

ПРОБЛЕМНАЯ СТАТЬЯ

# SPESIATION-АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ: СОВРЕМЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ

О.П. Айсувакова\*

Всероссийский научно-исследовательский институт ароматических и лекарственных растений, Москва, Россия;  
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

**РЕЗЮМЕ.** Speciation-анализ – одно из новых направлений в аналитической химии – позволяет определять качественно и количественно соединения (формы) различных химических элементов в биологическом материале, минералах и горных породах, пищевой и фармацевтической продукции и т.д. Определение валового содержания элементов (независимо от формы нахождения) в различных объектах окружающей среды не позволяет дать точную оценку их потенциальному экологическому влиянию, тогда как для полной характеристики поведения химического элемента в биогеохимической системе требуется определение его степени окисления и связанность в комплекс с органическими или неорганическими лигандами. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP/MS) является одним из наиболее эффективных способов определения соединений химических элементов (As, Hg, Se, Ni, Cr, Cd, Zn, Fe и др.) в разнообразных объектах окружающей среды при выполнении speciation-анализа. Данные, полученные с помощью speciation-анализа, являются ценными для криминалистики, токсикологических, экологических исследований, фундаментальных работ в области биологии и медицины. В связи с проводимой в России политикой импортозамещения speciation-анализ особенно актуален при выявлении контрафактных лекарственных препаратов и продуктов питания.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** speciation-анализ, степень окисления, комплексообразование, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, соединения химических элементов.

## ПОНЯТИЕ

### ОБ АНАЛИЗЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ

Speciation-анализ (анализ химических форм, вещественный анализ) в форме различных способов выполнения находит применение в области химии окружающей среды, медико-биологических исследованиях, фармакологии, криминалистике, промышленности (Rosen et al., 2004; Скальный и др., 2009).

Согласно ИЮПАК, chemical specie (химическое соединение, химическая форма) – конкретная форма химического элемента, определяемая исходя из ее электронно-ядерной структуры (Moldovan et al., 2004). Химические соединения (химические формы, chemical species) одних и тех же химических элементов различаются по изотопному составу, конформации, степени окисления имеющихся атомов, типа координационно или ковалентно связанных атомов и атомных групп. Различие в конформации молекул, свойствах

промежуточных форм элемента, определяемых степенью окисления, а также способность к координации с теми или иными группами атомов делает каждую частицу уникальной. Совокупность всех соединений данного элемента в анализируемом образце в современной научной литературе называется «speciation».

Speciation-анализ – это разновидность химического анализа, суть которой состоит в определении качественного и количественного содержания различных форм химического элемента, присутствующих в испытуемом образце (Templeton et al., 2000). Концепция исследований в области speciation-анализа обеспечивает определение химической формы элемента, токсичности, эссенциальности, нутритивных особенностей определенной формы химического элемента (Скальный и др., 2008). Главными задачами при speciation-анализе элементов являются идентификация и количественное определение химических форм,

\* Адрес для переписки:

Айсувакова Ольга Павловна  
E-mail: oajsuvakova@gmail.com

в виде которых элемент присутствует в образце. Выполнение этих задач часто затруднено крайне низкими концентрациями аналита и сложным составом пробы.

Соединения металлов и металлоидов попадают в окружающую среду из природных источников (минералы земной коры, морская вода, вулканическая деятельность, биогенные источники) или посредством техногенной деятельности человека (жидкие отходы, промышленные газы и аэрозоли, сжигание ископаемого топлива). Поскольку соединения металлов и металлоидов обнаружены во всех частях биосферы, понимание путей их миграции необходимо для оценки глобального воздействия. В настоящий момент наиболее интересным является определение следовых количеств металлов в различных точках планеты для разъяснения вопроса о способах переноса их соединений на большие расстояния. Определение соединений металлов (metal speciation) дает точную информацию о потреблении, метаболических путях, токсикологии, передвижении металлов между различными объектами окружающей среды. Поглощение, накопление, транспорт и взаимодействие в живой и неживой природе различных металлов, неметаллов и переходных элементов строго зависит от конкретной химической формы. Определение только общего содержания элементов (независимо от формы нахождения) в различных объектах окружающей среды не позволяет дать точную оценку их потенциальному эколого-биологическому влиянию, тогда как для полной характеристики поведения химического элемента в биогеохимической системе требуется определение его степени окисления и связанность в комплекс с органическими/неорганическими лигандами. Различные структурные аспекты определяют уникальность каждой формы химического элемента и значимость ее в том или ином биогеохимическом или технологическом процессе, от чего будет зависеть необходимость детекции этой частицы методами speciation-анализа. Все это делает speciation-анализ одним из важнейших направлений развития химико-аналитических исследований в настоящее время.

## ОБЪЕКТЫ

### В АНАЛИЗЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ

Круг объектов speciation-анализа весьма разнообразен (табл. 1).

Необходимость детекции соединений металлов и металлоидов объясняется тем, что функции, выполняемые соединениями этих элементов в биогенных системах, также весьма раз-

нообразны (табл. 1). Среди основных можно отметить биокатализ, транспортную и антиоксидантную функцию и т.д. (Скальный и др., 2008).

Наибольшее число работ по speciation-анализу относятся к соединениям мышьяка, ртути и селена. Данный факт легко объяснить исходя из биологической роли соединений данных элементов, с одной стороны, и способности образовывать соединения в разных степенях окисления – с другой. Также ряд публикаций рассматривает вопросы определения соединений хрома (Jakubowski N. et al., 1994; Wang et al., 2000; Zhang et al., 2008), олова (Ceulemans et al., 1994; Dirx et al., 1994; Lalère et al., 1995; Pereiro et al., 1996; de Carvalho Oliveira et al., 2010), свинца (Łobiński et al., 1992; Ceulemans et al., 1996; Sanchez, 1999; Centineo et al., 2004), йода (Sanchez et al., 1999; Hou et al., 2001; Yang et al., 2007), кадмия (Persson et al., 2006), кальция (Miquel et al., 2005), цинка (Persson, 2009), железа (Muñiz et al., 2001), марганца (Goullé, 2001; Wuilloud, 2006;), меди (Wuilloud, 2006), никеля (Schaumlöffel et al., 2003; Vacchina et al., 2003; Wuilloud, 2006) и ряда других элементов.

В работе D.M. Templeton с соавт. (2000) в качестве примера важности выполнения speciation-анализа рассматривается ситуация с соединениями никеля. Водорастворимые неорганические соли никеля (II), например сульфат и хлорид, малотоксичны. Выраженным токсическим и канцерогенным эффектом обладают оксиды и сульфиды никеля, которые практически нерастворимы в воде.

Однако наличие органических лигандов, в присутствии которых растворимость этих веществ резко возрастает, вызывает увеличение биодоступности ионов Ni(II). Работники предприятий по добыче и переработке никелевых руд в основном сталкиваются с влиянием не какой-либо одной частицы, а целого спектра никелевых соединений (например, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, NiO, Ni<sup>0</sup>, NiSO<sub>4</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiCO<sub>3</sub>, смешанных оксидов никеля и меди, никеля и железа).

При мониторинге никеля в воздухе обнаруживается набор частиц разных размеров, относящихся к разным классам неорганических соединений. Хотя фракционирование (например, отделение частиц друг от друга на основании различия их в растворимости или диаметре) дает больше информации, чем измерение лишь общего количества никеля, тем не менее дополнительную полезную информацию о токсичности или канцерогенности присутствующих соединений можно получить только путем speciation-анализа.

Таблица 1. Области применения и основные объекты *spresiation*-анализа

Область	Объект	Источник	Элемент
Медико-биологические исследования: медицина, ветеринария, биология, криминалистика, фармацевтика	Волосы, шерсть	Zheng et al., 2002; Dórea et al., 2011; Kakoulli et al., 2013; Piñeiro et al., 2013; Laffont et al., 2013; Heller-Zeisler et al., 1998; Mandal et al., 2003; Raab et al., 2002; 2005; Sanz et al., 2007; Yanez et al., 2005; Kintz et al., 2007; Zheng et al., 2010, Скальный и др., 2013	As, Hg
	Ногти	Mandal et al., 2003; Sanz et al., 2007	As
	Печень, мышцы, мозговая ткань человека и животных	Persson et al., 2009; Esteban-Fernández et al., 2007; Cornelis et al., 2000; Schmidt et al., 2013; Nevado et al., 2012	Fe, Zn, S, P
	Сыворотка крови, парные сыворотки для серологических исследований	Jitaru et al., 2008; Jitaru et al., 2008; Chéry et al., 2003; Nischwitz et al., 2008	Se, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Mg, Ca
	Моча	Xie, 2006; Hata et al., 2007; Zhang et al., 2008; Sloth et al., 2004	As, Se, Cr
	Спинномозговая жидкость	Nischwitz et al., 2008	Mn, Fe, Cu, Zn, Mg, Ca
	Растительный материал	Jedynak et al., 2009; Mandiwana et al., 2006; Lange-Hesse et al., 1991; Harms et al., 1994	As, V, Cd, Fe
Растениеводство и животноводство	Продукты питания	Harms et al., 1994; Batista et al., 2012; Cabañero et al., 2005; Warburton et al., 2007; Cornelis et al., 2005; McSheehy et al., 2000; Cavicchioli et al., 2004; Rayman et al., 2008	Fe, As, Se
	Корма для животных	Pergantis, 1997	As
Рыбное хозяйство	Морепродукты	Dong et al., 2004	Hg
	Планктон	da Silva et al., 2013	Se
Пищевая промышленность	Пищевые добавки	Dernovics et al., 2008	Se
Производство полимеров	Латекс	Schaumlöffel et al., 2003; Benhabib et al., 2009	Ni
Химия окружающей среды, почвоведение, минералогия	Канализационные стоки	Künnemeyer et al., 2009; Miekeley et al., 2005	Gd, Se
	Органические остатки	Tessier et al., 1979; Yuan et al., 2011	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn
	Отходы животноводства	Jackson et al., 2001; Jackson et al., 2003; Liu et al., 2013	As
	Донные осадки и почвы	Hirner et al., 1992; Ure et al., 1992, 1993	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
	Отвалы шахт и рудников	Bernaus et al., 2006	Hg, Pb, Ni

Таблица 2. Биологические функции некоторых микроэлементов (Скальный и др., 2008)

Элемент	Биологическая функция	Пример
Fe	Транспорт кислорода	Цитохром-С-оксидаза, трансферрин, ферритин, нитрогеназа
Zn	Синтез и деструкция нуклеиновых кислот и белков, метаболизм этанола	ДНК- и РНК-полимеразы, алкогольдегидрогеназа, рецепторы глюкокортикоидов, карбоангидраза, карбоксипептидаза, щелочная фосфатаза
Cu	Синтез гемоглобина, обменные процессы в соединительной ткани, рост и развитие костей	Супероксиддисмутаза, церуллоплазмин (ферроксидаза), аминоксидаза, пластоцианин
Co	Метаболизм метионина	Метионинсинтаза
Mn	Окислительное фосфорилирование, метаболизм жирных кислот, гликозаминогликанов, холестерина	Плацентарная аминоксидаза, пируваткарбоксилаза
Mo	Метаболизм ксантина	Ксантиноксидаза, нитрогеназа
Se	Антиоксидант	Глутатионпероксидаза
Ni	Стабилизация структуры нуклеиновых кислот	Уреаза

Интересным примером использования speciation-анализа в медицине и фундаментальной биологии может служить работа Esteban-Fernandez и др. (2007), посвященная противоопухолевым препаратам на основе соединений платины. Авторами идентифицированы два типа частиц, образуемых при связывании атомов Pt с полипептидами с массами 12 кДа и 25–65 кДа. Как показывает исследование Yanes с соавт. (2004), по определению биодоступности разных форм кобальтсодержащего витамина B12, speciation-анализ находит применение при исследовании проблемы авитаминоза человека.

### ФОРМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Металлы и металлоиды (As, Sb, Te и др.) в природных водах, биологических жидкостях, минералах и др. могут присутствовать в виде ионов (как катионов, в том числе аквакомплексов, так и анионов), металлорганических соединений (например,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ ). Однако часто они имеют форму комплексов с лигандами природного происхождения: аминокислотами, гидроксикислотами, углеводами, нуклеиновыми кислотами, пептидами, белками и другими биомолекулами. Реакции комплексообразования ионов металлов с различными неорганическими и органическими лигандами приводят к координационным

соединениям металлов различной стабильности (количественным выражением которой служит константа устойчивости). Характер получаемых при этом частиц определяется концентрациями металла и лиганда, стехиометрией комплексов (соотношением металл – лиганд), pH-среды и ионной силой раствора. Реакции комплексообразования в растворах динамичны, и часто продуктами являются сразу несколько частиц, отличающихся, например, по степени депротонизации или стехиометрии, причем разделение их не всегда возможно. Лабильность комплексов варьирует в достаточно широком диапазоне от быстро диссоциирующих частиц до веществ с медленным лигандным обменом. С аналитической точки зрения ценными являются как раз последние, инертные комплексы. В связи со склонностью ионов металлов (особенно многозарядных) к гидролизу, процесс комплексообразования в водных растворах часто осложняется наличием побочных гидролитических реакций.

Помимо комплексов, металлы в биосфере встречаются в форме металлорганических соединений – веществ, в составе которых имеется хотя бы одна связь металл – углерод (углеводородный радикал – ароматический, алифатический или гетероциклический). Например, ртуть в окружающей среде может присутствовать в виде простого вещества ( $\text{Hg}^0$ , металлическая ртуть), неорганиче-

ских соединений  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  («неорганическая ртуть»), а также в форме металлоорганических катионов  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$  (Aaseth et al., 2018). Каждая из этих форм имеет свои специфические мишени. Растворимые в воде соли  $\text{Hg(II)}$  оказывают токсическое действие на почки и слизистые оболочки человека и животных, тогда как ионы  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , чаще всего поступающие с рыбой и морепродуктами, способны проникать через плаценту и гематоэнцефалический барьер, оказывая влияние на ЦНС и вызывая нарушение эмбрионального развития (Templeton et al., 2000). Speciation-анализ позволяет различить эти формы и правильно поставить диагноз пациенту, тогда как определение лишь общего количества ртути в тканях и биологических жидкостях менее информативно и дает представление лишь о валовом содержании этого элемента. Представление о том, какой именно формой ртути вызвана интоксикация, позволит правильно подобрать наиболее эффективный в данных условиях антидот (Aaseth et al., 2018). Обычно в этом случае применяют тиолы и меркаптокарбоновые кислоты (например, димеркаптобутандионовую кислоту или британский антилюизит). Однако в силу того, что ионы  $\text{Hg(II)}$  характеризуются более высоким сродством к группам  $-\text{SeH}$  по сравнению с  $-\text{SH}$ , в качестве защитного агента при интоксикации  $\text{Hg}^{2+}$  могут быть использованы их селеносодержащие аналоги (Björklund et al., 2017).

Степень окисления атомов элементов в их соединениях существенно сказывается на их токсичности и биодоступности. Способность атомов химических элементов образовывать соединения (формы) в различных степенях окисления предопределяет необходимость speciation-анализа. Как отмечалось выше, значительное количество публикаций посвящено соединениям Cr, Mn, V, Co, Hg, Fe, As – d- и p-элементов, проявляющих разнообразные положительные и отрицательные степени окисления в своих соединениях. Важность установления степени окисления атома посредством speciation-анализа может быть проиллюстрирована следующим образом. Например, Cr(III) необходим для нормального метаболизма глюкозы, тогда как Cr(VI) – сильный окислитель, оказывающий канцерогенное и мутагенное влияние (Katz et al., 1994). Соединения Cr(III) с трудом проникают через биологические мембраны, в то же время Cr(VI) в виде хромат-иона ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) легко поступает в клетку с помощью мембранных бел-

ков, обеспечивающих перенос анионов через мембрану.

Важным фактором, оказывающим воздействие на биодоступность различных химических элементов, является кислотно-щелочной баланс природных вод и биологических жидкостей. Форма, в которой элемент усваивается организмом, определяется pH и растворимостью соединений этого элемента при данном pH. Например, соли  $\text{Fe}^{2+}$  хорошо растворимы в воде и сравнительно устойчивы при физиологических условиях, тогда как катион  $\text{Fe}^{3+}$  существует только в очень кислой среде ( $\text{pH} < 3$ ), а при pH, близком к нейтральному, образует вследствие гидролиза малорастворимые в воде продукты. Клетки эукариотов поглощают железо (III) в форме органических хелатных комплексов с последующим разрушением этих комплексов и восстановлением  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(II)}$  (Tack et al., 1995).

Другим примером является определение содержания ряда макроэлементов (Ca, Mg, K, Na, P) в зерновых культурах, произрастающих на территориях с высоким содержанием соединений селена (Скальная, 2017). Авторами показано, что уровень содержания Se в сельскохозяйственных культурах (пшеница, горчица, рис, кукуруза), произрастающих на почвах с высоким содержанием селена, превышает контрольные значения более чем в 590, 111, 85, и 64 раза соответственно. Обнаружено, что воздействие соединений селена вызывало выраженное снижение уровня Ca, K, Na, P в образцах пшеницы, риса и горчицы, тогда как магний был в меньшей степени подвержен воздействию селена. Обратную корреляцию между содержанием Se и макроэлементов авторы объясняют взаимодействием между формами Se и соединениями P, Ca и т.д., например между селенитами ( $\text{Se(IV)}$ ) и фосфатами ( $\text{P(V)}$ ) почв. Авторы отмечают, что изменение уровня Se в почвах и соотношения его отдельных форм также способно влиять на pH почвы, что может оказывать существенное влияние на биодоступность исследуемых макроэлементов.

#### МЕТОДЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ SPECIATION-АНАЛИЗА

Существует ряд аналитических методов для определения соединений металлов (свободные катионы и анионы, комплексы, металлоорганические соединения) в перечисленных выше объектах. Сюда входят электрохимические методы (вольт-

амперометрия и потенциометрия с использованием ионоселективных электродов), спектроскопия (спектрофотометрия и атомно-абсорбционная спектроскопия с гидридогенерацией), хроматография (высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), жидкостная и газовая хроматография, гель-фильтрационная хроматография), физико-химическое фракционирование (ионообменные смолы, использование УФ-излучения, жидкостная экстракция), фракционирования на основании размера частиц (фильтрация, центрифугирование, диализ, ультрафильтрация), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP/MS), масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением (ЕСР/MS), тандемная масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением (ЕСР-MS/MS) и т.д. (B'hymer et al., 2004). Каждый из перечисленных методов имеет определенные недостатки. Особенно серьезные ограничения накладываются на фракционирование. Помимо теоретических проблем, связанных со спецификой выбранных методов, имеют место трудности по пробоподготовке и специфичности используемых реагентов. В связи с этим основное внимание в настоящее время уделяется так называемым гибридным химико-аналитическим методам, обеспечивающим высокую селективность к определенным соединениям тех или иных элементов. Как правило, в таких методах предварительное разделение компонентов сочетается с последующим их детектированием посредством элементоспецифичных детекторов. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – наиболее универсальный метод разделения форм химических элементов.

ICP/MS – наиболее часто применяемый метод в speciation-анализе в настоящее время. Обзоры и экспериментальные работы по ICP/MS и speciation-анализу появились в конце 1980-х гг. Поисковая система Google Scholar выдает порядка 1900 работ по запросу «speciation analysis» и более 16 000 – по запросу «ICP/MS». Особенности и аппаратное оформление ICP/MS подробно изложены в ряде работ, опубликованных в последние 20 лет (Montaser, 1998; Szpunar, 2000; Kannamkumarath et al., 2002; Vacchina et al., 2003; Montes-Bayón et al., 2003; Rosen et al., 2004; Beauchemin, 2010; B'hymer et al., 2004; Becker et al., 2007; Bandura et al., 2009; Popp et al., 2010).

ICP/MS является очень эффективным способом определения ультраследовых количеств широкого круга химических элементов в разнообразных

образцах (Beauchemin, 2010). Основные причины растущей популярности данного метода заключаются в следующем.

Во-первых, предел обнаружения методом ICP/MS составляет одну частицу на триллион (ppt) для большинства элементов периодической системы (до 0,001 мкг/дм<sup>3</sup>). Анализ может выполняться при концентрациях, отличающихся на девять порядков.

Во-вторых, производительность ICP/MS гораздо выше, чем у других методик (например, атомно-абсорбционной спектроскопии).

В-третьих, ICP/MS обеспечивает возможность определения различных изотопов одного и того же элемента. Данная техника позволяет сделать процесс разделения форм химического элемента и их детекцию рутинной процедурой.

Большинство используемых в настоящее время ICP/MS спектрометров оборудовано квадрупольным анализатором масс. Однако в этом случае часто наблюдаются спектроскопические помехи, возникновение которых объясняется наличием в плазме изобарных или полиатомных частиц. Для устранения мешающего влияния этих частиц используют динамическую реакционную ячейку, холодную плазму и удаление следов растворителя. Низкий предел обнаружения, характерный для ICP/MS, в сочетании с высокой пропускной способностью образца и большим набором определяемых элементов, сделали данный метод одним из главных инструментов при анализе следовых количеств металлов в различных объектах.

### **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ SPECIATION-АНАЛИЗА В РОССИИ**

В настоящее время в России разработкой теоретических и прикладных проблем speciation-анализа занимается очень ограниченный круг научных коллективов. В частности, работы в данной области ведутся группой, созданной на базе Центра биотической медицины (Институт микроэлементов ЮНЕСКО), и группой биоэлементологии (лаборатории метаболомики) ФГБНУ ВИЛАР. В русскоязычных библиометрических базах доступен ряд публикаций по speciation (Кощева и др., 2005; Москвин и др., 2005; Скальный и др., 2008, 2011; Вовкотруб и др., 2010; Тимербаев, 2012; Голохваст и др., 2013; Скальная и др., 2017), однако число их к настоящему времени невелико. Вероятно, этот факт является объяснением тому, что в русском языке данный метод пока не имеет общеупотребительного наименования. В обзоре

Скального и др. (2008) употребляется англоязычное выражение «speciation analysis», что буквально означает «вещественный анализ» (Тимербаев, 2012). Однако в русскоязычной научной литературе этот термин широко не используется. Хотя исследования с применением speciation-анализа в нашей стране ведутся уже около двух десятилетий (Скальный и др., 2008; 2009), массового прогресса

в его освоении и широкого распространения данного метода не пока не наблюдается.

Перспективы использования speciation-анализа в области криминалистики, геологии, медикотоксикологических исследованиях, мониторинга состояния окружающей среды, анализе продукции фармацевтических предприятий, в пищевой промышленности весьма широки (табл. 3).

Таблица 3. *Области применения speciation анализа (Скальный и др., 2008)*

Область применения	Обоснование
Токсикология, фармация, медицина, клиническая химия и биология	Исследование биологической активности, токсичности, путей метаболизма макро- и микроэлементов животных и человека
Гигиена и медицина труда	Идентификация агентов, опасных для здоровья человека и животных, оценка путей поступления и прохождения токсикантов, мониторинг химических форм микроэлементов путем определения биомаркеров и изучения кинетики форм микроэлементов в организме при профессиональном контакте человека с ними
Нутрициология, диетология	Решение вопроса о типе преобладающих химических форм микроэлементов в пище и их поведения в ЖКТ. Определение потребности в микронутриентах – макро- и микроэлементах – с учетом химической формы элемента
Пищевая промышленность	Повышение качества и безопасности продуктов питания
Водоочистка	Определение токсических форм микроэлементов в питьевых и сточных водах
Анализ риска загрязнения окружающей среды	Идентификация загрязняющих веществ, оценка дозозависимых эффектов, оценка уровня загрязнения на основании детализированных результатов анализа, характеризующих экотоксичность, мобильность и биодоступность форм химических элементов
Химическая промышленность	Оптимизация технологических процессов и качества продукции, так как химическая активность реагентов, катализаторов, продуктов, побочных продуктов и загрязнителей зависит от химических форм
Нефтехимическая промышленность	Металлопорфирины и другие соединения металлов присутствуют в топливе, что влияет на процессы очистки, органометаллические соединения используются в качестве добавок при изготовлении топлива
Организация сбора и удаления отходов	Оценка отходов в регионе, поиск путей снижения затрат по их очистке
Производство полупроводников	Некоторые используемые металлорганические соединения и соединения металлоидов являются высокотоксичными и требуют строгого контроля технологических процессов и охраны труда

Методика выполнения speciation-анализа форм химических элементов в биосубстратах, препаратах аминокислот, комплексах поливитаминов с микроэлементами, в биологически активных добавках к пище и в сырье для их изготовления представляет интерес для учреждений Государственной санитарно-эпидемиологической службы РФ, специальных служб федеральных органов исполнительной власти, осуществляющих ведомственный санитарно-эпидемиологический надзор, учреждений Минздрава России, лабораторий санитарно-гигиенического, клинического, экологического, скринингового и исследовательского профилей.

Speciation-анализ способен обеспечить высокое качество жизни в современных реалиях. В связи с проводимой в настоящее время в нашей стране политикой импортозамещения особенно этот вопрос особенно актуален при выявлении контрафактных продуктов питания и лекарств, а также при разработке и валидации методов анализа для проектов фармакопейных статей на субстанции и лекарственные препараты (Скальный и др., 2011). Ещё одной важной областью применения speciation-анализа являются фундаментальные работы в области биологии, биохимии и медицины. Среди явных успехов использования speciation в физиоло-

го-биохимических и медицинских исследованиях следует отметить общий прогресс в методологии анализа таких сложных объектов, как биологические среды.

## ЛИТЕРАТУРА

- Березкина Е.С., Лакарова Е.В., Ломакин Ю.В., Скальный А.В. Актуальные проблемы аналитических исследований в биоэлементологии. Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2011. Вып. 9(6). С. 14–18.
- Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б., Стрекаловский В.Н. Вещественный анализ продуктов реакций, протекающих в среде агрессивных сжиженных газов, методом КР спектроскопии. Проблемы спектроскопии и спектрометрии. 2010. Вып. 26. С. 201–208.
- Голохваст К.С., Никифоров П.А., Кику П.Ф., Чайка В.В., Автомонов Е.Г., Чернышев В.В., Христофорова Н.К., Чекрыжов И.Ю., Сафронов П.П., Гульков А.Н. Атмосферные взвеси Владивостока: гранулометрический и вещественный анализ. Экология человека. 2013. Вып. 1. С. 14–19.
- Кошечева О.С., Шуваева О.В., Штадлер Д.В., Кузнецова Л.И. Применение гетерополиосоединений для определения химических форм мышьяка в природных водах. Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Вып. 13. С. 469–477.
- Москвин Л.Н., Ефимов А.А., Пыхгпеев О.Ю., Семенов В.Г. Вещественный анализ продуктов коррозии сталей в водных теплоносителях тепловых и ядерных энергетических установок. Журнал аналитической химии. 2005. Вып. 60(12). С. 1308–1315.
- Скальная М.Г., Джаисвал С.К., Пракаш Р., Пракаш Н.Т., Грабеклис А.Р., Жегалова И.В., Джан Ф., Гуо С., Тиньков А.А., Скальный А.В. Изменение содержания макроэлементов в пшенице, рисе, кукурузе и горчице в условиях гиперселеноза. Микроэлементы в медицине. 2017. Вып. 18(4). С. 8–12.
- Скальный А.В., Лакарова Е.В., Кузнецов В.В., Скальная М.Г. Аналитические методы биоэлементологии. СПб: Наука, 2009. 262 с.
- Скальный А.В., Вячанина Е.С. Перспективы применения анализа химических форм элементов (“Speciation analysis”) в биологии и медицине. Клинико-лабораторный консилиум. 2008. Вып. 3(22). С. 26–32.
- Скальный А.В., Детков В.Ю., Грабеклис А.Р., Березкина Е.С. Технология выявления степени риска металлотоксикозов у детского населения (на примере Северо-Западного федерального округа). Технологии живых систем. 2013. Вып. 10(7). С. 3–6.
- Скальный А.В., Сульдин А.В., Иванова Н.А., Самбулова А.А., Липина М.В. Разработка средств лечения и профилактики минералдефицитных состояний цинка, меди, марганца, хрома и кобальта. Вестник Оренбургского государственного университета. 2011. 15(134). С. 123–126.
- Тимербаев А.Р. Определение химических форм металлов в биологических объектах: от вещественного анализа к металломике. Журнал аналитической химии. 2012. Вып. 67 (2). С. 214–221.
- Ammann A.A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. Journal of Mass Spectrometry. 2007, 42(4): 419–427.
- Aaseth J., Ajsuvakova O.P., Skalny A.V., Skalnaya M.G., Tinkov A.A. Chelator combination as therapeutic strategy in mercury and lead poisonings. Coordination Chemistry Reviews. 2018, 358: 1–12.
- B’hymer, C., Caruso J.A. Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 2004, 1045 (1-2): 1–13.
- Bandura D.R., Baranov V.I., Ornatsky O.I., Antonov A., Kinach R., Lou X., Pavlov S., Vorobiev S., Dick J.E., Tanner S.D. Mass cytometry: technique for real time single cell multi-target immunoassay based on inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. Analytical chemistry. 2009, 81(16): 6813–6822.
- Batista B.L., Nacano L.R., De Souza S.S., Barbosa Jr.F. Rapid sample preparation procedure for As speciation in food samples by LC-ICP-MS. Food Additives & Contaminants: Part A, 2012. 29(5): 780–788.
- Beauchemin D. Inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytical chemistry. 2010, 82(12): 4786–4810.
- Becker J. S., Zoriy M., Becker J. S., Dobrowolska J., Matusch A. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in elemental imaging of biological tissues and in proteomics. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007. 22(7): 736–744.
- Benhabib K., Town R.M., van Leeuwen H.P. Dynamic speciation analysis of atrazine in aqueous latex nanoparticle dispersions using solid phase microextraction (SPME). Langmuir, 2009. 25(6): 3381–3386.
- Bernaus A., Gaona X., Esbrí J.M., Higuera P., Falkenberg G., Valiente M. Microprobe techniques for speciation analysis and geochemical characterization of mine environments: the mercury district of Almadén in Spain. Environmental science & technology, 2006. 40(13): 4090–4095.
- Björklund G., Aaseth J., Ajsuvakova O.P., Nikonorov A.A., Skalny A.V., Skalnaya M.G., Tinkov A.A. Molecular interaction between mercury and selenium in neurotoxicity. Coordination Chemistry Reviews. 2017, 332: 30–37.
- Cabañero A.I., Madrid Y., Cámara C. Enzymatic probe sonication extraction of Se in animal-based food samples: a new perspective on sample preparation for total and Se speciation analysis. Analytical and bioanalytical chemistry, 2005. 381(2): 373–379.
- Cavicholi A., La-Scalea M.A., Gutz I.G. Analysis and speciation of traces of arsenic in environmental, food and industrial samples by voltammetry: a review. Electroanalysis, 2004. 16(9): 697–711.
- Centineo G., González E.B., Sanz-Medel A. Multielemental speciation analysis of organometallic compounds of mercury, lead and tin in natural water samples by headspace-solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 2004. 1034(1-2): 191–197.
- Ceulemans M., Adams F.C. Integrated sample preparation and speciation analysis for the simultaneous determination of methylated species of tin, lead and mercury in water by purge-and-trap injection-capillary gas chromatography-atomic emission spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996. 11(3): 201–206.
- Ceulemans M., Witte C., Łobiński R., Adams F.C. Simplified sample preparation for GC speciation analysis of organotin in marine biomaterials. Applied organometallic chemistry, 1994. 8(5): 451–461.
- Chéry C. C., De Cremer K., Cornelis R., Vanhaecke F., Moens L. Optimisation of ICP-dynamic reaction cell-MS as specific detector for the speciation analysis of vanadium at therapeutic levels in serum. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003. 18(9): 1113–1118.
- Cornelis R. Unique possibilities offered by radio-tracers for speciation analysis of trace elements in biological fluids and tissues. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000. 244(2): 255–257.
- Cornelis R., Caruso J.A., Crews H., Heumann K.G. Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupational health. John Wiley & Sons, 2005.
- Cornelis, R. Unique possibilities offered by radio-tracers for speciation analysis of trace elements in biological fluids and



- tissues. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000. 244(2): 255–257.
- da Silva E.G., Mataveli L.R.V., Arruda M.A.Z. Speciation analysis of selenium in plankton, Brazil nut and human urine samples by HPLC–ICP–MS. *Talanta*, 2013. 110: 53–57.
- de Carvalho Oliveira R., Santelli R.E. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: a review. *Talanta*, 2010. 82(1): 9–24.
- Dernovics M., Lobinski R. Speciation Analysis of Selenium Metabolites in Yeast-Based Food Supplements by ICPMS-Assisted Hydrophilic Interaction HPLC–Hybrid Linear Ion Trap/Orbitrap MSn. *Analytical chemistry*, 2008. 80(11): 3975–3984.
- Dirkx W.M., Lobiński R., Adams F.C. Speciation analysis of organotin in water and sediments by gas chromatography with optical spectrometric detection after extraction separation. *Analytica chimica acta*, 1994. 286(3): 309–318.
- Dong L.M., Yan X.P., Li Y., Jiang Y., Wang S.W., Jiang D.Q. On-line coupling of flow injection displacement sorption preconcentration to high-performance liquid chromatography for speciation analysis of mercury in seafood. *Journal of chromatography A*, 2004. 1036(2): 119–125.
- Dórea J.G., Wimer W., Marques R.C., Shade C. Automated speciation of mercury in the hair of breastfed infants exposed to ethylmercury from thimerosal-containing vaccines. *Biological trace element research*, 2011. 140(3): 262–271.
- El-Jammal A., Templeton D.M. Iron-hydroxypyridone redox chemistry: kinetic and thermodynamic limitations to Fenton activity. *Inorganica chimica acta*, 1996. 245(2): 199–207.
- Esteban-Fernández D., Gómez-Gómez M. M., Canas B., Verdager J.M., Ramirez R., Palacios M.A. Speciation analysis of platinum antitumoral drugs in impacted tissues. *Talanta*, 2007. 72(2): 768–773.
- Goullé J.P., Mahieu L., Castermant J., Neveu N., Bonneau L., Lainé G., Bouige D., Lacroix C. Metal and metalloid multi-elementary ICP–MS validation in whole blood, plasma, urine and hair: Reference values. *Forensic Science International*, 2005. 153(1): 39–44.
- Harms J., Schwedt G. Applications of capillary electrophoresis in element speciation analysis of plant and food extracts. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 1994. 350 (1-2): 93–100.
- Hata A., Endo Y., Nakajima Y., Ikebe M., Ogawa M., Fujitani N., Endo G. HPLC–ICP–MS speciation analysis of arsenic in urine of Japanese subjects without occupational exposure. *Journal of occupational health*, 2007. 49(3): 217–223.
- Heller-Zeisler S.F., Donais M.K., Zeisler R. Instrumental neutron activation analysis for quality assurance of a hair reference material for mercury speciation. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 1998. 233(1-2): 55–57.
- Hirner A.V. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *International journal of environmental analytical chemistry*, 1992. 46(1-3): 77–85.
- Hou X., Dahlgaard H., Nielsen S.P. Chemical speciation analysis of <sup>129</sup>I in seawater and a preliminary investigation to use it as a tracer for geochemical cycle study of stable iodine. *Marine Chemistry*, 2001. 74(2-3): 145–155.
- Jackson B.P., Bertsch P.M. Determination of arsenic speciation in poultry wastes by IC–ICP–MS. *Environmental Science & Technology*, 2001. 35(24): 4868–4873.
- Jackson B.P., Bertsch P.M., Cabrera M.L., Camberato J.J., Seaman J.C., Wood C.W. Trace element speciation in poultry litter. *Journal of Environmental Quality*, 2003. 32(2): 535–540.
- Jakubowski N., Jepkens B., Stuewer D., Berndt H. Speciation analysis of chromium by inductively coupled plasma mass spectrometry with hydraulic high pressure nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994. 9(3): 193–198.
- Jedynak L., Kowalska J., Harasimowicz J., Golimowski J. Speciation analysis of arsenic in terrestrial plants from arsenic contaminated area. *Science of the total environment*, 2009. 407(2): 945–952.
- Jitaru P., Cozzi G., Gambaro A., Cescon P., Barbante C. Simultaneous speciation analysis of glutathione peroxidase, selenoprotein P and selenoalbumin in human serum by tandem anion exchange-affinity HPLC and on-line isotope dilution ICP–quadrupole MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2008. 391(2): 661–669.
- Jitaru P., Prete M., Cozzi G., Turetta C., Cairns W., Seraglia R., Traldi P., Cescon P., Barbante C. Speciation analysis of selenoproteins in human serum by solid-phase extraction and affinity HPLC hyphenated to ICP–quadrupole MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008. 23(3): 402–406.
- Kakoulli I., Prikhodko S.V., Fischer C., Cilluffo M., Uribe M., Bechtel H.A., Fakra S.C., Marcus M.A. Distribution and chemical speciation of arsenic in ancient human hair using synchrotron radiation. *Analytical chemistry*, 2013. 86(1): 521–526.
- Kannamkumarath S.S., Wrobel K., Wrobel K., B'Hymer C., Caruso J. A. Capillary electrophoresis–inductively coupled plasma–mass spectrometry: an attractive complementary technique for elemental speciation analysis. *Journal of Chromatography A*. 2002. 975(2): 245–266.
- Katz S. A., Salem H. The biological and environmental chemistry of chromium. New York: VCH Publishers, 1994.
- Kintz P., Ginot M., Marques N., Cirimele V. Arsenic speciation of two specimens of Napoleon's hair. *Forensic science international*, 2007. 170(2-3): 204–206.
- Künemeyer J., Terborg L., Meermann B., Brauckmann C., Möller I., Scheffer A., Karst U. Speciation analysis of gadolinium chelates in hospital effluents and wastewater treatment plant sewage by a novel HILIC/ICP–MS method. *Environmental science & technology*, 2009. 43(8): 2884–2890.
- Laffont L., Maurice L., Amouroux D., Navarro P., Monperrus M., Sonke J.E., Behra P. Mercury speciation analysis in human hair by species-specific isotope-dilution using GC–ICP–MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2013. 405(9): 3001–3010.
- Lalère B., Szpunar J., Budzinski H., Garrigues P., Donard O.F. Speciation analysis for organotin compounds in sediments by capillary gas chromatography with flame photometric detection after microwave-assisted acid leaching. *Analyst*, 1995. 120(11): 2665–2673.
- Lange-Hesse K., Dunemann L., Schwedt G. Development of a combined ultra- and diafiltration technique for use in speciation analysis of protein-bound cadmium in plants. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 1991. 339(4): 240–244.
- Liu L., He B., Yun Z., Sun J., Jiang G. Speciation analysis of arsenic compounds by capillary electrophoresis on-line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry using a novel interface. *Journal of Chromatography A*, 2013. 1304: 227–233.
- Lobiński R., Adams F.C. Sensitive speciation analysis of lead ion environmental waters by capillary gas chromatography microwave-induced plasma atomic emission spectrometry. *Analytica chimica acta*, 1992. 262(2): 285–297.
- Mandal B.K., Ogra Y., Suzuki K.T. Speciation of arsenic in human nail and hair from arsenic-affected area by HPLC–inductively coupled argon plasma mass spectrometry. *Toxicology and applied Pharmacology*, 2003. 189(2): 73–83.
- Mandiwana K.L., Panichev, N. Speciation analysis of plants in the determination of V (V) by ETAAS. *Talanta*, 2006. 70(5): 1153–1156.
- McSheehy S., Yang W., Pannier F., Szpunar J., Lobiński R., Auger J., Potin-Gautier M. Speciation analysis of selenium in garlic by two-dimensional high-performance liquid chromatography with parallel inductively coupled plasma mass spec-

trometric and electrospray tandem mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 2000. 421(2): 147–153.

Miekeley N., Pereira R.C., Casartelli E.A., Almeida A.C., de F.B. Carvalho M. Inorganic speciation analysis of selenium by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry and its application to effluents from a petroleum refinery. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005. 60(5): 633–641.

Miquel E., Alegría A., Barberá R., Farré R. Speciation analysis of calcium, iron, and zinc in casein phosphopeptide fractions from toddler milk-based formula by anion exchange and reversed-phase high-performance liquid chromatography-mass spectrometry/fluorescence atomic-absorption spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2005. 381(5): 1082–1088.

Moldovan M., Krupp E.M., Holliday A.E., Donard O.F. High resolution sector field ICP-MS and multicollector ICP-MS as tools for trace metal speciation in environmental studies: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004. 19(7): 815–822.

Montaser A. (Ed). *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. John Wiley & Sons, 1998.

Montes-Bayón M., DeNicola K., Caruso J. A. Liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 2003. 1000(1-2): 457–476.

Muñiz C.S., Gayón J.M.M., Alonso J.I.G., Sanz-Medel A. Speciation of essential elements in human serum using anion-exchange chromatography coupled to post-column isotope dilution analysis with double focusing ICP-MS. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 2001. 16(6): 587–592.

Nevado J.B., Martin-Doimeadios R.R., Bernardo F.G., Fariñas N.R., Ropero M.P. Mercury speciation analysis in terrestrial animal tissues. *Talanta*, 2012. 99: 859–864.

Nischwitz V., Berthele A., Michalke B. Speciation analysis of selected metals and determination of their total contents in paired serum and cerebrospinal fluid samples: An approach to investigate the permeability of the human blood-cerebrospinal fluid-barrier. *Analytica chimica acta*, 2008. 627(2): 258–269.

Pereiro I.R., Schmitt V.O., Szpunar J., Donard O.F., Łobiński R. Speciation analysis for organotin compounds in biomaterials after integrated dissolution, extraction, and derivatization in a focused microwave field. *Analytical chemistry*, 1996. 68(23): 4135–4140.

Pergantis, S. Speciation of arsenic animal feed additives by microbore high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*, 1997. 122(10): 1063–1068.

Persson D.P., Hansen T.H., Holm P.E., Schjoerring J.K., Hansen H.C.B., Nielsen J., Cakmak I., Husted S. Multi-elemental speciation analysis of barley genotypes differing in tolerance to cadmium toxicity using SEC-ICP-MS and ESI-TOF-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006. 21(10): 996–1005.

Persson D.P., Hansen T.H., Laursen K.H., Schjoerring J.K., Husted S. Simultaneous iron, zinc, sulfur and phosphorus speciation analysis of barley grain tissues using SEC-ICP-MS and IP-ICP-MS. *Metallomics*, 2009. 1(5): 418–426.

Piñeiro A.M., Moreda-Piñeiro J., Alonso-Rodríguez E., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D. Arsenic species determination in human scalp hair by pressurized hot water extraction and high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*, 2013. 105: 422–428.

Popp M., Hann S., Koellensperger G. Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—a review. *Analytica Chimica Acta*. 2010. 668(2): 114–129.

Raab A., Hansen H. R., Zhuang L., Feldmann J. Arsenic accumulation and speciation analysis in wool from sheep exposed to arsenosugars. *Talanta*, 2002. 58(1): 67–76.

Raab, A., Feldmann J. Arsenic speciation in hair extracts. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2005. 381(2): 332–338.

Rayman M.P., Infante H.G., Sargent M. Food-chain selenium and human health: spotlight on speciation. *British journal of nutrition*, 2008. 100(2): 238–253.

Rosen A.L., Hieftje G. M. Inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray mass spectrometry for speciation analysis: applications and instrumentation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004. 59(2): 135–146.

Sanchez L.F., Szpunar J. Speciation analysis for iodine in milk by size-exclusion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection (SEC-ICP MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999. 14(11): 1697–1702.

Sanz E., Munoz-Olivas R., Camara C., Sengupta M.K., Ahamed S. Arsenic speciation in rice, straw, soil, hair and nails samples from the arsenic-affected areas of Middle and Lower Ganga plain. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2007. 42(12): 1695–1705.

Schaumlöffel D., Querdane L., Bouyssiere B., Łobiński, R. Speciation analysis of nickel in the latex of a hyperaccumulating tree *Sebertia acuminata* by HPLC and CZE with ICP MS and electrospray MS-MS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003. 18(2): 120–127.

Schmidt L., Bizzi C.A., Duarte F.A., Dressler V.L., Flores E.M. Evaluation of drying conditions of fish tissues for inorganic mercury and methylmercury speciation analysis. *Microchemical Journal*, 2013. 108: 53–59.

Shraim A., Cui X., Li S., Ng J.C., Wang J., Jin Y., Liu Y., Guo L., Li D., Wang S., Zhang R., Hirano S. Arsenic speciation in the urine and hair of individuals exposed to airborne arsenic through coal-burning in Guizhou, PR China. *Toxicology Letters*, 2003. 137(1-2): 35–48.

Sloth J.J., Larsen E.H., Julshamn K. Selective arsenic speciation analysis of human urine reference materials using gradient elution ion-exchange HPLC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004. 19(8): 973–978.

Smith P.G. Arsenic biotransformations in terrestrial organisms: A study of the transport and transformation of arsenic in plants, fungi, fur and feathers, using conventional speciation analysis and X-ray absorption spectroscopy. *Doctoral dissertation*, 2007.

Szpunar J. Trace element speciation analysis of biomaterials by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000. 19(2-3): 127–137.

Szpunar J., Pellerin P., Makarov A., Doco T., Williams P., Medina B., Łobiński R. Speciation analysis for biomolecular complexes of lead in wine by size-exclusion high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998. 13(8): 749–754.

Tack F.M.G., Verloo M.G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1995. 59(2-4): 225–238.

Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., van Leeuwen H.P., Lobinski R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and applied chemistry*, 2000. 72(8): 1453–1470.

Tessier A., Campbell P.G., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 1979. 51(7): 844–851.

Ure M., Thomas R. D., Littlejohn D. Ammonium acetate extracts and their analysis for the speciation of metal ions in soils and sediments. *International journal of environmental analytical chemistry*, 1993. 51(1-4): 65–84.

Ure M., Thomas R., Littlejohn D. Speciation Analysis for Extraction of Heavy Metals in Soils and Sediments. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1992, 51: 65–84.

Vacchina V., Mari S., Czernic P., Marquès L., Pianelli K., Schaumlöffel D., Lebrun M., Łobiński R. Speciation of nickel in a hyperaccumulating plant by high-performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray MS/MS assisted by cloning using yeast complementation. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(11): 2740–2745.

Wang Z.H., Song M., Ma Q.L., Ma H.M., Liang S.C. Two-phase aqueous extraction of chromium and its application to speciation analysis of chromium in plasma. *Microchimica Acta*, 2000, 134(1-2): 95–99.

Warburton E., Goenaga-Infante H. Methane mixed plasma—improved sensitivity of inductively coupled plasma mass spectrometry detection for selenium speciation analysis of wheat-based food. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(4): 370–376.

Wuilloud R.G., Kannamkumarath S.S., Caruso J.A. Speciation of nickel, copper, zinc, and manganese in different edible nuts: a comparative study of molecular size distribution by SEC–UV–ICP–MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2004, 379(3): 495–503.

Xie R., Johnson W., Spayd S., Hall G.S., Buckley B. Arsenic speciation analysis of human urine using ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 2006, 578(2): 186–194.

Yanez J., Fierro V., Mansilla H., Figueroa L., Cornejo L., Barnes R.M. Arsenic speciation in human hair: a new perspec-

tive for epidemiological assessment in chronic arsenicosis. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(12): 1335–1341.

Yanes E.G., Miller-Ihli N.J. Cobalamin speciation using reversed-phase micro-high-performance liquid chromatography interfaced to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B*, 2004, 59: 891–899.

Yang H., Liu W., Li B., Zhang H., Liu X., Chen D. Speciation Analysis for Iodine in Groundwater Using High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (HPLC-ICP-MS). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 31(4): 345–351.

Yuan X., Huang H., Zeng G., Li H., Wang J., Zhou C., Zhu H., Pei H., Liu Zh., Liu Z. Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. *Bioresource technology*, 2011, 102(5): 4104–4110.

Zhang N., Suleiman J.S., He M., Hu B. Chromium (III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. *Talanta*, 2008, 75(2): 536–543.

Zheng F., Hu B. Dual-column capillary microextraction (CME) combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the speciation of arsenic in human hair extracts. *Journal of mass spectrometry*, 2010, 45(2): 205–214.

Zheng J., Ohata M., Furuta N. Reversed-phase liquid chromatography with mixed ion-pair reagents coupled with ICP-MS for the direct speciation analysis of selenium compounds in human urine. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17(7): 730–735.

## SPECIATION ANALYSIS BY CHEMICAL ELEMENTS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES: A CONTEMPORARY VIEW

*O.P. Ajsuvakova*

All-Russian Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants, Grina st. 7/1, 117216, Moscow, Russia;

People's Friendship University of Russia, Miklukho-Maklaiya st., 6, Moscow, Russia

**ABSTRACT.** Speciation analysis is one of the new directions in analytical chemistry and allows qualitative and quantitative determination of the compounds (species) of various chemical elements in biosamples, minerals and rocks, food and pharmaceutical products, etc. The definition of metal compounds (metal speciation) provides accurate information about consumption, metabolic pathways, toxicology, the movement of metals between different environmental samples. Determination of the general containing of elements (regardless of the occurrence form) in various environmental samples does not allow an accurate assessment of their potential environmental impact, whereas for a complete description of the behavior of a chemical element in a biogeochemical system, it is required to determine its oxidative state and binding to a complex with organic or inorganic ligands. The principal tasks in speciation analysis of chemical elements are the identification and quantification of chemical species in the form of which the element is present in the sample. The fulfillment of these tasks is often hampered by extremely low concentrations of the analyte and a complex composition of the sample. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS) is one of the most effective methods for determining the compounds of chemical elements (As, Hg, Se, Ni, Cr, Cd, Zn, Fe, etc.) in a variety of environmental samples while performing speciation analysis. The data obtained through speciation analysis are valuable for criminalistics, toxicological research, fundamental work in the field of biology and medicine. Following with the policy of import substitution in Russia, speciation analysis is especially relevant in the detection of counterfeit drugs and food products.

**KEYWORDS:** speciation analysis, oxidative state, complexation, inductively coupled plasma mass spectrometry, chemical element species.

### REFERENCES

Berezkina E.S., Lakarova E.V., Lomakin Yu.V., Skalny A.V. [Actual problems of analytical research in bioelementology]. *Voprosu biologicheskoi, medicinskoj i farmacevticheskoi khimii*. 2011, 9(6): 14–18 (In Russ.).

Vovkotrub A.G., Salulev A.B., Strekalovsky V.N. [The real analysis of products of the reactions proceeding in the environment of aggressive condensed gases by Raman spectroscopy]. *Problemu spektroskopii i spectrometrii*. 2010, 26: 201–208.

- Golokhvast K.S., Nikiforov P.A., Kiku P.F., Chayka V.V., Avtomonov E.G., Chernyshev V.V., Khristoforova N.K., Cherkryzhov I.Yu., Safronov P.P., Gulkov A.N. [Atmospheric suspensions of Vladivostok City: granulometric and substantial analysis]. *Ecologiya cheloveka*. 2013, 1: 14–19 (In Russ.).
- Koscheeva O.S., Shuvaeva O.V., Shtadler D.V., Kuznetsova L.I. [The heteropoly compounds using for the determination of arsenic chemical forms in natural waters]. *Khimiya v interesah ustoichivogo razvitiya*. 2005, 13: 469–477 (In Russ.).
- Moskvin L.N., Semenov V.G., Efimov A.A., Pykhteev O.Yu. [Material analysis of steel corrosion products in water coolants of thermal and nuclear power plants]. *Zhurnal analyticheskoi khimii*. 2005, 60(12): 1308–1315 (In Russ.).
- Skalnay M.G., Jaiswal S.K., Prakash R., Prakash N.T., Grabeklis A.R., Zhegalova I.V., Zhang F., Guo X., Tinkov A.A., Skalny A.V. [The effect of cultivation on seleniferous soil on the level of macroelements in cereals]. *Microelementy v medicine*. 2017, 18(4): 8–12 (In Russ.).
- Skalny A.V., Lakarova E.V., Kuznetsov V.V., Skalnaya M.G. [Analytical methods of bioelementology]. Sankt-Petersburg: Nauka, 2009. 262 (in Russ.).
- Skalny A.V., Vaytchanina E.S. [Prospects for the using of analysis of chemical species (“Speciation analysis”) in biology and medicine]. *Kliniko-laboratory consilium*. 2008, 3(22): 26–32 (in Russ.).
- Skalny A.V., Detkov V., Yu., Grabeklis A.R., Berezkina E.S. [Detection technology of metal toxicosis risk in the pediatric population (case study of North-West federal district)]. *Technologii zhivyyh system*. 2013, 10(7): 3–6.
- Skalny A.V., Suldin A.V., Ivanova N.A., Sambulova A.A., Lipina M.V. [Development of medicines for treatment and prevention of zinc, copper, manganese, chromium and cobalt deficiency]. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2011. 15(134): 123–126 (In Russ.).
- Timerbaev A.R. [Determination of metal species in biological samples: From speciation analysis to metallomics]. *Zhurnal analyticheskoi khimii*, 2012. 67(2): 214–221 (In Russ.).
- Ammann A.A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *Journal of Mass Spectrometry*. 2007, 42(4): 419–427.
- Aaseth J., Ajsuvakova O.P., Skalny A.V., Skalnaya M.G., Tinkov A.A. Chelator combination as therapeutic strategy in mercury and lead poisonings. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018, 358: 1–12.
- B’hymmer, C., Caruso J.A. Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2004, 1045 (1-2): 1–13.
- Bandura D.R., Baranov V.I., Ornatsky O.I., Antonov A., Kinach R., Lou X., Pavlov S., Vorobiev S., Dick J.E., Tanner S.D. Mass cytometry: technique for real time single cell multitarget immunoassay based on inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Analytical chemistry*. 2009, 81(16): 6813–6822.
- Batista B.L., Nacano L.R., De Souza S.S., Barbosa Jr.F. Rapid sample preparation procedure for As speciation in food samples by LC-ICP-MS. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2012. 29(5): 780–788.
- Beauchemin D. Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical chemistry*. 2010, 82(12): 4786–4810.
- Becker J. S., Zoriy M., Becker J. S., Dobrowolska J., Matusch A. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in elemental imaging of biological tissues and in proteomics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007. 22(7): 736–744.
- Benhabib K., Town R.M., van Leeuwen H.P. Dynamic speciation analysis of atrazine in aqueous latex nanoparticle dispersions using solid phase microextraction (SPME). *Langmuir*, 2009. 25(6): 3381–3386.
- Bernaus A., Gaona X., Esbrí J.M., Higuera P., Falkenberg G., Valiente M. Microprobe techniques for speciation analysis and geochemical characterization of mine environments: the mercury district of Almadén in Spain. *Environmental science & technology*, 2006. 40(13): 4090–4095.
- Bjørklund G., Aaseth J., Ajsuvakova O.P., Nikonorov A.A., Skalny A.V., Skalnaya M.G., Tinkov A.A. Molecular interaction between mercury and selenium in neurotoxicity. *Coordination Chemistry Reviews*. 2017, 332: 30–37.
- Cabañero A.I., Madrid Y., Cámara C. Enzymatic probe sonication extraction of Se in animal-based food samples: a new perspective on sample preparation for total and Se speciation analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2005. 381(2): 373–379.
- Cavicchioli A., La-Scalea M.A., Gutz I.G. Analysis and speciation of traces of arsenic in environmental, food and industrial samples by voltammetry: a review. *Electroanalysis*, 2004. 16(9): 697–711.
- Centineo G., González E.B., Sanz-Medel A. Multielemental speciation analysis of organometallic compounds of mercury, lead and tin in natural water samples by headspace-solid phase microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2004. 1034(1-2): 191–197.
- Ceulemans M., Adams F.C. Integrated sample preparation and speciation analysis for the simultaneous determination of methylated species of tin, lead and mercury in water by purge-and-trap injection-capillary gas chromatography-atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996. 11(3): 201–206.
- Ceulemans M., Witte C., Łobiński R., Adams F.C. Simplified sample preparation for GC speciation analysis of organotin in marine biomaterials. *Applied organometallic chemistry*, 1994. 8(5): 451–461.
- Chéry C. C., De Cremer K., Cornelis R., Vanhaecke F., Moens L. Optimisation of ICP-dynamic reaction cell-MS as specific detector for the speciation analysis of vanadium at therapeutic levels in serum. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003. 18(9): 1113–1118.
- Cornelis R. Unique possibilities offered by radio-tracers for speciation analysis of trace elements in biological fluids and tissues. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000. 244(2): 255–257.
- Cornelis R., Caruso J.A., Crews H., Heumann K.G. Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupational health. John Wiley & Sons, 2005.
- Cornelis, R. Unique possibilities offered by radio-tracers for speciation analysis of trace elements in biological fluids and tissues. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000. 244(2): 255–257.
- da Silva E.G., Mataveli L.R.V., Arruda M.A.Z. Speciation analysis of selenium in plankton, Brazil nut and human urine samples by HPLC–ICP-MS. *Talanta*, 2013. 110: 53–57.

- de Carvalho Oliveira R., Santelli R. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: a review. *Talanta*, 2010. 82(1): 9–24.
- Dernovics M., Lobinski R. Speciation Analysis of Selenium Metabolites in Yeast-Based Food Supplements by ICPMS-Assisted Hydrophilic Interaction HPLC-Hybrid Linear Ion Trap/Orbitrap MSn. *Analytical chemistry*, 2008. 80(11): 3975–3984.
- Dirkx W.M., Lobiński R., Adams F.C. Speciation analysis of organotin in water and sediments by gas chromatography with optical spectrometric detection after extraction separation. *Analytica chimica acta*, 1994. 286(3): 309–318.
- Dong L.M., Yan X.P., Li Y., Jiang Y., Wang S.W., Jiang D.Q. On-line coupling of flow injection displacement sorption pre-concentration to high-performance liquid chromatography for speciation analysis of mercury in seafood. *Journal of chromatography A*, 2004. 1036(2): 119–125.
- Dórea J.G., Wimer W., Marques R.C., Shade C. Automated speciation of mercury in the hair of breastfed infants exposed to ethylmercury from thimerosal-containing vaccines. *Biological trace element research*, 2011. 140(3): 262–271.
- El-Jammal A., Templeton D.M. Iron-hydroxypyridone redox chemistry: kinetic and thermodynamic limitations to Fenton activity. *Inorganica chimica acta*, 1996. 245(2): 199–207.
- Esteban-Fernández D., Gómez-Gómez M. M., Canas B., Verdaguer J.M., Ramirez R., Palacios M.A. Speciation analysis of platinum antitumoral drugs in impacted tissues. *Talanta*, 2007. 72(2): 768–773.
- Goullé J.P., Mahieu L., Castermant J., Neveu N., Bonneau L., Lainé G., Bouige D., Lacroix C. Metal and metalloid multi-elementary ICP-MS validation in whole blood, plasma, urine and hair: Reference values. *Forensic Science International*, 2005. 153(1): 39–44.
- Harms J., Schwedt G. Applications of capillary electrophoresis in element speciation analysis of plant and food extracts. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 1994. 350 (1-2): 93–100.
- Hata A., Endo Y., Nakajima Y., Ikebe M., Ogawa M., Fujitani N., Endo G. HPLC-ICP-MS speciation analysis of arsenic in urine of Japanese subjects without occupational exposure. *Journal of occupational health*, 2007. 49(3): 217–223.
- Heller-Zeisler S.F., Donais M.K., Zeisler R. Instrumental neutron activation analysis for quality assurance of a hair reference material for mercury speciation. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 1998. 233(1-2): 55–57.
- Hirner A.V. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *International journal of environmental analytical chemistry*, 1992. 46(1-3): 77–85.
- Hou X., Dahlgaard H., Nielsen S.P. Chemical speciation analysis of 129I in seawater and a preliminary investigation to use it as a tracer for geochemical cycle study of stable iodine. *Marine Chemistry*, 2001. 74(2-3): 145–155.
- Jackson B.P., Bertsch P.M. Determination of arsenic speciation in poultry wastes by IC-ICP-MS. *Environmental Science & Technology*, 2001. 35(24): 4868–4873.
- Jackson B.P., Bertsch P.M., Cabrera M.L., Camberato J.J., Seaman J.C., Wood C.W. Trace element speciation in poultry litter. *Journal of Environmental Quality*, 2003. 32(2): 535–540.
- Jakubowski N., Jepkens B., Stuewer D., Berndt H. Speciation analysis of chromium by inductively coupled plasma mass spectrometry with hydraulic high pressure nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994. 9(3): 193–198.
- Jedynak L., Kowalska J., Harasimowicz J., Golimowski J. Speciation analysis of arsenic in terrestrial plants from arsenic contaminated area. *Science of the total environment*, 2009. 407(2): 945–952.
- Jitaru P., Cozzi G., Gambaro A., Cescon P., Barbante C. Simultaneous speciation analysis of glutathione peroxidase, seleno-protein P and selenoalbumin in human serum by tandem anion exchange-affinity HPLC and on-line isotope dilution ICP-quadrupole MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2008. 391(2): 661–669.
- Jitaru P., Prete M., Cozzi G., Turetta C., Cairns W., Seraglia R., Traldi P., Cescon P., Barbante C. Speciation analysis of selenoproteins in human serum by solid-phase extraction and affinity HPLC hyphenated to ICP-quadrupole MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008. 23(3): 402–406.
- Kakoulli I., Prikhodko S.V., Fischer C., Cilluffo M., Uribe M., Bechtel H.A., Fakra S.C., Marcus M.A. Distribution and chemical speciation of arsenic in ancient human hair using synchrotron radiation. *Analytical chemistry*, 2013. 86(1): 521–526.
- Kannamkumarath S. S., Wrobel K., Wrobel K., B'Hymer C., Caruso J. A. Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an attractive complementary technique for elemental speciation analysis. *Journal of Chromatography A*. 2002. 975(2): 245–266.
- Katz S. A., Salem H. The biological and environmental chemistry of chromium. New York: VCH Publishers, 1994.
- Kintz P., Ginet M., Marques N., Cirimele V. Arsenic speciation of two specimens of Napoleon's hair. *Forensic science international*, 2007. 170(2-3): 204–206.
- Künemeyer J., Terborg L., Meermann B., Brauckmann C., Möller I., Scheffer A., Karst U. Speciation analysis of gadolinium chelates in hospital effluents and wastewater treatment plant sewage by a novel HILIC/ICP-MS method. *Environmental science & technology*, 2009. 43(8): 2884–2890.
- Laffont L., Maurice L., Amouroux D., Navarro P., Monperrus M., Sonke J.E., Behra P. Mercury speciation analysis in human hair by species-specific isotope-dilution using GC-ICP-MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2013. 405(9): 3001–3010.
- Lalère B., Szpunar J., Budzinski H., Garrigues P., Donard O.F. Speciation analysis for organotin compounds in sediments by capillary gas chromatography with flame photometric detection after microwave-assisted acid leaching. *Analyst*, 1995. 120(11): 2665–2673.
- Lange-Hesse K., Dunemann L., Schwedt G. Development of a combined ultra- and diafiltration technique for use in speciation analysis of protein-bound cadmium in plants. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 1991. 339(4): 240–244.
- Liu L., He B., Yun Z., Sun J., Jiang G. Speciation analysis of arsenic compounds by capillary electrophoresis on-line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry using a novel interface. *Journal of Chromatography A*, 2013. 1304: 227–233.
- Lobiński R., Adams F.C. Sensitive speciation analysis of lead ion environmental waters by capillary gas chromatography microwave-induced plasma atomic emission spectrometry. *Analytica chimica acta*, 1992. 262(2): 285–297.

- Mandal B.K., Ogra Y., Suzuki K.T. Speciation of arsenic in human nail and hair from arsenic-affected area by HPLC-inductively coupled argon plasma mass spectrometry. *Toxicology and applied Pharmacology*, 2003. 189(2): 73–83.
- Mandiwana K.L., Panichev, N. Speciation analysis of plants in the determination of V (V) by ETAAS. *Talanta*, 2006. 70(5): 1153–1156.
- McSheehy S., Yang W., Pannier F., Szpunar J., Łobiński R., Auger J., Potin-Gautier M. Speciation analysis of selenium in garlic by two-dimensional high-performance liquid chromatography with parallel inductively coupled plasma mass spectrometric and electrospray tandem mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 2000. 421(2): 147–153.
- Miekeley N., Pereira R.C., Casartelli E.A., Almeida A.C., de F.B. Carvalho M. Inorganic speciation analysis of selenium by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry and its application to effluents from a petroleum refinery. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005. 60(5): 633–641.
- Miquel E., Alegría A., Barberá R., Farré R. Speciation analysis of calcium, iron, and zinc in casein phosphopeptide fractions from toddler milk-based formula by anion exchange and reversed-phase high-performance liquid chromatography–mass spectrometry/flame atomic-absorption spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2005. 381(5): 1082–1088.
- Moldovan M., Krupp E.M., Holliday A.E., Donard O.F. High resolution sector field ICP-MS and multicollector ICP-MS as tools for trace metal speciation in environmental studies: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004. 19(7): 815–822.
- Montaser A. (Ed). *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. John Wiley & Sons, 1998.
- Montes-Bayón M., DeNicola K., Caruso J. A. Liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 2003. 1000(1-2): 457–476.
- Muñiz C.S., Gayón J.M.M., Alonso J.I.G., Sanz-Medel A. Speciation of essential elements in human serum using anion-exchange chromatography coupled to post-column isotope dilution analysis with double focusing ICP-MS. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 2001. 16(6): 587–592.
- Nevado J.B., Martín-Doimeadios R.R., Bernardo F.G., Fariñas N.R., Ropero M.P. Mercury speciation analysis in terrestrial animal tissues. *Talanta*, 2012. 99: 859–864.
- Nischwitz V., Berthele A., Michalke B. Speciation analysis of selected metals and determination of their total contents in paired serum and cerebrospinal fluid samples: An approach to investigate the permeability of the human blood-cerebrospinal fluid-barrier. *Analytica chimica acta*, 2008. 627(2): 258–269.
- Pereiro I.R., Schmitt V.O., Szpunar J., Donard O.F., Łobiński R. Speciation analysis for organotin compounds in biomaterials after integrated dissolution, extraction, and derivatization in a focused microwave field. *Analytical chemistry*, 1996. 68(23): 4135–4140.
- Pergantis, S. Speciation of arsenic animal feed additives by microbore high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*, 1997. 122(10): 1063–1068.
- Persson D.P., Hansen T.H., Holm P.E., Schjoerring J.K., Hansen H.C.B., Nielsen J., Cakmak I., Husted S. Multi-elemental speciation analysis of barley genotypes differing in tolerance to cadmium toxicity using SEC-ICP-MS and ESI-TOF-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006. 21(10): 996–1005.
- Persson D.P., Hansen T.H., Laursen K.H., Schjoerring J.K., Husted S. Simultaneous iron, zinc, sulfur and phosphorus speciation analysis of barley grain tissues using SEC-ICP-MS and IP-ICP-MS. *Metallomics*, 2009. 1(5): 418–426.
- Piñero A.M., Moreda-Piñero J., Alonso-Rodríguez E., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D. Arsenic species determination in human scalp hair by pressurized hot water extraction and high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*, 2013. 105: 422–428.
- Popp M., Hann S., Koellensperger G. Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—a review. *Analytica Chimica Acta*. 2010. 668(2): 114–129.
- Raab A., Hansen H. R., Zhuang L., Feldmann J. Arsenic accumulation and speciation analysis in wool from sheep exposed to arsenosugars. *Talanta*, 2002. 58(1): 67–76.
- Raab, A., Feldmann J. Arsenic speciation in hair extracts. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2005. 381(2): 332–338.
- Rayman M.P., Infante H.G., Sargent M. Food-chain selenium and human health: spotlight on speciation. *British journal of nutrition*, 2008. 100(2): 238–253.
- Rosen A. L., Hieftje G. M. Inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray mass spectrometry for speciation analysis: applications and instrumentation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004, 59(2): 135–146.
- Sanchez L.F., Szpunar J. Speciation analysis for iodine in milk by size-exclusion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection (SEC-ICP MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999. 14(11): 1697–1702.
- Sanz E., Munoz-Olivas R., Camara C., Sengupta M.K., Ahamed S. Arsenic speciation in rice, straw, soil, hair and nails samples from the arsenic-affected areas of Middle and Lower Ganga plain. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2007. 42(12): 1695–1705.
- Schaumlöffel D., Ouerdane L., Bouyssiere B., Łobiński, R. Speciation analysis of nickel in the latex of a hyperaccumulating tree *Sebertia acuminata* by HPLC and CZE with ICP MS and electrospray MS-MS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003. 18(2): 120–127.
- Schmidt L., Bizzi C.A., Duarte F.A., Dressler V.L., Flores E.M. Evaluation of drying conditions of fish tissues for inorganic mercury and methylmercury speciation analysis. *Microchemical Journal*, 2013. 108: 53–59.
- Shraim A., Cui X., Li S., Ng J.C., Wang J., Jin Y., Liu Y., Guo L., Li D., Wang S., Zhang R., Hirano S. Arsenic speciation in the urine and hair of individuals exposed to airborne arsenic through coal-burning in Guizhou, PR China. *Toxicology Letters*, 2003. 137(1-2): 35–48.
- Sloth J.J., Larsen E.H., Julshamn K. Selective arsenic speciation analysis of human urine reference materials using gradient elution ion-exchange HPLC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004. 19(8): 973–978.

- Smith P.G. Arsenic biotransformations in terrestrial organisms: A study of the transport and transformation of arsenic in plants, fungi, fur and feathers, using conventional speciation analysis and X-ray absorption spectroscopy. Doctoral dissertation, 2007.
- Szpunar J. Trace element speciation analysis of biomaterials by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000. 19(2-3): 127–137.
- Szpunar J., Pellerin P., Makarov A., Doco T., Williams P., Medina B., Łobiński R. Speciation analysis for biomolecular complexes of lead in wine by size-exclusion high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998. 13(8): 749–754.
- Tack F.M.G., Verloo M.G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1995. 59(2-4): 225–238.
- Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., van Leeuwen H.P., Lobinski R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and applied chemistry*, 2000. 72(8): 1453–1470.
- Tessier A., Campbell P.G., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 1979. 51(7): 844–851.
- Ure M., Thomas R. D., Littlejohn D. Ammonium acetate extracts and their analysis for the speciation of metal ions in soils and sediments. *International journal of environmental analytical chemistry*, 1993. 51(1-4): 65–84.
- Ure M., Thomas R., Littlejohn D. Speciation Analysis for Extraction of Heavy Metals in Soils and Sediments. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1992. 51: 65–84.
- Vacchina V., Mari S., Czernic P., Marquès L., Pianelli K., Schaumlöffel D., Lebrun M., Łobiński R. Speciation of nickel in a hyperaccumulating plant by high-performance liquid chromatography– inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray MS/MS assisted by cloning using yeast complementation. *Analytical Chemistry*. 2003, 75(11): 2740–2745.
- Wang Z.H., Song M., Ma Q.L., Ma H.M., Liang S.C. Two-phase aqueous extraction of chromium and its application to speciation analysis of chromium in plasma. *Microchimica Acta*, 2000. 134(1-2): 95–99.
- Warburton E., Goenaga-Infante H. Methane mixed plasma—improved sensitivity of inductively coupled plasma mass spectrometry detection for selenium speciation analysis of wheat-based food. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007. 22(4): 370–376.
- Wuilloud R.G., Kannamkumarath S.S., Caruso J.A. Speciation of nickel, copper, zinc, and manganese in different edible nuts: a comparative study of molecular size distribution by SEC–UV–ICP–MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2004. 379(3): 495–503.
- Xie R., Johnson W., Spayd S., Hall G.S., Buckley B. Arsenic speciation analysis of human urine using ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 2006. 578(2): 186–194.
- Yanez J., Fierro V., Mansilla H., Figueroa L., Cornejo L., Barnes R.M. Arsenic speciation in human hair: a new perspective for epidemiological assessment in chronic arsenicism. *Journal of Environmental Monitoring*. 2005, 7(12): 1335–1341.
- Yanes E.G., Miller-Ihli N.J. Cobalamin speciation using reversed-phase micro-high-performance liquid chromatography interfaced to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B*. 2004, 59: 891–899.
- Yang H., Liu W., Li B., Zhang H., Liu X., Chen D. Speciation Analysis for Iodine in Groundwater Using High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (HPLC-ICP-MS). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007. 31(4): 345–351.
- Yuan X., Huang H., Zeng G., Li H., Wang J., Zhou C., Zhu H., Pei H., Liu Zh., Liu Z. Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. *Bioresource technology*, 2011. 102(5): 4104–4110.
- Zhang N., Suleiman J.S., He M., Hu B. Chromium (III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. *Talanta*, 2008. 75(2): 536–543.
- Zheng F., Hu B. Dual-column capillary microextraction (CME) combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the speciation of arsenic in human hair extracts. *Journal of mass spectrometry*, 2010. 45(2): 205–214.
- Zheng J., Ohata M., Furuta N. Reversed-phase liquid chromatography with mixed ion-pair reagents coupled with ICP-MS for the direct speciation analysis of selenium compounds in human urine. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002. 17(7): 730–735.