



## **Analiza specyjna w badaniach środowiska**

*Jerzy Siepak*

*Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Gniezno*

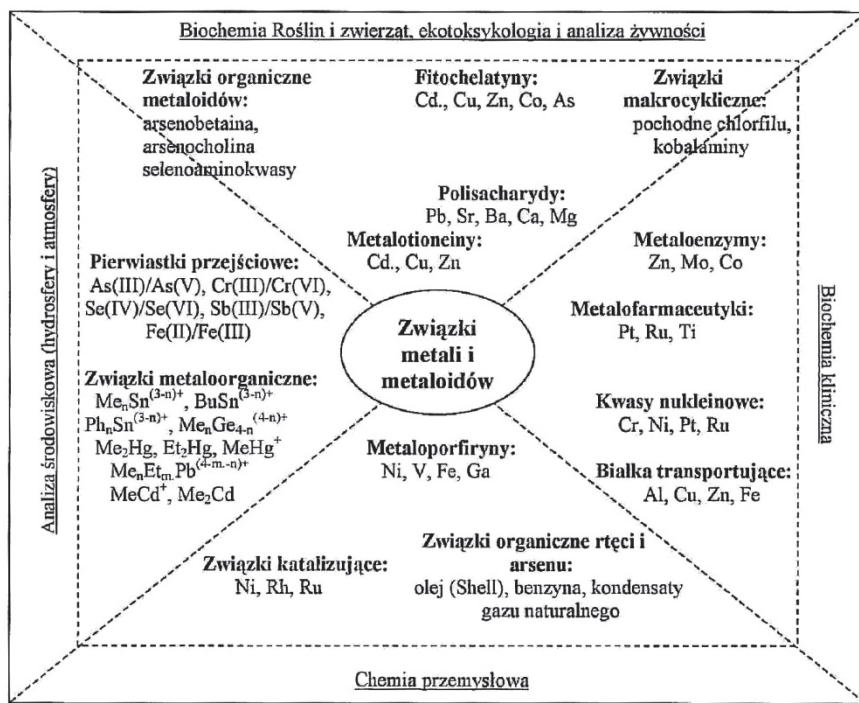
### **Wstęp**

Ekoanalityka jako interdyscyplinarna nauka wskazuje na ściśle powiązanie osiągnięć nauk podstawowych z praktycznymi zastosowaniami. Współczesna analityka próbek środowiskowych dostarcza ważnych wyników na bardzo niskim poziomie stężeń przy jednocześnie niewielkiej masie próbki, szczególnie w ostatnich dwudziestu latach. Specjalistyczna aparatura została rozbudowana o wiele nowych instrumentalnych rozwiązań przy wsparciu coraz lepszych programów komputerowych. Badając stan środowiska i określając poziom analitów dostarczamy istotnie ważnych o praktycznym znaczeniu danych, niezbędnych w wielu rozwijających się dziedzinach oraz w globalnym monitoringu środowiska. Perspektywy rozwoju inżynierii ochrony środowiska są uzależnione od dobrej ekoanalityki w laboratoriach wyposażonych w najnowszą aparaturę laboratoryjną. Śledzenie procesów technologicznych uzdatniania wody, oczyszczania ścieków, remediacji gruntów, rekultywacji jezior, recyklingu i utylizacji odpadów to główne problemy wsparte i rozwijane poprzez nowoczesną analitykę, a obecnie o techniki łączone [1]. Współczesne technologie wymagają często oznaczeń składników śladowych. Granicą, od której można mówić o analizie śladów jest stężenie 100 ppm. Zaproponowana obecnie przez IUPAC granica za kilka lat ponownie ulegnie przesunięciu. Nauka i technika wymusza na bieżąco rozwój metod i technik analitycznych przeznaczonych do oznaczania małych i bardzo małych zawartości analitu. Najczystszy materiał technologiczny otrzymany przez człowieka określa się zapisem 11N, 10<sup>-9</sup>%

czyli ppt. Podobna czystość jest niezbędna w biotechnologii, inżynierii genetycznej, inżynierii środowiska i w ochronie środowiska.

## Specjacja

Zjawisko występowania różnych fizycznych i chemicznych form tego samego pierwiastka zostało opisane terminem specjacja. Słowo to zostało zapożyczone z nauk biologicznych z łacińskiego słowa species – gatunek, ewolucja gatunku. Specjacja określa występowanie pierwiastka w różnych, wyraźnie zdefiniowanych formach chemicznych i ma wyraźny sens jakościowy. Ewaluacja terminu specjacja została przedstawiona w artykule przeglądowym w *Ekologii i Inżynierii Ekologicznej* [2]. Specjacja chemiczna – termin, który pojawił się w literaturze w 1993 roku i był wprawdzie określanej jako „przemieszczanie i przekształcanie się form pierwiastka w środowisku” [3]. W tym samym roku pojawił się termin „szeroki zakres związków lub form chemicznych lub pierwiastków, układów, w jakich występować, lub różnych grup atomów obecnych w różnym środowisku” [3]. Dojlido [3] określił termin specjacji „występowaniem substancji w różnych postaciach jako uwodnione wolne jony, jako kompleksy i pary jonowe, jako związki organiczne i inne”, a w 1997 [3] jako „występowanie substancji w różnych postaciach (formach)”. Również Hulanicki w 1998 [3] specjację określił „występowaniem zróżnicowanych chemicznych, a także fizycznych form danego pierwiastka”, lub „wszystkie fizyczne i chemiczne formy występowania pierwiastka w danej matrycy środowiska” [3]. Termin ten był również określanej następująco „wyszczególnienie rodzaju wiązań w danym związku chemicznym oraz określenie stopnia utlenienia jonów metali” [3]. Namieśnik, Łukasiak i Jamrógiewicz [4] wprowadzili pojęcie „proces identyfikacji różnych form chemicznych i fizycznych w jakich dany pierwiastek występuje w badanej próbce”. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC [5] definiuje specjację jako proces mający dostarczyć dowodów na fakt istnienia postaci atomowych i molekularnych analitów. W odniesieniu do środowiska Caroli zdefiniował specjację jako identyfikację i weryfikację różnorodnych form analitu pod względem ryzyka dotyczącego zdrowia ludzi i kondycji środowiska [17, 19]. Główne obszary badań analizie specjacyjnej przedstawiono na rys. 1.



**Rys. 1.** Obszary badań w analizie specjacyjnej

**Fig. 1.** Research areas in speciation analysis

### Analiza specjacyjna

Wiedza o całkowitym stężeniu analitu w badanej próbce stała się obecnie niewystarczająca. Powstały realne analityczno-instrumentalne przy wsparciu komputerowym możliwości oznaczania form (fizycznych i chemicznych) tego samego pierwiastka (lub związku chemicznego) w tej samej próbce w warunkach ustalonej – naturalnej równowagi. Analiza specjacyjna ma sens ilościowy. Każda z form oznaczonego analitu ma inne właściwości bio(geo)chemiczne, a tym samym toksykologiczne. Badania biochemiczne, toksykologiczne, farmaceutyczne, kliniczne, hydrobiologiczne, hydrogeologiczne, hydrochemiczne i w inżynierii ochrony środowiska rozwinęły intensywnie analizę specjacyjną tak próbek środowiskowych, jak i technologicznych i biologicznych. Szereg procesów badawczych jak: kumulacja, migracja, biodostępność, biomagnifikacja, toksyczność, rozpuszczalność i sorpcja może być opisana analizą korelacyjną, wykorzystując oznaczone formy analitów.

Analiza specjacyjna to analiza konkretnych form chemicznych, a rozwinięte w literaturze pojęcie „to proces identyfikacji i oznaczania różnych form chemicznych i fizycznych, w jakich dany pierwiastek występuje w badanej próbce” [1–5].

Namieśnik określa kilka typów analizy specjacyjnej – fizycznej i chemicznej. Specjacja fizyczna uwzględnia występowanie wolnego analitu i analit w postaci związanej. Frakcją związaną z zawiesiną od frakcji rozpuszczonej oddzielono na sączku 0,45  $\mu\text{m}$ . W ten sposób można wykazać, że na zawieszynie sorbuje się około 80% oznaczanego analitu, a tylko 20% rozpuszcza się i przechodzi do wody jako rozpuszczalnika naturalnego, względem którego można określić wymywanie zanieczyszczeń z próbek środowiskowych. W ten sposób określono poziom zagrożenia związkami organicznymi: wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi (WWA), polichlorowanymi bifenylami (PCB) i dioksynami (PCDD i PCDF).

Specjacja fizyczna analizy wody rzecznej wskazuje, że wodę jako medium należy rozpatrywać jako rozpuszczalnik i zawiesinę rzeczną. Jest to układ dwufazowy, na co nie zwraca uwagi Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi z dnia 5. listopada 1991 roku Dz. U. Nr 116 z 16. grudnia 1991 roku.

W myśl polskich przepisów należy pobrać wodę z rzeki i wykonać analizę wody. W przypadku zawiesiny w wodzie odsączyć na sączku bibułowym i odrzucić. W myśl przepisów niemieckich należy wodę z rzeki przesączyć przez sączek 0,45  $\mu\text{m}$  i wykonać analizę np. metali w wodzie i osobno w zawieszynie. Przepisy niemieckie LAWA 1998 [6] określają dopuszczalne stężenia metali w wodzie (faza podstawowa) i osobno w zawieszynie. Dlatego trudno jest porównywać powyższe wyniki.

Rozwinięcie analizy specjacyjnej tylko na typ fizyczny powoduje, że w polskich przepisach prawnych konieczna jest nowelizacja na wzór Unii Europejskiej. Wodę rzeczną należy traktować jako układ trójfazowy: woda – zawiesina – osad denny z odrębnymi przepisami kwalifikacyjnymi stanu czystości tych trzech odrębnych faz (rys. 2). Natomiast specjacja chemiczna [4] wyróżnia cztery typy analizy: specjacja przesiewowa, specjacja grupowa, specjacja dystrybucyjna i specjacja indywidualna. Typ specjacji przesiewowej określa tylko jeden analit najbardziej

niebezpieczny w badanej matrycy. Takim przykładem jest oznaczanie tri bu tyl o-cyny w wodzie morskiej lub w tkankach lub oznaczanie metylortęci w tkankach.



**Rys. 2.** Główne procesy i mechanizmy reakcji wzajemnego oddziaływania między rozpuszczonymi i stałymi formami metali w wodach

**Fig. 2.** Main processes and reaction mechanisms concerning interaction between dissolved and solid forms of metals in water

Typ specjacji dystrybucyjnej wiąże się z próbkami biologicznymi w płynach fizjologicznych i w surowicy krwi. Ostatni typ specjacji to specjacja indywidualna. Jest to najtrudniejsza analiza specjacyjna, bowiem polega na identyfikacji i oznaczeniu w próbce wszystkich indywidualów chemicznych, które zawierają w swoim składzie dany pierwiastek [1]. W tym przypadku obecnie obserwowany jest szeroki zakres zastosowań nie tylko w określaniu stanu środowiska, lecz również w szerokich badaniach jakości żywności, ekotoksykologii i inżynierii ochrony środowiska.

Wraz z rozwojem tych dziedzin naukowych mamy coraz więcej informacji odnośnie występowania i roli arsenu, antymonu i selenu w ekosystemach. Zainteresowanie oznaczeniami tych pierwiastków wynika z kilku przyczyn. Pierwiastki te rzadko osiągnąją w (nawet zanie-

czyszczonym) środowisku stężenia toksyczne, jednakże niewielka rozpiętość dawki przyjmowanej przez organizmy (często koniecznej dla ich prawidłowego funkcjonowania) i dawki toksycznej przy powszechności ich występowania wymaga kontroli. Zawartość związków arsenu, antymonu i selenu w środowisku może stanowić element monitoringu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, informować o nasileniu procesów antropopresyjnych. Wreszcie istotnym staje się określanie poziomu naturalnego – tła hydrogeochemicznego, bądź przy niemożności wykluczenia zmian antropopresyjnych, poziomu odniesienia dla czasu wykonania analizy. Istotności nabiera tu rozróżnienie form występowania pierwiastków w środowisku – analiza specjacyjna gdyż przykładowo związki nieorganiczne selenu są kilkaset razy bardziej toksyczne od form metylowanych, podobnie dla arsenu, związki zawierające antymon (III) są bardziej toksyczne od zawierających antymon (V). Oznaczenia takie rozszerzając wiedzę o środowisku naturalnym stanowią często punkt odniesienia przy określaniu tendencji zachodzących w ekosystemach i ich dynamiki, co za tym idzie stanowią podstawę do dalszych działań w zakresie czy ochrony środowiska czy inżynierii ekologicznej.

Ogólny schemat analizy specjacyjnej As, Sb i Se w wodach przedstawiono w odrębnej monografii Niedzielskiego [7].

### **Ekstrakcja sekwencyjna**

W pracach nad specjacją metali ciężkich w osadach dennych badacze często posługują się podziałem zaproponowanym przez Tessiera i współpracowników, którzy wyróżnili i zdefiniowali pięć frakcji [8].

#### **Frakcja I. Metale wymienne.**

Są to metale zaadsorbowane na powierzchni ciał stałych, które w wyniku zmian składu jonowego wody, w wyniku przesunięcia równowagi w układzie sorpcja-desorpcja mogą przejść do toni wodnej.

#### **Frakcja II. Metale związane z węglanami.**

Frakcja ta obejmuje metale występujące w formie węglanów, lub współstrącone z węglanami. W wyniku spadku wartości pH wody w strefie przydennej może nastąpić zachwianie równowagi węglanowej i w konsekwencji ponowne przejście metali do toni wodnej.

**Frakcja III. Metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu.**

Są to metale zaadsorbowane na rozwiniętej powierzchni wytrącających się uwodnionych tlenków żelaza i manganu. W warunkach beztlenowych (redukujących), w wyniku redukcji żelaza i manganu, może nastąpić rozpuszczenie osadu i zawrócenie metali do toni.

Fracja ta obejmuje metale występujące w formie węglanów, lub współstrącone z węglanami. W wyniku spadku wartości pH wody w strefie przydennej może nastąpić zachwianie równowagi węglanowej i w konsekwencji ponowne przejście metali do toni wodnej.

**Fracja IV.** Metale związane z materią organiczną.

Są to metale zaadsorbowane na powierzchni materii organicznej lub metale związane z tą materią (wbudowane). Są one chwilowo unieruchomione, jednak w wyniku naturalnie postępującej mineralizacji osadów czasem muszą one przejść do jednej z pozostałych frakcji lub zawrócić do toni wodnej.

**Fracja V.** Metale pozostałe, trwale związane z minerałami.

Fracja ta obejmuje metale wbudowane w sieć krystaliczną minerałów, zarówno wtórnych jak i pierwotnych. Są trwale unieruchomione i w warunkach naturalnych, w przewidywalnym czasie nie przejdą do toni wodnej, nie stanowią więc realnego zagrożenia dla ekosystemu.

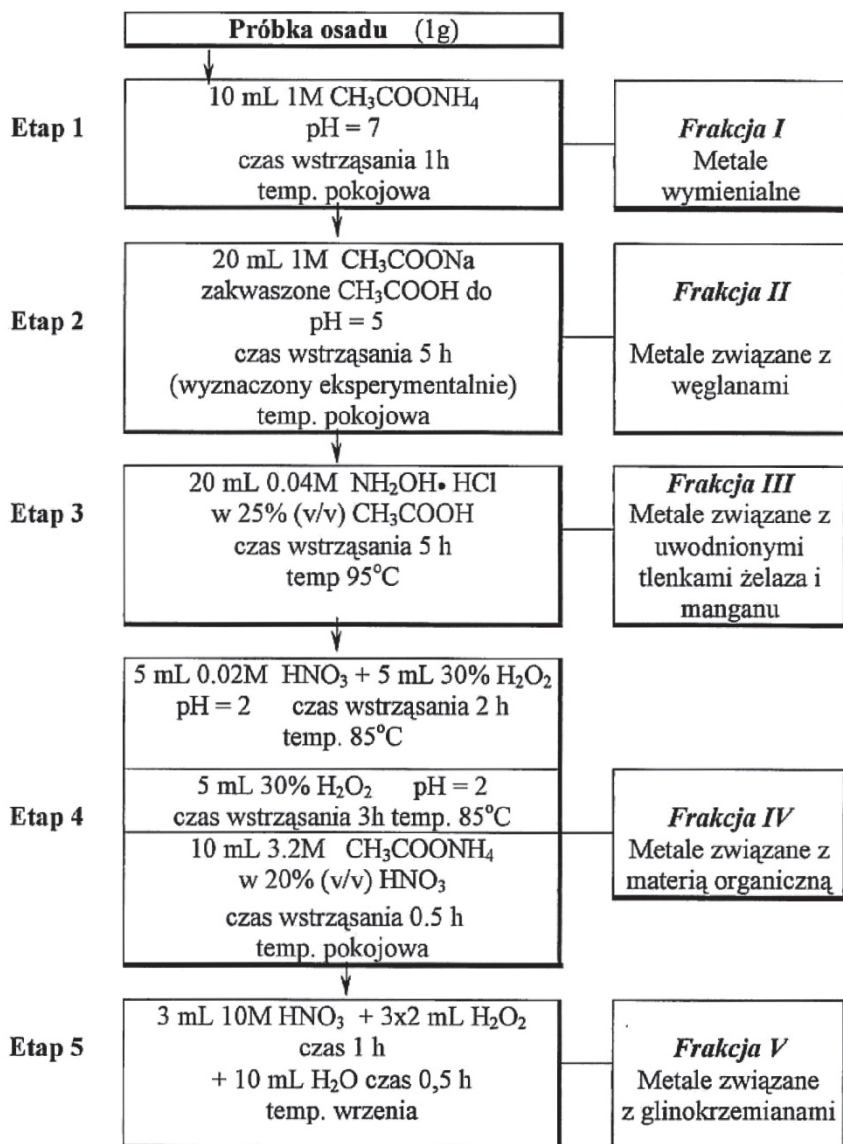
Pierwszym problemem, jaki napotyka badacz zajmujący się analizą specyficzną osadów dennych na zawartość metali ciężkich, jest wypracowanie techniki pobierania próbek i ich wstępnej obróbki [9]. W tym pierwszym etapie należy uwzględnić lokalizację miejsc pobierania reprezentatywnych próbek, samą technikę pobierania, sposób oddzielenia interesującej nas warstwy osadu, przechowywanie próbek, suszenie, rozdrabnianie i przesiewanie. Poszczególne czynności muszą być tak wykonywane, by z jednej strony nie dopuścić do zanieczyszczenia próbek oznaczanymi metalami, z drugiej zaś maksymalnie zabezpieczyć je przed wszelkimi niepożądanymi procesami mogącymi spowodować zmianę form występowania pierwiastków. Zanieczyszczenie próbek metalami może nastąpić w czasie ich pobierania, rozdrabniania i przesiewania. Czynności te należy więc wykonywać przy użyciu sprzętu nie zawierającego części metalowych. Przy zachowaniu dużej ostrożności kontaminacja próbek można ograniczyć praktycznie do zera. Znacznie trudniejszym zadaniem jest przechowywanie i suszenie próbek w ten sposób, aby nie dopuścić do zmiany formy występowania metali. Należy dążyć do jak najkrótszego przechowywania próbek w stanie wilgotnym. W czasie tym

powinny być one silnie wychłodzone lub zamrożone, co znacznie hamuje zachodzące w nich procesy biologiczne. Odwodnienie próbki następuje przez odwirowanie, suszenie w suszarce bądź pod lampami promiennikowymi lub, co wydaje się być najbardziej korzystne dla poprawności analizy specjacyjnej, poprzez liofilizację. Pomimo stosowania skomplikowanych często zabiegów, jak np. realizowanie wszystkich wyliczonych czynności w atmosferze gazu obojętnego, nigdy nie mamy całkowitej pewności, czy skład próbki w pełni odpowiada rzeczywistemu składowi osadu, zalegającego w warunkach naturalnych dno zbiornika.

Następnym etapem jest rozróżnienie i ilościowe wyodrębnienie form występowania metali w badanym osadzie. Jedną z podstawowych technik rozdzielania poszczególnych, wymienionych wcześniej frakcji, jest metoda ekstrakcji sekwencyjnej [10]. Polega ona na wielokrotnym ekstrahowaniu wcześniej przygotowanej próbki osadu coraz to innymi, specyficznymi dla danej frakcji ekstrahentami. W celu uzyskania porównywalnych, nadających się do interpretacji wyników, należy w badaniach stosować ujednoliczoną procedurę. Dla celów monitoringowych koniecznym staje się więc opracowanie metod standardowych. Umożliwiło by to również przygotowanie materiałów referencyjnych, tak istotnych przy ocenie poprawności wykonywania tej skomplikowanej, wieloetapowej analizy [16].

Ostatnim etapem jest ilościowe oznaczenie w otrzymanych ekstraktach zawartości metali. Wykorzystuje się do tego celu różne, powszechnie dostępne techniki instrumentalne [11]. Tak więc stosuje się spektrofotometrię absorpcji atomowej, zarówno z atomizacją w płomieniu jak i elektrotermiczną, ICP, metody polarograficzne, wolt amperometryczne i potencjometryczne. Przy doborze odpowiedniej techniki analitycznej należy brać pod uwagę zarówno wpływ substancji przeszkadzających, ekstrahowanych z osadu, jak i oznaczalność metody. Jest to szczególnie istotne przy analizie próbek osadów dennych z obszarów niezanieczyszczonych, w których metale występują w bardzo małych, często śladowych ilościach [12].





**Rys. 3.** Schemat frakcjonowania metali z osadów dennych według Tessiera  
**Fig. 3.** Fractionation scheme for metals from sediments according to Tessier

## **Materiały referencyjne**

Istnieje wiele materiałów referencyjnych do oznaczania całkowitej zawartości pierwiastków w wodach naturalnych. Jednakże tylko kilka jest przydatnych do analizy specjacyjnej. Wymienić tu można wodę rzeczną o certyfikowanej zawartości różnych nieorganicznych i organicznych związków arsenu i liofilizowany roztwór wodny do oznaczania Cr(III) i Cr(VI). Szereg materiałów jest na etapie badań, które nie tylko wymagają perfekcyjnej techniki analitycznej, ale są też pracochłonne i wymagają zaangażowania wielu laborantów analitycznych. W stadium opracowania są materiały do badań specjacji seleniu i oznaczania trimetylołowiu w wodach. Trudności występują też z doбором warunków przechowywania, gdyż np. trwałość certyfikowanych materiałów do oznaczania seleniu, przechowywanych w naczyniach polietylenowych jest zadawalająca w odróżnieniu od naczyń polipropylenowych. Aby zapewnić trwałość obu stopni utlenienia chromu w liofilizowanym roztworze, powinien być on przechowywany pod ochronną atmosferą azotu w ciemności.

Certyfikowane materiały odniesienia do analizy specjacyjnej osadów morskich z oznaczaniem konkretnych indywidualów zostały opracowane do oznaczania związków alkilocyny i metylortęci. Ponieważ celem oznaczania jest zdefiniowany związek, takie materiały mogą być stosowane również do kontroli jakości nowo opracowanych metod analitycznych. Natomiast materiały służące do badania specjacji operacyjnej muszą być zaopatrzone w bardzo ściśle zdefiniowaną procedurę analityczną, a wykorzystanie ich do kontroli innych procedur, wobec umowności celu, na ogół nie ma sensu. Takimi materiałami są: gleba wapienna (CRM 600), gleby ze szlamem ściekowym (CRM 483 i CRM 484) w których certyfikowane są zawartości kadmu, chromu, miedzi, niklu ołowiu i cynku [3, 13–14].

## **Techniki łączone**

Selektywne oznaczenia specjacyjnych form pierwiastków możliwe są do przeprowadzenia na przykład poprzez wstępną separację form specjacyjnych, a następnie ich oznaczenia ilościowe z wykorzystaniem metod stosowanych w oznaczeniach całkowitej zawartości oznaczanego pierwiastka. Separacja form specjacyjnych może być prowadzona z wykorzystaniem odpowiednich, zwykle czasochłonnych i trudnych do za-

stosowań rutynowych technik czy procedur, które zwykle prowadzą jednak do uzyskiwania przybliżonych wyników oznaczeń. Ponadto manualne procedury separacyjne stwarzają duże możliwości wystąpienia błędów już na tym etapie analizy. Stąd zainteresowanie technikami łączącymi procedury separacji form specyjalnych i następnie ilościowego oznaczania określanymi jako techniki łączone [18]. W swej zasadniczej formie idea tych technik oparta jest na zastosowaniu do rozdziału form specyjalnych jednej z metod chromatograficznych: chromatografii gazowej (GC) czy wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), lub też innych technik separacyjnych jak na przykład elektroforeza kapilarna (CE), jako detektory stosowane są natomiast głównie metody spektrometryczne znane jako samodzielne metody oznaczania całkowitej zawartości pierwiastków: absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS), atomowa spektrometria fluorescencyjna (AFS), mikrofalowo wzbudzana plazma z detekcją emisyjną (MIP-AES), indukcyjnie wzbudzona plazma z detekcją emisyjną (ICP-AES) czy też detekcją masową (ICP-MS). Techniki łączone stanowią więc rozwinięcie znanych metod chromatograficznych, w których „klasyczne” detektory chromatografii gazowej: wychwyty elektronów (ECD), termo przewodnictwa (TCD), płomieniowo jonizacyjny (FID), fotojonizacyjny (PID), spektrometria mas (MS), czy chromatografii cieczowej: spektrofotometryczne (UV-Vis, IR, UV) czy fluorymetryczny (RF), (te ostatnie będące również samodzielnymi metodami analitycznymi) nieselektywne w stosunku do związków różnych metali i metaloidów, a zwykle charakteryzujące się niewystarczającymi granicami wykrywalności, zastąpione zostały metodami selektywnego oznaczania pierwiastków oferującymi odpowiednio niskie granice wykrywalności. Ponadto metody plazmowe (MIP-AES, ICP-AES, ICP-MS) umożliwiają oznaczenia wielu pierwiastków jednocześnie. Dlatego techniki łączone stają się najlepszymi narzędziami analizy specyjalnej które mimo wysokich kosztów zakupu i eksploatacji urządzeń, stają się coraz częściej spotykanymi w laboratoriach analitycznych, a w niektórych konfiguracjach (np. GC-MIP-AES, HPLC-ICP-MS) dostępnymi komercyjnie [7, 15]. Najczęściej spotykany układ technik łączonych zawarto na rys. 4.

GC – MS	chromatografia gazowa z detekcją spektrometrii masowej
ICP MS	spektrometria masowa z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
HPLC ICP MS	wysokosprawną chromatografią cieczową ze spektrometrią masową i jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
IEC ICP MS	chromatografia jonowymienna ze spektrometrią masową i jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
SEC ICP MS	chromatografia wykluczenia ze spektrometrią masową i jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
CE ICP MS	elektroforeza kapilarna ze spektrometrią masową i jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
ES MS	spektrometria mas z jonizacją elektrorozpraszającą – elektrosprej (ES)
ES MS (MS)	spektrometria mas (tandem MS) z jonizacją elektrorozpraszającą – elektrosprej (ES)
HPLC ES MS	wysokosprawną chromatografią cieczową z spektrometrią masową i jonizacją elektrorozpraszającą - elektrosprej
HPLC ES MS (MS)	wysokosprawną chromatografią cieczową ze spektrometrią mas (tandem MS) i elektrorozpraszaniem (elektrosprej – ES)
CE ES MS	elektroforeza kapilarna ze spektrometrią mas i elektrorozpraszaniem – elektrosprej (ES)
RPLC ICP MS	wysokosprawną chromatografią cieczową z odwróconymi fazami i spektrometrią mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
HR ICP MS	wysoko rozdzielczą spektrometrią masową z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
ICP AES	absorpcyjną spektrometrią emisyjną z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie
HPLC HG AAS	wysokosprawną chromatografią cieczową z generowaniem wodorków i detekcją atomowej spektrometrii absorpcyjnej
MALDI-TOF MS	spektrometria mas z analizatorem przelotu (TOF) i desorpcją laserową (MALDI)
HPLC FAAS	wysokosprawną chromatografią cieczową z detektorem absorpcyjnej spektrometrii atomowej w płomieniu
FIA FAAS	wstrzykowa analiza przepływowa z absorpcyjną spektrometrią atomową w płomieniu
HG AAS	atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem wodorków

**Rys. 4.** Najczęściej stosowane techniki łączone

**Fig. 4.** The most frequently used combined methods

Praca powyższa będzie prezentowana w odrębnym multimedialnym wydaniu.

## Literatura

1. **Hulanicki A.:** *Analiza specjacyjną próbek biologicznych.* Wiadomości chemiczne. 51(3–4), 189–203 (1997).
2. **Głosińska G., Boszke L., Siepak J.:** *Ewaluacja pojęć specjacja i analiza specjacyjna w literaturze Polskiej.* Chemia i inżynieria ekologiczna. 8(11), 1110–1119 (2001).
3. **Siepak J. (red):** *Analiza specjacyjną metali w próbkach wód i osadów dennych.* Wyd. UAM, Poznań 1998.
4. **Namieśnik J., Łukasiak J., Jamrógiewicz Z.:** *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
5. <http://iupac.org> (stan z dnia 19.03.2015)
6. LAWA – Landesarbeitsgemeinschaft Wasser: Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern In der Bundesrepublik Deutschland – chemische Gewässergutklassifikation, Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer binnengewässer – Band 2, Berlin 1998.
7. **Niedzielski P., Siepak M., Przybyłek J., Siepak J.:** *Arsen, antymon i selen w wodach miasta Poznania mikrozanieczyszczenia czy mikroskładniki.* Wyd. UAM, Poznań 2002.
8. **Kowalski A., Frankowski M., Siepak J.:** *Specjacja rtęci w glebach i osadach dennych przy zastosowaniu układu technik łączonych HPLC-UV-CV-AFS.* Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego. 305–312 (2010).
9. **Frankowski M., Ziola-Frankowska A., Siepak J., Kurzyca I., Novotny K., Vaculoivic T., Kanicky V.:** *Determination of aluminium In groundwater Samales by GFAAS, ICPAES, ICPMS and model ling on inorganic aluminium complexes.* Environ. Monit. Asses. 182, 71–84 (2011).
10. **Frankowski M., Ziola-Frankowska A., Kowalski A., Siepak J.:** *Frakcjonowanie metali ciężkich we frakcjach granulometrycznych.* Laboratorium. 11, 18 (2011).
11. **Zacharyasz P., Siepak J.:** *Petroleum contaminated soil and water in the city Międzychód.* Reclamation and revitalization of demoted areas. 251–273 (2012).
12. **Frankowski M., Ziola-Frankowska A., Siepak J.:** *From soil to leaves – aluminium fractination by single step extraction procedures in polluted and protected area.* Journal of Environmental Management. 127, 1–9 (2013).
13. **Siepak J. (red):** *Problemy analityczne badań osadów dennych.* Sympozjum Naukowe Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Radom 2001.
14. **Siepak J. (red):** *Problemy analityczne oznaczania rtęci i jej form specjacyjnych próbkach środowiskowych.* Konferencja Naukowa Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Słubice 2003.

15. Jander/Blasius, *Chemia nieorganiczna, Tom I. Wprowadzenie i analiza ilościowa*. Redakcja wydania I polskiego Franciszek Buhl, Jerzy Siepak, wyd. MedPharm Polska, 2013.
16. **Szczewski P.:** *Badania i analityka wybranych substancji o wysokiej lepkości*. Praca doktorska, UAM Poznań 2015.
17. **Ociepa A.:** *Trofia jezior powiatu poznańskiego w świetle rozporządzeń Ministerstwa Ochrony Środowiska*. Praca doktorska, UAM Poznań 2015.
18. **Zacharyasz P.:** *Badania form specjacyjnych ropopochodnych w rejonie jezior Międzychodu*. Praca doktorska, UAM Poznań 2015.
19. **Majewska M.:** *Trofia jezior gnieźnieńskich na przestrzeni wielolecia*. Praca doktorska, UAM Poznań 2015.

## Speciation Analysis in the Study of the Environment

### Abstract

The review article contains basic definitions of speciation and speciation analysis in various aspects of human activity. It also features new approaches in fractionation analysis, problems related to reference materials and the most frequently used methods.

### Słowa kluczowe:

analiza specjacyjna, fractionation analysis, materiały referencyjne, techniki łączone

### Keywords:

speciation analysis, fractionation analysis, reference materials, combined methods