

EFEKTYWNOŚĆ I SELEKTYWNOŚĆ ODCZYNNIKÓW WYKORZYSTYWANYCH DO CHEMICZNEGO FRAKCJONOWANIA METALI CIĘŻKICH W STAŁYCH PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH

Ryszard Świetlik, Marzena Trojanowska

Świetlik R., Trojanowska M., 2009: Efektywność i selektywność odczynników wykorzystywanych do chemicznego frakcjonowania metali ciężkich w stałych próbkach środowiskowych (*Efficiency and selectivity of reagents used to chemical fractionation of heavy metals in environmental solid sample*), Monitoring Środowiska Przyrodniczego, Nr 10, s. 35-44, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

Zarys treści: Prognozowanie zachowania metali ciężkich w warunkach środowiskowych obecnych w glebach, osadach wodnych, osadach ściekowych i innych odpadach najczęściej jest oceniane na podstawie wyników frakcjonowania chemicznego. W literaturze opisano wiele metod ekstrakcji sekwencyjnych przeznaczonych do frakcjonowania metali w różnych próbkach środowiskowych. Do roztwarzania poszczególnych faz geochemicznych i uwalniania związanych z nimi frakcji metali, autorzy opracowanych procedur proponują użycie różnorodnych odczynników. W tej pracy poddano krytycznej analizie najczęściej wykorzystywane ekstrakty, zwracając szczególną uwagę na doniesienia literaturowe dotyczące ich efektywności i selektywności. Zagadnienie jest ważne z uwagi na operacyjny charakter frakcjonowania chemicznego.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, frakcjonowanie chemiczne, ekstrakcje sekwencyjne, ekstrakty
Key words: heavy metals, chemical fractionation, sequential extraction, extractants

Ryszard Świetlik, Marzena Trojanowska, Politechnika Radomska im. Kazimierza Pułaskiego, Katedra Ochrony Środowiska, ul. Bolesława Chrobrego 27, 26-600 Radom

1. Wprowadzenie

Do prognozowania zachowania metali ciężkich w warunkach środowiskowych obecnych w glebach, osadach wodnych, osadach ściekowych i innych odpadach powszechnie wykorzystuje się frakcjonowanie chemiczne, polegające na kolejnych ekstrakcjach roztworami o wzrastającej sile ługowania. Ekstrakcje sekwencyjne symulują warunki środowiskowe zarówno naturalne, jak i zmienione antropogenicznie. W literaturze opisano wiele metod ekstrakcji sekwencyjnych przeznaczonych do frakcjonowania metali w różnych próbkach środowiskowych. Opracowane metody są dostosowane do składu biogeochemicznego badanego

materiału, a poszczególne etapy dotyczą roztwarzania tych faz mineralnych i/lub organicznych, które pełnią istotną rolę tak w procesie wiązania, jak i późniejszego uruchamiania metali ciężkich. W poprzedniej pracy dokonano obszernego przeglądu metod frakcjonowania metali (Świetlik i Trojanowska, 2008). Do roztwarzania poszczególnych faz geochemicznych i uwalniania związanych z nimi frakcji metali autorzy opracowanych procedur proponują użycie różnorodnych odczynników. Bogata paleta proponowanych reagentów skłoniła nas do przygotowania krytycznej oceny ich skuteczności i selektywności.

Zazwyczaj wykorzystywane w praktyce analitycznej schematy ekstrakcyjne umożliwiają podział całko-

witej zawartości metali ciężkich na pięć operacyjnie zdefiniowanych frakcji, różnie nazywanych w literaturze polskiej i zagranicznej. Wydzielane i oznaczane frakcje metali określane są poprzez:

- wiążącą fazę geochemiczną, np. frakcja węglanowa, tlenkowa, organiczna (Emmerich i wsp., 1982; Kersten i Förstner, 1986; Horowitz i Elrick 1987; Sobczyński i Siepak, 1998; Kalemekiewicz i wsp., 2004; Świetlik i Trojanowska, 2004);
- właściwość fazy geochemicznej, np. frakcja redukowalna, frakcja utleniająca (Chester i wsp., 1988; Thomas i wsp., 1994; Eichweld i wsp., 2002; Mossop i Davidson, 2003);
- ekstrahent użyty do ługowania, np. frakcja uwalniana buforem octanowym, frakcja uwalniana roztworem $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ itp. (Prudent i wsp., 1996; Rigol i wsp., 1999).

W tej pracy zachowano tradycyjne nazewnictwo, najczęściej spotykane w publikacjach z zakresu chemii środowiska (Emmerich i wsp., 1982; Kersten i Förstner, 1986; Kalemekiewicz i wsp., 2004; Świetlik i Trojanowska, 2004). Metale uwalniane w poszczególnych etapach ekstrakcji sekwencyjnych określane będą jako frakcje związane z daną fazą geochemiczną: frakcja jonowymienna, węglanowa, tlenkowa, organiczna i siarczkowa, a ostatnia jako pozostała.

2. Frakcja jonowymienna

Frakcja jonowymienna obejmuje metale ciężkie zaadsorbowane jonowymiennie na powierzchni fazy stałej. Jony metali, utrzymywane poprzez słabe wiązania elektrostatyczne, stosunkowo łatwo mogą przechodzić do toni wodnej. W warunkach środowiskowych przyczyną uwalniania, związanych w ten sposób metali ciężkich, może być wzrost zasolenia wody lub stężenia czynników kompleksujących, bądź obniżenie pH. Frakcja jonowymienna jest frakcją najbardziej mobilną i biodostępną (Tessier i wsp., 1979; Förstner, 1993; Kennedy i wsp., 1997; Filgueiras i wsp., 2002; Gleyzes i wsp., 2002), przy czym jej udział w próbkach środowiskowych jest zazwyczaj niewielki, zwykle poniżej 5% całkowitej zawartości metalu (Thomas i wsp., 1994; Arunachalam i wsp., 1996; Ure, 1996; Sobczyński i Siepak, 2001).

W procesie analitycznym do ługowania frakcji jonowymiennych metali ciężkich używane są wodne roztwory elektrolitów, takich jak np. sole mocnych kwasów i zasad, sole słabych kwasów i zasad, sole mocnych kwasów i słabych zasad: MgCl_2 , CaCl_2 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4OAc , NaOAc , NH_4NO_3 , NH_4Cl itd. Zazwyczaj są to roztwory o stężeniu 1 M i pH 7 (Rauret, 1998; Morabito, 1995; Gleyzes i wsp., 2002).

Najczęściej stosowany jest 1 M MgCl_2 (Tessier i wsp., 1979; López-Sánchez i wsp., 1996; Kennedy i wsp., 1997; Filgueiras i wsp., 2002). Do ługowania frakcji jonowymiennych z próbek glebowych proponowany jest roztwór CaCl_2 , który nie wpływa na naturalne pH gleby i w nieznacznym tylko stopniu narusza fazę organiczną (McLaren i Crawford, 1973). Często używany jest też roztwór NH_4OAc (Modak i wsp., 1992; Głosińska i wsp., 2005). Powstające kompleksy octanowe są nieco bardziej stabilne niż kompleksy chlorokowe, co sprzyja wymianie jonowej, zapobiega readsorpcji i strącaniu uwalnianych metali (Kennedy i wsp., 1997; Gleyzes i wsp., 2002). Zaletą tego ekstrahenta jest brak interferencji podczas oznaczania metali techniką F-AAS lub GF-AAS (Ure, 1996).

Użycie roztworów soli amonowych mocnych kwasów, np. NH_4Cl lub NH_4NO_3 może powodować obniżenie pH i w konsekwencji prowadzić do częściowego rozтворzenia fazy węglanowej i tlenkowej, a tym samym do uwalniania związanych z nimi metali ciężkich. Natomiast alkaliczny odczyn roztworów soli słabych kwasów i mocnych zasad (np. NaOAc) może być przyczyną strącania metali i strat analitu (Ure, 1996; Gleyzes i wsp., 2002).

Niezwykle ważnym kryterium wyboru właściwego ekstrahenta jest jego selektywność. Stosunkowo niską selektywność wykazuje roztwór NH_4OAc , który może częściowo naruszać fazę węglanową i hydroksotlenki Mn(III/IV) (Förstner, 1984). Zmniejszenie wpływu tego reagenta na fazę węglanową można uzyskać przez obniżenie stężenia roztworu ekstrakcyjnego z 1 M do 0,01 M (Arunachalam i wsp., 1996; Gleyzes i wsp., 2002). Znacznie mniejszą rozpuszczalność fazy węglanowej stwierdzono po zastosowaniu 1 M NaOAc (Arunachalam i wsp., 1996).

Wystarczającą selektywnością charakteryzuje się 1 M roztwór MgCl_2 , który nie powoduje rozkładu substancji organicznej, krzemianów oraz siarczków metali (Tessier i wsp., 1979). Zaobserwowano jedynie niewielką rozpuszczalność węglanów (2%-3%). Proces roztwarzania węglanów można ograniczyć skracając czas ekstrakcji (Gleyzes i wsp., 2002).

3. Frakcja węglanowa

Frakcja węglanowa metali ciężkich dotyczy metali zaadsorbowanych na powierzchni węglanów, strąconych w formie węglanów, zaokludowanych lub współstrąconych z węglanami wapnia i magnezu (Tessier i wsp., 1979; Förstner, 1984; Hlavay i wsp., 2004). Metale związane z fazą węglanową są uznawane za potencjalnie łatwo biodostępne i zazwyczaj mają sto-

sunkowo niewielki udział procentowy w odniesieniu do całkowitej zawartości metali w glebach i osadach dennych (Thomas i wsp., 1994; López-Sánchez i wsp., 1996; Sobczyński i Siepak, 2001). Wyjątkiem są osady denne ubogie w tlenki i hydroksotlenki Fe(III)/Mn(III/IV) oraz substancję organiczną (Stone i Drappo, 1996; McCarthy i wsp., 1998).

Ponieważ uwalnianie metali związanych z fazą węglanową zachodzi w wyniku zakwaszenia środowiska wodnego (Clevenger, 1990; Zerbe i wsp., 1995; Gleyzes i wsp., 2002; Bezak-Mazur, 2004), ekstrahentem najczęściej stosowanym do roztwarzania tej fazy jest 1 M NaOAc/AcOH o pH 5 (Tessier i wsp., 1979; Chester i wsp., 1988; Camponella i wsp., 1995). Do roztwarzania fazy węglanowej stosuje się również roztwór AcOH (Ure i wsp., 1993; Krasnodębska-Ostrega i wsp., 2001). W niektórych przypadkach, szczególnie do frakcjonowania metali obecnych w osadach ściekowych lub glebach użyźnianych osadami ściekowymi, stosowany jest też roztwór EDTA (Stover i wsp., 1976; Emmerich i wsp., 1982; Raju i Tandon, 1999; Hlavay i wsp., 2004). W badaniach monitoringowych próbki zanieczyszczone metalami ciężkimi są też ekstrahowane roztworem $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{EDTA}$ (Sippola, 1994; Tack i Verlo, 1996).

Wydajność procesu roztwarzania węglanów zależy nie tylko od warunków operacyjnych, ale również od wielu parametrów związanych z badaną próbką, m.in. od zawartości i natury węglanów oraz wielkości ziaren minerału (Orsini i Bermond, 1993). Ekstrakcja buforem octanowym może nie prowadzić do całkowitego roztworzenia dolomitu (Rauret, 1998; Usero i wsp., 1998; Gleyzes i wsp., 2002). Warunki ekstrakcji określone przez Tessiera i in. (1 M NaOAc/AcOH, pH 5, temperatura pokojowa, 5 h) są odpowiednie dla osadów dennych o niskiej zawartości węglanów (Tessier i wsp., 1979). Dla próbek o dużej zawartości węglanów, z uwagi na możliwość wyczerpania pojemności buforowej ekstrahenta, można uzyskać jedynie częściowe roztworzenie tej fazy. W takim przypadku pełne roztworzenie węglanów nastąpi podczas kolejnego etapu ekstrakcji i przyczyni się do przeszacowania udziału frakcji tlenkowej metali. Z tego względu podczas prowadzenia procesu ekstrakcji zalecana jest kontrola pH (Gleyzes i wsp., 2002).

Dla osadów dennych o drobnym uziarnieniu pięciogodzinny czas ekstrakcji jest odpowiedni do roztworzenia fazy węglanowej (Tessier i wsp., 1979; Orsini i Bermond, 1993; Kennedy i wsp., 1997). W przypadku osadów gruboziarnistych o dużej zawartości węglanów niezbędny może być dłuższy czas prowadzenia ekstrakcji, nawet do 20 h (Mahan i wsp., 1987; Orsini

i Bermond, 1993). Wskazane jest, aby minimalny stosunek masy próbki do objętości ekstrahenta (m/v) wynosił 1:25 (Gleyzes i wsp., 2002; Bezak-Mazur, 2004), niektórzy autorzy proponują nawet 1:50 (Rauret i wsp., 1989).

Doniesienia na temat selektywności buforu octanowego są zróżnicowane. Według Tessiera i wsp. (1979), i Camposa i wsp. (1998) niska zawartość Si, Al, S i C_{org} w ekstraktach octanowych dowodzi braku wpływu buforu octanowego na glinokrzemiany, minerały siarczkowe i substancję organiczną, chociaż Kheboian i Bauer (1987) zaobserwowali częściowe roztwarzanie pirytu (FeS_2), a Gomez-Ariza i in. (2000) nieznaczne roztwarzanie fazy amorficznych tlenków – Fe(III) – 0,02% i Mn(IV) – 3,25%.

Roztwór AcOH jest uważany za mniej selektywny niż bufor octanowy z uwagi na częściowe rozpuszczanie krzemianów (Gleyzes i wsp., 2002), chociaż badania Sutherlanda i in. (2000) dowodzą, że ten wpływ jest znikomy.

Również roztwór EDTA charakteryzuje się gorszą selektywnością niż bufor octanowy (Ure, 1996). W tym przypadku zaobserwowano równoczesną ekstrakcję metali związanych z fazą organiczną i siarczkową (Rudd i wsp., 1988; Gleyzes i wsp., 2002). W badaniach przeprowadzonych na układach modelowych niepełnemu roztwarzaniu węglanów Pb i Ni (ok. 30%) towarzyszyło roztwarzanie frakcji siarczkowej tych metali (Rudd i wsp., 1988). Wydajność ekstrakcji metali (Cu, Cd, Pb i Fe) z zanieczyszczonych osadów dennych roztworem 0,5 M EDTA nie zależała od stosunku m/v (Faqueiro i wsp., 2002).

Roztworzenie fazy węglanowej może prowadzić do uwalniania stosunkowo dużych ilości manganu (Kheboian i Bauer, 1987; Arunachalam i wsp., 1996; Van Hullebush i wsp., 2005) lub żelaza (Van Hullebush i wsp., 2005). Według Tessiera i in. (1979) oraz Hullebusha i in. (2005) obecność żelaza i manganu w ekstraktach octanowych jest raczej wynikiem roztwarzania węglanów tych metali, niż roztwarzania tlenków i hydroksotlenków Fe(III)/Mn(III/IV) (Tessier i wsp., 1979), bądź siarczków (Van Hullebush i wsp., 2005). Uwolniony Mn może też pochodzić z roztworzonego dolomitu lub kalcytu, gdzie zastępował Ca lub Mg, bądź był zaadsorbowany na ich powierzchni (Arunachalam i wsp., 1996).

4. Frakcja tlenkowa Fe/Mn

W glebach i osadach dennych frakcja tlenkowa ma zwykle duży kilkudziesięcioprocentowy udział w cał-

kowitej zawartości metali (Modak i wsp., 1992; Świelik i Trojanowska, 2004; Głosińska i wsp., 2005).

Metale obecne w fazie tlenkowej Fe/Mn mogły zostać współstrącone w postaci wodorotlenków lub zaadsorbowane na rozwiniętej powierzchni strącających się hydroksotlenków Fe(III)/Mn(III/IV), bądź też zaokludowane w minerałach tlenkowych (Tessier i wsp., 1979; Förstner, 1984; Hlavay i wsp., 2004). Warstwa tlenkowa utworzona na powierzchni innych minerałów może również adsorbować metale obecne w środowisku wodnym (Förstner, 1984; Horowitz i Elrick, 1987; Bordas i Bourg, 2001; Filgueiras i wsp., 2002). Faza tlenkowa jest niestabilna w warunkach beztlenowych (Förstner, 1984; Gauthreaux i wsp., 1998; Tokalioğlu i wsp., 2000; Hlavay i wsp., 2004). Redukcja Fe(III) i Mn(III/IV) do Fe(II) i Mn(II) prowadzi do roztwarzania fazy tlenkowej i uwalniania związanych z nią metali (Tessier i wsp., 1979; Förstner, 1984; Filgueiras i wsp., 2002).

Złożoność fazy tlenkowej wynika z obecności w osadach dennych tlenków i hydroksotlenków Fe(III) i Mn(III/IV) o różnej strukturze i stopniu krystaliczności, a tym samym o zróżnicowanej podatności na roztwarzanie. Roztworzenie wybranych faz tlenkowych można osiągnąć regulując pH i Eh ekstrahentów (Gleyzes i wsp., 2002). Stąd niektóre procedury ekstrakcji sekwencyjnych umożliwiają podział frakcji tlenkowej nawet na trzy subfrakcje: łatwo redukowalną (tlenki Mn(III/IV)), umiarkowanie redukowalną (amorficzne tlenki Fe(III)) oraz trudno redukowalną (krystaliczne tlenki Fe(III)) (Zeien i Brummer, 1989; Krishnamurti i wsp., 1995). Pierwsza z nich jest najbardziej istotna z punktu widzenia prognozowania zagrożenia środowiska. Dwie kolejne, które obejmują metale związane w strukturach krystalicznych i bardziej zwartych tlenkach, wymagają do uwalniania bardziej agresywnych ekstrahentów (Förstner, 1984). Często postępowanie ekstrakcyjne uwzględnia podział frakcji tlenkowej tylko na dwie frakcje: łatwo i umiarkowanie redukowalną (Kersten i Förstner, 1986; Chester i wsp., 1988; Krasnodębska-Ostręga i wsp., 2001). Najczęściej jednak wydzielana jest tylko jedna, ogólna frakcja tlenkowa (Ure i wsp., 1993; Camponella i wsp., 1995; Prudent i wsp., 1996; Eichweld i wsp., 2002).

Do ługowania frakcji tlenkowej stosowane są roztwory hydroksyloaminy, buforu szczawianowego i ditionianu sodu. Wskazane jest, aby ekstrahent przeznaczony do uwalniania tej frakcji zawierał zarówno czynnik redukujący, jak i ligand kompleksujący uwolnione jony metali (Filgueiras i wsp., 2002; Gleyzes i wsp., 2002).

Najczęściej używany jest wodny roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy (Kersten i Förstner, 1986;

Chester i wsp., 1988; Ure i wsp., 1993; Camponella i wsp., 1995; Krasnodębska-Ostręga i wsp., 2001). Zdolność roztwarzania tlenków i hydroksotlenków Fe(III)/Mn(III/IV) zależy od wartości pH, stężenia reduktora, czasu ekstrakcji i temperatury procesu (Tipping i wsp., 1985; Rauret, 1998; Gleyzes i wsp., 2002; Mossop i Davidson, 2003). Roztworzenie tlenków Mn(III/IV) następuje stosunkowo szybko. W 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ o pH 2 (HNO_3), już po 30 minutach roztworzeniu ulega 97% tlenków Mn(III/IV), przy niewielkim tylko roztworzeniu tlenków Fe(III) (< 10%) (Tipping i wsp., 1985; Gleyzes i wsp., 2002). Wzrost stężenia ekstrahenta, temperatury, czasu ekstrakcji oraz obniżenie pH do 1,5 sprzyjają pełniejszemu roztwarzaniu tlenków i hydroksotlenków Fe(III) (Tipping i wsp., 1985; Gomez-Ariza i wsp., 2000; Mossop i Davidson, 2003).

Do ługowania frakcji tlenkowej stosowany jest też roztwór $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w kwasie AcOH (Tessier i wsp., 1979; Rigol i wsp., 1999; Eichweld i wsp., 2002) lub HCl (Sahuquillo i wsp., 1999). Użycie kwasu AcOH lub HCl zamiast HNO_3 może prowadzić do wzrostu wydajności ekstrakcji (Maiz i wsp., 1997; López-Sánchez i wsp., 1999; Sahuquillo i wsp., 1999). Roztwór 0,04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w 253% AcOH uwalnia metale związane z amorficznymi i słabo krystalicznymi tlenkami i hydroksotlenkami Fe(III) oraz tlenkami Mn(III/IV) (Förstner, 1984; Filgueiras i wsp., 2002). Krystaliczne tlenki Fe(III) w tych warunkach roztwarzają się tylko częściowo (20%-40%), pełne roztworzenie można osiągnąć dopiero podczas ługowania fazy pozostałej (Förstner, 1984).

Roztwór $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w AcOH tylko nieznacznie oddziałuje na substancję organiczną i składniki krzemianowe (Tessier i wsp., 1979; Filgueiras i wsp., 2002). Może jednak częściowo roztwarzać fazę siarczkową (Kheboian i Bauer, 1987).

Cechą buforu szczawianowego jest duża zdolność kompleksowania żelaza i stosunkowo słabe właściwości redukujące. Roztworzenie tlenków i hydroksotlenków Fe(III) w buforze szczawianowym w obecności światła zachodzi powoli, zwłaszcza gdy tlenki charakteryzują się wysokim stopniem krystaliczności (Rauret, 1998). Zazwyczaj proponuje się stosowanie roztworu 0,1 M- 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o pH 3 w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła, po wcześniejszym ługowaniu tlenków Mn(III/IV) (Kersten i Förstner, 1986; Krishnamurti i wsp., 1995). W tych warunkach ekstrahent jest selektywny w odniesieniu do fazy amorficznych tlenków Fe(III) (Gleyzes i wsp., 2002).

Roztworzenie krystalicznych tlenków Fe(III) można uzyskać stosując kwas askorbinowy w buforze

szczawianowym, po wcześniejszym roztworzeniu fazy łatwo redukowalnej (Krasnodębska-Ostręga i wsp., 2001; Filgueiras i wsp., 2002).

W ocenie niektórych autorów bufor szczawianowy i roztwór $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w kwasie solnym wykazują zbliżoną selektywność (Filgueiras i wsp., 2002), chociaż są też doniesienia, że bufor szczawianowy uwalnia znacznie więcej żelaza aniżeli roztwór $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{HCl}_{\text{aq}}$ czy roztwór ditionianu sodu (McCarthy i wsp., 1998). Ekstrakcja buforem szczawianowym może prowadzić do uwalniania metali związanych z substancją organiczną (Filgueiras i wsp., 2002). Mieszanina kwas askorbinowy/bufor szczawianowy nie narusza fazy krzemianowej (Krishnamurti i wsp., 1995).

Ditionian sodu jest silnym reduktorem. W zakresie pH 7-8 może roztwarzać zarówno krystaliczne, jak i amorficzne tlenki i hydroksotlenki Fe(III) i Mn(III/IV) (Ure, 1996; McCarthy i wsp., 1998). Ponieważ jony S^{2-} powstające w wyniku reakcji dysproporcjonowania $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mogą strącać siarczki Fe(II) i innych metali, aby uniknąć strat analitu (Das i wsp., 1995; Gleyzes i wsp., 2002), do uwalniania tej frakcji metali ciężkich proponuje się mieszaninę $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ i cytrynianu trisodu o pH 7,3 (NaHCO_3 lub Na_2CO_3) w temperaturze 80 °C (Ure, 1996; Gleyzes i wsp., 2002).

Roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ może działać na minerały krzemianowe o dużej zawartości żelaza (chloryty) (Rauret, 1998).

5. Frakcja organiczna i siarczkowa

W zanieczyszczonych glebach, osadach dennych i ściekowych udział metali ciężkich związanych z substancją organiczną i siarczkami jest znaczący (Thomas i wsp., 1994; Hlavay i Polyák, 1998; Świetlik i Trojanowska, 2004).

Frakcję organiczną stanowią metale związane z fazą organiczną poprzez adsorpcję fizyczną, chemisorpcję, połączenia kompleksowe (np. z kwasami huminowymi), bądź też mogą to być metale wbudowane w biotyczną część osadu. Akumulacja metali zachodzi także w filmie organicznym pokrywającym cząstki mineralne (Rendell i wsp., 1980; Mequellati i wsp., 1983; Förstner, 1984; Horowitz i Elric, 1987; Qiang i wsp., 1994). Metale związane z substancją organiczną są czasowo unieruchomione. W wyniku naturalnie postępujących procesów rozkładu substancji organicznych metale są uwalniane w formie kompleksów organicznych i ponownie przechodzą do toni wodnej (Förstner, 1984; Zerbe i wsp., 1995; Gauthreaux i wsp., 1998; Bezak-Mazur, 2004).

Do roztwarzania fazy organicznej stosowane są głównie ekstrahenty utleniające: 30% H_2O_2 (Tessier i wsp., 1979; Chester i wsp., 1988; Ure i wsp., 1993) i roztwór NaOCl (Shuman, 1982; Qiang i wsp., 1994). Równolegle roztwarzaniu ulega faza siarczkowa (Tessier i wsp., 1979; Ure i wsp., 1993). Podstawowym ekstrahentem jest 30% H_2O_2 o pH 2 (HNO_3) (Tessier i wsp., 1979; Kersten i Förstner, 1986; Ure i wsp., 1993). Niskie pH zapobiega strącaniu hydroksotlenków metali. Rozkładowi substancji organicznej sprzyja podniesiona temperatura (85°C). Wprowadzenie czynnika kompleksującego (np. NH_4OAc) w końcowym etapie ekstrakcji zapobiega readsorpcji uwolnionych jonów metali (Tessier i wsp., 1979; Ure i wsp., 1993; Gleyzes i wsp., 2002). Ważnym parametrem jest stosunek m/v, ponieważ w przypadku próbek o dużej zawartości węgla organicznego wydzielenie frakcji organicznej może być niepełne (Tessier i wsp., 1979; Orsini i Bermond, 1993; Sutherland i wsp., 2000; Mossop i Davidson, 2003). Ekstrakcja 30% H_2O_2 o pH 2 (HNO_3) nie powoduje naruszenia fazy krzemianowej (Tessier i wsp., 1979).

Uwalnianie frakcji organicznej metali zazwyczaj poprzedzone jest roztwarzaniem fazy węglanowej i tlenkowej (Tessier i wsp., 1979; Kersten i Förstner, 1986; Chester i wsp., 1988), chociaż w niektórych procedurach frakcjonowania etap rozkładu substancji organicznej proponowany jest po uwolnieniu frakcji jonowymiennej (Meguellati i wsp., 1983; Qiang i wsp., 1994). W takim przypadku roztwór nadtlenu wodoru może redukować MnO_2 (pH < 5), uwalniając częściowo frakcję tlenkową metali, co w konsekwencji może być przyczyną niewłaściwego oszacowania udziału frakcji organicznej. Możliwe jest także roztwarzanie węglanów (Rauret, 1998; Gleyzes i wsp., 2002).

Zdecydowanie mniej popularnym ekstrahentem jest wodny roztwór NaOCl . Ekstrakcję prowadzi się na gorąco (96°C) w środowisku alkalicznym (pH 8,5-9,5) (Shuman, 1982; Qiang i wsp., 1994). Zazwyczaj proponowany jest krótki czas prowadzenia procesu (15-40 min), ponieważ ekstrahent ulega szybkiemu rozkładowi. Ługowanie frakcji organicznej metali roztworem NaOCl realizowane jest najczęściej po uwolnieniu frakcji jonowymiennej (Shuman, 1982; Qiang i wsp., 1994).

Roztwór NaOCl może prowadzić do skuteczniejszego rozkładu substancji organicznej niż 30% H_2O_2 (Gleyzes i wsp., 2002). Zazwyczaj ekstrakcja roztworem chloranu(I) sodu nie powoduje naruszenia fazy węglanowej i tlenkowej (Filgueiras i wsp., 2002), chociaż istnieją doniesienia, że w przypadku gleb o dużej zawartości węglanów może następować częściowe roz-

tworzenie fazy węglanowej (Das i wsp., 1995; Gleyzes i wsp., 2002).

Do uwalniania metali związanych z substancją organiczną stosowane są również roztwory $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ lub $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH 10) (Stover i wsp., 1976; Elliott i wsp., 1990; Krishnamurti i wsp., 1995; Obrador i wsp., 1997; Rigol i wsp., 1999). Ekstrahenty wykazują dużą skuteczność tylko względem łatwo rozpuszczalnej fazy organicznej (np. kwasów fulwowych i huminowych), stąd wydajność ekstrakcji może okazać się niższa niż w przypadku użycia 30% H_2O_2 (Filgueiras i wsp., 2002; Gleyzes i wsp., 2002; Gworek i Mocek, 2003). Roztwór difosforanu sodu lub potasu może uwalniać również metale związane z amorficznymi tlenkami Fe(III). W warunkach ługowania alkalicznego może nastąpić strącanie uwalnianych metali, prowadzące do strat analitu (Ure, 1996; Filgueiras i wsp., 2002; Gleyzes i wsp., 2002).

Do ekstrakcji frakcji organicznej metali używa się też odczynników kompleksujących np. roztworu EDTA (Rudd i wsp., 1988; Zeien i Brummer, 1989; Fawaris i Johanson, 1995) lub DTPA (Maiz i wsp. 1997). Większą skuteczność wykazuje EDTA (Ure, 1996). Dla próbek o dużej zawartości substancji organicznej może być też stosowany roztwór NaOH, który jest typowym ekstrahentem kwasów huminowych i fulwowych (Emmerich i wsp., 1982; Camponella i wsp., 1995).

6. Frakcja pozostała

Frakcję pozostałą stanowią metale ciężkie wbudowane w strukturę sieci krystalicznej minerałów krzemianowych i glinokrzemianowych oraz metale, które nie zostały uwolnione ekstrahentami stosowanymi we wcześniejszych etapach ekstrakcji sekwencyjnych. Frakcja pozostała metali nie stanowi zagrożenia dla biotycznej części środowiska naturalnego. Jej udział w ogólnej zawartości metali jest w dużym stopniu determinowany pochodzeniem próbek. W przypadku próbek niezanieczyszczonych udział frakcji pozostałej jest znaczący (Polyák i Hlavay, 1999; Zerbe i wsp., 1999), podczas gdy w próbkach zanieczyszczonych jest wyraźnie mniejszy (Chuan i Liu, 1996; López Sánchez i wsp., 1996). Oczywiście w wartościach bezwzględnych relacja jest odwrotna.

Do uwalniania frakcji pozostałej metali stosowane są mocne kwasy: HClO_4 , HCl i HNO_3 , przy czym rozkład minerałów krzemianowych zachodzi w obecności kwasu HF (Ure, 1996; Rauret, 1998; Gleyzes i wsp., 2002).

Zawartość tej frakcji metali ciężkich można również wyznaczyć z różnicy pomiędzy ich całkowitą zawartością a sumą zawartości frakcji oznaczonych we wcześniejszych etapach ekstrakcji (Rudd i wsp., 1988; Gleyzes i wsp., 2002).

7. Podsumowanie

Ekstrakcje sekwencyjne są powszechnie stosowane w badaniach środowiskowych i nadal stanowią najważniejsze narzędzie do oceny mobilności i biodostępności metali ciężkich zdeponowanych w różnych elementach środowiska naturalnego. Wybór odpowiedniej procedury chemicznego frakcjonowania metali w stałych próbkach środowiskowych wymaga uwzględnienia nie tylko celu analizy, ale również rodzaju badanej próbki oraz jej składu biogeochemicznego. Ze względu na operacyjny charakter postępowania analitycznego wynik frakcjonowania chemicznego metali w dużej mierze zależeć będzie od użytych ekstrahentów, w tym ich efektywności i selektywności względem określonych faz biogeochemicznych.

Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego nr N N305 3624 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

8. Literatura

- Arunachalam J., Emons B., Krasnodębska B., Mohl C., 1996:** *Sequential extractions studies on homogenized forest soil samples.* Sci. Total Environ., 181: 147-159.
- Bezak-Mazur E., 2004:** *Specjacja w ochronie i inżynierii środowiska.* PAN Komitet Inżynierii Środowiska, Kielce.
- Bordas F., Bourg A., 2001:** *Effect of solid/liquid ratio the remobilization of Cu, Pb, Cd, and Zn from polluted river sediment.* Wat. Air, Soil Pollut., 128: 391-400.
- Camponella L., Orazio D.D., Petronio B.M., 1995:** *Proposal for a metal speciation study in sediments.* Anal. Chim. Acta, 309: 387-393.
- Campos E., Barahona E., Lachica M., Mignorance M.D., 1998:** *A study of the analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn, Cu in calcareous soils.* Anal. Chim. Acta, 369: 235-243.

- Chester R., Thomas A., Lin F.J., Basaham A.S., Jacinto J., 1988:** *The solid state speciation of copper in surface water particulates and oceanic sediments.* Mar. Chem., 24: 261-292.
- Chuan M.C., Liu J.C., 1996:** *Release behaviour of chromium from tannery sludge.* Wat. Res., 30, 4: 932-938.
- Clevenger T. E., 1990:** *Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes.* Water, Air, Soil Pollut., 50: 241-254.
- Das A. K., Chakraborty R., Cervera M.L., de la Guardia M., 1995:** *Metal speciation in solid matrices.* Talanta, 42: 1007-1030.
- Eichweld S., Einax J.W., Knapp G., 2002:** *Resolution of uncertainty of a four-stage sequential extraction procedure using analysis of variance.* Anal. Bioanal. Chem., 372: 801-807.
- Elliott A. H., Dempsay B.A., Maille P.J., 1990:** *Content and fractionation of heavy metals in water treatment sludges.* J. Environ. Qual., 19: 330-334.
- Emmerich W.E., Lund L.J., Page A.L., Chang A.C., 1982:** *Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils.* J. Environ. Qual., 11, 2: 178-181.
- Fanqueiro D., Bermond A., Santos E., Carapuca H., Duarte A., 2002:** *Heavy metal mobility assessment in sediments based on kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions.* Anal. Chim. Acta, 459: 245-256.
- Fawaris B.H., Johanson K.J., 1995:** *Fractionation of cesium (¹³⁷Cs) in coniferous forest soil in central Sweden.* Sci. Total Environ., 170: 221-228.
- Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C., 2002:** *Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples.* J. Environ. Monit., 4: 823-857.
- Förstner U., 1984:** *Chemical forms and reactivities of metals in sediments.* W: R. Leschber, R.D. Davis, P.L'Harmite (red.). *Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludges and soils. Proceeding of a Seminar organized by the Commission of the European Communities, Germany* 11-13 April 1984, 1-30.
- Förstner U., 1993:** *Metal speciation – general concepts and applications.* Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51: 5-23.
- Gauthreaux K., Noble C.O., Falgoust T., Beck M. J., Sneddon J., Beck J.N., 1998:** *Reliability and reproducibility of a sequential extraction procedure for metal determination in marsh sediments in southwest Louisiana.* Microchem. J., 60: 175-183.
- 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.
- Głosińska G., Sobczyński T., Boszke L., Bierła K., Siepak J., 2005:** *Fractionation of some heavy metals in bottom sediments from the middle Odra River (Germany/Poland).* Pol. J. Environ. Stud., 14, 3: 305-317.
- Gomez-Ariza J.L., Giraldez I., Sanchez-Rodaz D., Morales E., 2000:** *Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments.* Anal. Chim. Acta, 414: 151-164.
- Gomez-Ariza J.L., Giraldez I., Sanchez-Rodaz D., Morales E., 2000:** *Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south-west Spain.* Sci. Total Environ., 246: 271-283.
- Gworek B., Mocek A., 2003:** *Comparison of sequential extraction methods with reference to zinc fractions in contaminated soils.* Pol. J. Environ. Stud., 12, 1: 41-48.
- Hlavay J., Polyák K., 1998:** *Chemical Speciation of elements in sediment samples collected at Lake Balaton.* Microchem. J., 58: 281-290.
- Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W., Stinger G., 2004:** *Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions (IUPAC Technical Report).* Pure Appl. Chem., 76, 2: 415-442.
- Horowitz A.J., Elrick K.A., 1987:** *The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry.* Appl. Geochem., 2: 437-451.
- Kalembkiewicz J., Soco E., Kopacz S., Korenman Y., 2004:** *Charakterystyka gleby i specjacja funkcjonalna chromu.* LAB, 6: 22-26.
- Kennedy V.H., Sanchez A.L., Oughton D.H., Rowland A.P., 1997:** *Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake.* Analyst, 122: 89R-100R.
- Kersten M., Förstner U., 1986:** *Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments.* Wat. Sci. Tech., 18: 121-130.
- Kheboian C., Bauer C.F., 1987:** *Accuracy of selective extraction procedure for metal speciation in model aquatic sediments.* Anal. Chem., 59: 1417-1423.
- Krasnodębska-Ostręga B., Emons E., Golimowski J., 2001:** *Selective leaching of elements associated with Mn-Fe oxides in forest soil, and comparison of two sequential extraction methods.* Fresenius J. Anal. Chem., 371: 385-390.

- Krishnamurti G.S.R., Huang P.M., Van Rees K.C.J., Kozak L.M., Rostad H.P.W., 1995:** *Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bio-availability.* *Analyst*, 120: 659-665.
- López-Sánchez J.F., Rubio R., Samitier C., Rauret G., 1996:** *Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona.* *Wat. Res.*, 30, 1: 153-159.
- López-Sánchez J.F., Rubio R., Rauret G., 1993:** *Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments.* *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 113-121.
- Mahan K.J., Foderaro T., Garza T.L., Martinez R., Maroney G., Trivisonno M., 1987:** *Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead and zinc in sediments.* *Anal. Chem.*, 59: 938-945.
- Maiz I., Esnaola V., Millan E., 1997:** *Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure.* *Sci. Total Environ.*, 206: 107-115.
- McCarthy D.K., Moore J., Marcus W.A., 1998:** *Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions.* *Appl. Geochem.*, 13: 165-176.
- McLaren R.G., Crawford D.V. 1973:** *Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils.* *J. Soil Sci.*, 24: 172-177.
- Mequellati M., Robbe D., Marchandise P., Astruc M., 1983:** *A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments – interpretation.* *Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Edinburgh CEP Consultants 1983, 1090-1093.*
- Modak D.P., Singh K.P., Chandra H., Ray P.K., 1992:** *Mobile and bound forms of trace metals in sediments of the lower Ganges.* *Wat. Res.*, 26, 11: 1541-1548.
- Morabito R., 1995:** *Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples.* *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351: 378-385.
- Mossop K.F., Davidson C.M., 2003:** *Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soil and sediments.* *Anal. Chim. Acta*, 478: 111-118.
- Obrador A., Rico M.I., Mingot J.I., Alvarez J.M., 1997:** *Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixtures: effect of soil type and contact time.* *Sci. Tot. Environ.*, 206: 117-126.
- Orsini L., Bermond A., 1993:** *Application of a sequential extraction procedure to calcareous soil samples: preliminary studies.* *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 97-108.
- Polyák K., Hlavay J., 1999:** *Environmental mobility of trace metals in sediments collected in the Lake Balaton.* *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363: 587-593.
- Prudent P., Domeizel M., Massini C., 1996:** *Chemical sequential extraction as decision-making tool: application to municipal solid waste and its individual constituents.* *Sci. Total Environ.*, 178: 55-61.
- Qiang T., Xiao-quan S., Zhe-ming N., 1994:** *Evaluation of sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils.* *Sci. Total Environ.*, 151: 159-165.
- Raju M., Tandon S.N., 1999:** *Operationally determined speciation of chromium in tannery sludges.* *Chem. Speciation Bioavailability*, 11, 2: 67-70.
- Rauret G., 1998:** *Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment.* *Talanta*, 46: 449-453.
- Rauret G., Rubio R., López-Sánchez J.F., 1989:** *Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments.* *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 36: 69-83.
- Rendell P.S., Batley G.E., Cameron A.J., 1980:** *Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts.* *Environ. Sci. Technol.*, 14, 3: 314-318.
- Rigol A., Roig M., Vidal M., Rauret G., 1999:** *Sequential extraction for the study of radiocesium and radiostrontium dynamics in mineral and organic soils from Western Europe and Chernobyl areas.* *Environ. Sci. Technol.*, 33: 887-895.
- Rudd T.J., Campbell A., Lester J.N., 1988:** *The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge.* *Environ. Pollut.*, 50: 225-242.
- Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M., Ure A.M., 1999:** *Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure.* *Anal. Chim. Acta*, 382: 317-327.
- Shuman L.M., 1982:** *J. Soil Sci. Soc. Amer.*, 46: 1099.
- Sippola J., 1994:** *Acid ammonium acetate-EDTA universal extractant in soil testing and environmental monitoring.* *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25, (9&10): 1755-1761.
- Sobczyński T., Siepak J., 1998:** *Specjacja metali ciężkich w osadach dennych jezior.* W: Siepak J. (red.). *Analiza specjacyjna metali.* UAM, Poznań: 68-78.

- Sobczyński T., Siepak J., 2001:** *Speciation of heavy metals in bottom sediments of lakes in the Area of Wielkopolski National Park.* Pol. J. Environ. Stud., 10, 6: 463-474.
- Stone M., Drappo J.G., 1996:** *Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of Southern Ontario, Canada.* Environ. Pollut. 93, 3: 353-362.
- Stover R.C., Sommers L.E., Silvera D.J., 1976:** *Evaluation of metals in wastewater sludge.* J. Water Pollut. Con. F., 48: 2165.
- Sutherland R.A., Tack F.M.G., Talosa C.A., Verloo M.G., 2000:** *Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii.* J. Environ. Qual., 29: 1431-1439.
- Świetlik R., Trojanowska M., 2004:** *Fractionation of chromium in soil heavily polluted by tannery wastes. Case of the Radomka River.* Pol. J. Environ. Stud., 13: 19-29.
- Świetlik R., Trojanowska M., 2008:** *Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych.* Monitoring Środowiska Przyrodniczego. Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce, 9: 29-36.
- Tack F.M., Verlo M.G., 1996:** *Impact of single reagent extraction using NH_4OAc -EDTA of the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment.* Sci. Total Environ., 178: 29-36.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979:** *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.* Anal. Chem., 51, 7: 844-851.
- Thomas R., Ure A.M., Davidson C., Littlejohn D., Rauret G., Rubio R., Lopez-Sanchez J., 1994:** *Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals river sediments.* Anal. Chim. Acta, 286: 423-429.
- Tipping E., Hetherington N. B., Hilton J., Thompson D. W., Bowles E., Hamilton-Taylor J., 1985:** *Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of heavy metals between oxides of manganese and iron.* Anal. Chem., 57: 1944-1946.
- Tokalioglu S., Kartal S., Elçi L., 2000:** *Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure.* Anal. Chim. Acta, 413: 33-40.
- Ure A.M., 1996:** *Single extraction schemes for soil analysis and related application.* Sci. Total Environ., 178: 3-10.
- Ure A. M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B., 1993:** *Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under auspices of the BCR of the Commission of the European Communities.* Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51: 135-151.
- Usero J., Gamero M., Morillo J., Gracia I., Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. Environ. Intern., 1998, 24, 4: 487-496.**
- Van Hullebush E.D., Utomo S., Zandvoort M.H., Lens P.N.L., 2005:** *Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges.* Talanta, 65: 549-558.
- Zeien H., Brummer G.W., 1989:** *Chemische extraktionen zur bestimmung von schwernmetallbindungsformen in Boden.* Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesselsch., 59/1, 505.
- Zerbe J., Sobczyński T., Siepak J., 1995:** *Metale ciężkie w osadach dennych i ich specjacja na drodze ekstrakcji sekwencyjnej.* Ekologia i Technika, 3, 15: 7-12.
- Zerbe J., Sobczyński T., Elbanowska H., Siepak J., 1999:** *Speciation of heavy metals in bottom sediments of lakes.* Pol. J. Environ. Stud., 8, 5: 331-339.

EFFICIENCY AND SELECTIVITY OF REAGENTS
USED TO CHEMICAL FRACTIONATION
OF HEAVY METALS IN ENVIRONMENTAL
SOLID SAMPLE

Summary

Total concentration of metals in environmental samples does not provide suitable information about mobility and bioavailability of potentially toxic elements. It is now widely recognized that the toxicity and the mobility of metals depend strongly on their specific chemical forms and physical phases. Single and sequential extraction methods have been widely applied to characterize the chemical forms of metals in solid samples.

Sequential selective extraction techniques are commonly used to chemical fractionation the solid-phase forms of metals in environmental samples. Many sequential extraction schemes have been developed for different solid samples (sediments, soils, sludges). Despite numerous criticisms, extraction procedures remain very useful in environmental studies and are considered an essential tool in establishing element fractionation in solid phase. This article reviews the most commonly reagents used in the various procedures. From this review, it appears that all reagents used in various schemes have advantages and disadvantages. The choice of procedure must be related to a definite objective, taking into account nature of the sample and selectivity of the reagents used in the procedure.