměr pevná fáze/kapalina, typ a čas protřepávání, metody používané k separaci kapaliny od pevného vzorku, hmotnost vzorku a způsoby proplachování (Gleyzes a kol., 2002).

Např. Quevauviller a kol. (1997) ukazují rozdíly ve výsledcích získaných různými postupy protřepávání. Zjistili, že typ třepacího zařízení nemá vesměs žádný vliv na výsledky frakcionace, ale rychlost protřepávání změnu ve výsledcích ukázala. Nižších výsledků bylo obecně dosaženo při rychlosti menší než 40 otáček za minutu, zatímco s vyššími hodnotami korelovaly vyšší otáčky (nad 150 otáček za minutu). Výsledky této studie ukázaly, že je velmi důležité udržet materiál během extrakce v suspenzi.

## 6. ZÁVĚR

Sekvenční extrakční metody jsou velmi užitečným nástrojem k pochopení různého chování arsenu v půdách a sedimentech, zároveň je to dobrá metoda pro vyhodnocování různých problémů, které může arsen v přírodním prostředí způsobit. Sekvenční extrakce poskytují mnoho informací, jak je arsen v pevném vzorku vázán a zejména jak se bude tento prvek v přírodě chovat při změně podmínek.

Ovšem tyto extrakční metody byly původně určené pro kationty a teprve nedávno bylo zjištěno, že na anionty, mezi které patří právě arsen, se současné sekvenční extrakční metody nedají úspěšně aplikovat. Proto byly pro arsen převzaty a upraveny metody sloužící původně k vyhodnocování fosfátů, neb jsou si tyto dva prvky velmi podobné.

I přesto, že jsou tyto sekvenční extrakční metody již nějakou dobu zkoumány, není známé žádné ideální činidlo vhodné pro extrakci specifické frakce a ani jednotná metodika jak tyto extrakce uskutečňovat, protože každý autor používá jiná činidla za odlišných extrakčních podmínek. To vyplývá z vlastností chemických činidel a povahy studovaného vzorku, neboť každé činidlo má při určitém postupu své výhody i nevýhody. U sekvenčních extrakcí je tedy velmi nutný individuální přístup ke každému vzorku.

## 7. POUŽITÁ LITERATURA

- Arai Y, Lanzirotti A., Sutton S.R., Newville M., Dyer J., Spárka D.L., 2006. Spatial and temporal variability of arsenic solid-state speciation in historically lead arsenate contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 673-679
- Arunachalam J., Emina H., Krasnodebska B., Mohl C., 1996. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Sci. Total Environ.*, 181: 147-159
- Bordas F., Bourg A. C.M., 1998. A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. *Water Air Soil Pollut.*, 103(1-4): 137-149
- Breward N., Williams M. Bradley D., 1996. Comparison of alternative extraction methods for determining particulate metal fractionation in carbonate-rich Mediterranean soils. *App. Geochem.*, 11: 101-104
- Cai Y., Cabrera J.C., Georgiadis M., Jayachandran K., 2002. Assessment of arsenic mobility in the soils of some golf courses in South Florida. *Sci. Total Environ.*, 291: 123-134
- Cappuyns V., Van Herreweghe S., Swennen R., Ottenburgs R., Deckers J., 2002. Arsenic pollution at the industrial site of Reppel-Bocholt (north Belgium). *Sci. Total Environ.*, 295: 217-240
- Chao T. T., 1972. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 36: 1608
- Davidson C.M., Ferreira P.C.S., Ure A.M., 1999. Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soils. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363(5-6): 446-451
- Drahota P., Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environ. Int.*, 35: 1243-1255
- Gleyzes C., Tellier S., Astruc M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.*, 21(6-7): 451-467
- Gommy C., 1997. *Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu: application à des sols pollués du Nord de la France*. Thèse de l'Université de Compiègne, 355 stran
- Hudson-Edwards K.A., Houghton S.L., Osborn A., 2004. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends Anal. Chem.*, 23(10-11): 745-752
- Keon N.E., Swartz C.H., Brabander D.J., Harvey C., Hemond H.F., 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2778-2784
- Kosinová H., 2006. *Využití sekvenčních extrakcí při studiu vazby kovů v půdách*. Bakalářská práce, Ústav geochemie mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 16 stran
- Matera V., Le Hécho I., Laboudigue A., Thomas P., Tellier S., Astruc M., 2003. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ. Pollut.*, 126: 51-64

- Montperrus M., Bohatari Y., Bueno M., Astruc A., Astruc M., 2002. Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography–hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy. *Appl. Organometall. Chem.*, 16(7): 347-354
- O'Day P.A., 2006. Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, 2(5): 77-83
- Pertold Z., 1998. Arzen v životním prostředí. *Vesmír*, 77(6): 323-325
- Pickering W.F., 1986. Metal ion speciation – soils and sediments: review. *Ore Geol Rev.*, 1: 83-146
- Poňavič M., 2000. *Metody sekvenční extrakce při studiu forem arsenu v půdě*. Diplomová práce, Ústav geochemie mineralogie a nerostných zdrojů PŘF UK, Praha, 66 str.
- Quevauviller Ph., Rauret G., López-Sánchez J. F., Rubio R., Ure A.M., Muntau H., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three step sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.*, 205(2-3): 223-234
- Raksasataya M., Langdon A. G., Kim N.D., 1996. Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Anal. Chim. Acta*, 332(1): 1-14
- Ryan J.N., Gschwend P.M., 1991. Extraction of iron oxides from sediments using reductive dissolution by titanium(III). *Clay Clay Miner.*, 39(5): 509-518
- Skřivan P., 1996. Koloběh arsenu. *Vesmír*, 75(5): 247
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17: 517-568
- Šrámek O., 1997. Problém důlních odpadů. *Vesmír*, 76(4): 190
- Stollenwerk K.G., 2003. *Arsenic in groundwater*, Chapter 3-Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption, str. 68-99
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements. *Anal. Chem.*, 51(7): 844-850
- Van Herreweghe S., Swennenn R., Vandecasteele C., Cappuyens V., 2003. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference material and industrially contaminated soil samples. *Environ. Pollut.*, 122: 323-342
- Vaughan D. J., Arsenic. *Elements*, 2(5): 71-75
- Wenzel W.W., Kirchbaumer N., Prohaska T., Stingeder G., Lombi E., Adriano D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 436: 309-323
- Wenzel W.W., Brandstetter A., Wutte H., Lombi E., Prohaska T., Stingeder G., Adriano D.C., 2002. Arsenic in field-collected soil solutions and extracts of contaminated soils and its implications to soil standard. *J. Nutr. Soil Sci.*, 165: 221-228.
- Williamson M.A., Parnell R.A., 1994. Partitioning of copper and zinc in the sediments and porewaters of a high-elevation alkaline lake, east-central Arizona, U.S.A., *App. Geochem.*, 9: 597-608