

# Особенности определения элементоорганических соединений в объектах окружающей среды и биосредах

А. И. Крылов<sup>1</sup>

УДК 543+543.51+507.064

В сравнении с традиционными подходами для определения неорганических или органических веществ, работа с элементоорганическими соединениями имеет свою специфику. В первую очередь это относится к применению современных, так называемых, гибридных методов, сочетающих в себе хроматографическое разделение и спектральную регистрацию анализаторов. Особенностям их использования на примере измерения содержания важнейших групп элементоорганических соединений в объектах окружающей среды и некоторых биологических матрицах посвящена настоящая публикация. В работе приведены примеры использования сочетания хроматографии с масс-спектрометрией для определения ртуть- и мышьякорганических соединений. Представлены подробные данные о разработанной во ВНИИМ референтной методике определения содержания оловоорганических соединений в грунтах и донных отложениях, результаты ее апробации на реальных объектах и сертифицированных материалах.

**Ключевые слова:** элементоорганические соединения, хроматография, масс-спектрометрия, объекты окружающей среды, методики измерений

Органические соединения, по сути, представляют собой всю (многомиллионную) совокупность соединений углерода, содержащих в своей структуре атомы водорода, кислорода, азота и др. К элементоорганическим соединениям (ЭОС) относится достаточно большая группа органических веществ, содержащих в своей структуре атомы, отличные от водорода, кислорода, азота, серы и галогенов. Как правило, в категорию элементоорганических соединений включают бороганические, кремнийорганические, фосфороганические и металлоорганические соединения. В настоящей работе мы не ставили целью сделать полномасштабный обзор по анализу ЭОС, а попытались сконцентрировать основное внимание на группе металлоорганических соединений (МОС) и особенностях применения

масс-спектральной техники для работы с ними. Такой выбор связан, прежде всего, с тем, что первые три группы веществ сами по себе могут быть отдельными направлениями исследований, а в контексте анализа объектов окружающей среды только фосфороганические соединения (ФОС) представляют существенный интерес.

Детальное рассмотрение особенностей анализа ФОС выходит за рамки публикации, поскольку в этот класс входят две группы широко известных соединений, определению которых посвящено множество публикаций. В группу ФОС попадают многие боевые отравляющие вещества, о них написаны многочисленные оригинальные статьи и обзоры (например, [1-2]). Вторая группа веществ из категории ФОС – это пестициды, куда входят известные инсектициды, гербициды. Для веществ этой группы сформировался порядок допуска каждого пестицида к использованию только после разработки методики его контроля в объектах окружающей среды

<sup>1</sup> ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский им. Д. И. Менделеева», Санкт-Петербург, Россия.

и продуктах питания. Опубликованы соответствующие справочники (например, Клисенко М. А. и соавт. 1992 года издания [3]), а в одном из разделов федерального реестра [4] зафиксированы все разработанные и принятые к использованию методики.

В кластер металлоорганических соединений (МОС) попадает широкий спектр органических веществ, имеющих в своей структуре атомы металлов, таких как: Hg, As, Se, V, Fe, Sn и др. Понятно, что их определение можно выполнять классическими методами элементного анализа, но также очевидны и ограничения такого подхода. В результате мы получим лишь совокупную информацию о содержании того или иного элемента в пробе, а не конкретную форму его существования. Поэтому для металлоорганических соединений наибольший интерес представляют так называемые гибридные методы, включая те, которые широко применяются в органическом анализе.

В первую очередь речь может идти о сочетании хроматографии – газовой, высокоэффективной жидкостной или ионной, капиллярного электрофореза или других методов разделения с масс-спектрометрией. Общая схема сочетания методов разделения и масс-спектральной регистрации компонентов представлена на рис. 1.

Как мы видим (рис. 1) на первом этапе происходит разделение (отделение) искомых анализаторов (МОС) как друг от друга, так и от сопутствующих компонентов, что особенно актуально при анализе сложных по составу объектов. В зависимости от природы анализаторов может быть выбран оптимальный метод их предварительного разделения: различные варианты хроматографии, электрофорез или другие. На следующем этапе происходит регистрация (детектирование) выделенных анализаторов, включая их идентификацию и количественное определение. Как было упомянуто, в качестве наиболее надежного и информативного метода для этих целей можно рассматривать два варианта масс-спектрометрии (МС). Первый – элементная масс-спектрометрия, предполагающий превращение любых молекул в атомарное состояние с помощью индуктивно связанной плазмы (ИСП/МС) с последующей регистрацией ионов элементов. Второй – молекулярная масс-спектрометрия, когда ионизируются (различными способами) непосредственно молекулы анализаторов, а затем регистрируются молекулярные (или псевдомолекулярные) ионы и ионы-продукты.

На рис. 2 представлена схема сочетания высокоэффективной жидкостной хроматографии – как метода разделения, с одновременной регистрацией компонентов методами ИСП/МС (элементная) и МС

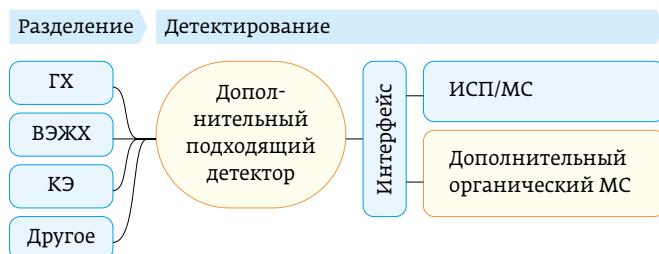


Рис. 1. Схема комбинированных систем разделения и масс-спектральной регистрации/идентификации металлоорганических соединений

с ионизацией электрораспылением (ИЭР). При реализации такой схемы можно получить максимальный объем информации как для идентификации анализаторов, так и для достижения наиболее точных количественных результатов.

Очевидно, такие же схемы могут быть реализованы (и в реальности достаточно широко распространены) и для варианта газовой хроматографии. В принципе, метод ГХ/МС является одним из наиболее популярных в органическом анализе в целом и в экоаналитике в частности. Использование электронной ионизации в этом случае позволяет получать воспроизводимые масс-спектры, формировать базы (библиотеки) спектров (например, известная библиотека NIST [6]) и проводить надежную идентификацию компонентов на этой основе. Следует отметить, что соответствующие базы данных активно разрабатываются и для техники ВЭЖХ/МС, что также расширяет возможности проведения надежной идентификации регистрируемых компонентов.

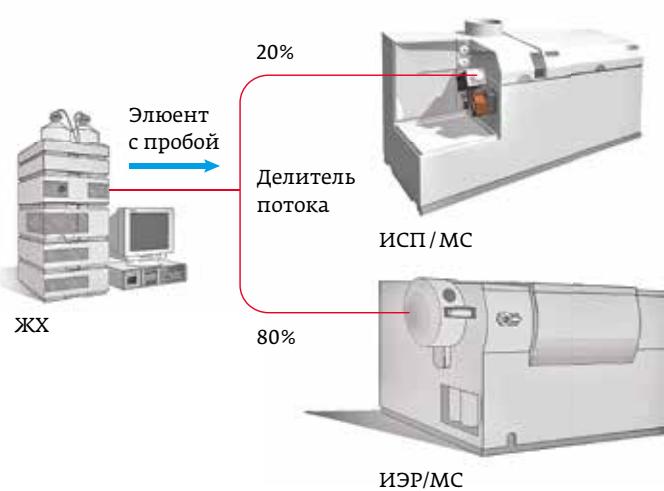


Рис. 2. Типовая схема ВЭЖХ с двойным сочетанием МС [5]

## Список сокращений

- ВЭЖХ** – высокоэффективная жидкостная хроматография
- ВЭЖХ/МС** – высокоэффективная жидкостная хроматография – масс-спектрометрия
- ВЭЖХ/ИСП/МС** – высокоэффективная жидкостная хроматография – масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой
- ГХ** – газовая хроматография
- ГХ/МС** – газовая хроматография-масс-спектрометрия
- ГХ/ИСП/МС** – газовая хроматография-масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой
- ИСП/МС** – масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой
- ИЭР** – ионизация электрораспылением
- КЭ** – капиллярный электрофорез
- МОС** – металлорганические соединения
- ООС** – оловоорганические соединения
- РМИ** – референтная методика измерений
- ФОС** – фосфорорганические соединения
- ЭОС** – элементоорганические соединения
- ЭРИ** – электрораспылительная ионизация

## Ртутьорганические соединения

Важнейшая группа МОС, к которой все шире применяются методы ВЭЖХ/ИСП/МС, включает ртутьорганические соединения. На примере представителей этой группы рассмотрим особенности гибридной техники на основе элементной масс-спектрометрии. Ртуть, как таковая, является важнейшим элементом, содержание которого жестко регламентировано в окружающей среде, продуктах питания, товарах потребления, а часто и промышленной продукции. Помимо самой ртути метилированные продукты ртути – метилртуть, диметилртуть, а также некоторые другие алкил- и фенилзамещенные ртути представляют интерес с точки зрения их обнаружения и определения содержания в различных объектах.

На рис. 3 представлена хроматограмма, иллюстрирующая разделение ионов двухвалентной ртути и ряда монозамещенных производных ртути в режиме градиентной ВЭЖХ с регистрацией ИСП/МС по иону 201 (основной ион в кластере изотопных ионов ртути) [7]. Целью работы было определение ртутьорганических веществ в продуктах питания.

При количественном определении тех или иных компонентов градиуровку выполняют по растворам,

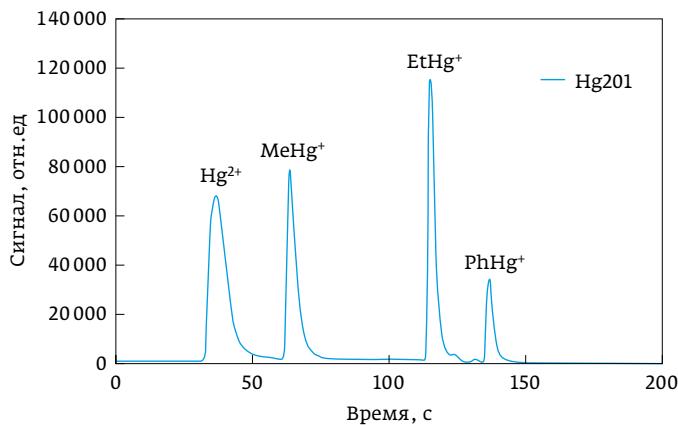


Рис. 3. Разделение ртутьорганических соединений в градиентных условиях (регистрация ИСП/МС по 201 иону)

включающим весь набор измеряемых анализаторов. Однако, использование техники ИСП/МС позволяет предположить, что поскольку любая молекула, попадающая в высокотемпературную плазму, атомизируется, появляется возможность использования ограниченного (вплоть до единичного) набора анализаторов для градуировки. Если обратиться к представленной на рис. 3 хроматограмме, то очевидно, что каждый из зафиксированных компонентов в конечном итоге регистрируется в виде иона ртути массой 201. Можно предположить, что вне зависимости от определяемого вещества анализа, построенную градиуровочную характеристику по одному из них допустимо применять и для всех остальных компонентов (исходя из предположения, что атомизация в индуктивно связанный плазме для всех анализаторов проходит однотипно).

Можно привести также ряд других примеров использования техники ВЭЖХ/ИСП/МС для определения содержания ртути и ее производных в промышленной продукции, например, в продуктах питания [8]. Следует отметить, что существует возможность применения и молекулярной масс-спектрометрии – метода ГХ/МС, для определения ртутьорганических соединений. Однако в этом случае, как правило, необходима дополнительная процедура дериватизации, позволяющая получить летучие производные искомых веществ, пригодные для анализа методом ГХ [9].

## Мышьякорганические соединения

Перечень работ, посвященных определению органических соединений мышьяка, достаточно обширный и включает серию работ с использованием техники ВЭЖХ/ИСП/МС. В качестве примеров можно

упомянуть исследования по определению указанных веществ в винах [10], биосредах [11], продуктах питания [12] и др. [13-14]. Особого внимания, на наш взгляд, заслуживает работа [15], в которой было выполнено исследование по определению широкого спектра мышьякорганических соединений в биосредах человека. На рис. 4 приведена типичная хроматограмма реальной биопробы в режиме ВЭЖХ/ИСП/МС, полученная при исследовании метаболизма арсенобетаинов.

Как можно видеть, достигнуто достаточно хорошее разделение компонентов, а регистрация выполнялась по характеристичным ионам для мышьяка. Качественное определение проводили для следующих компонентов:

- арсенобетаин (AB);
- монометиларсоновая кислота;
- диметиларсиновая кислота;
- As (3);
- As (5).

Авторы оценили возможности применения двух типов градуировок: специфичной (С), выполняемой по каждому из определяемых компонентов, и неспецифичной (Н), выполняемой по мышьяку. Результаты измерений проб мочи (включая spiked) показали, что соотношение С/Н для представленных выше компонентов находится в диапазоне 0,9-1,16, то есть разброс результатов находится в пределах 10%. Таким образом, можно полагать, что возможно построение неспецифичной градуировочной

характеристики по одному из выбранных анализаторов и, соответственно, отпадает необходимость делать градуировку по каждому из определяемых веществ.

## Оловоорганические соединения

Особое внимание следует уделить оловоорганическим соединениям, поскольку олово и его производные занимают важное место в экоаналитике. Помимо олова, как такового, металлического или его водонерастворимых солей, есть водорастворимые соли и целая группа оловоорганических соединений. Сегодня оловоорганические соединения регламентируются во многих средах, например, в материалах игрушек согласно нормативному акту EN71-3:2013 [16]. Сравнительно недавно правительство приняло постановление, которое жестко зафиксировало необходимость анализа ООС в донных отложениях (после присоединения к стокгольмской конвенции). Согласно распоряжению Правительства Российской Федерации № 2753-р от 30 декабря 2015 года утвержден перечень загрязняющих веществ, содержание которых необходимо контролировать («Перечень загрязняющих веществ, при содержании которых в грунте, извлеченном при проведении дноуглубительных работ, в концентрациях, превышающих химические характеристики грунта в районе его захоронения до воздействия, вызванного захоронением этого грунта, захоронение его во внутренних морских

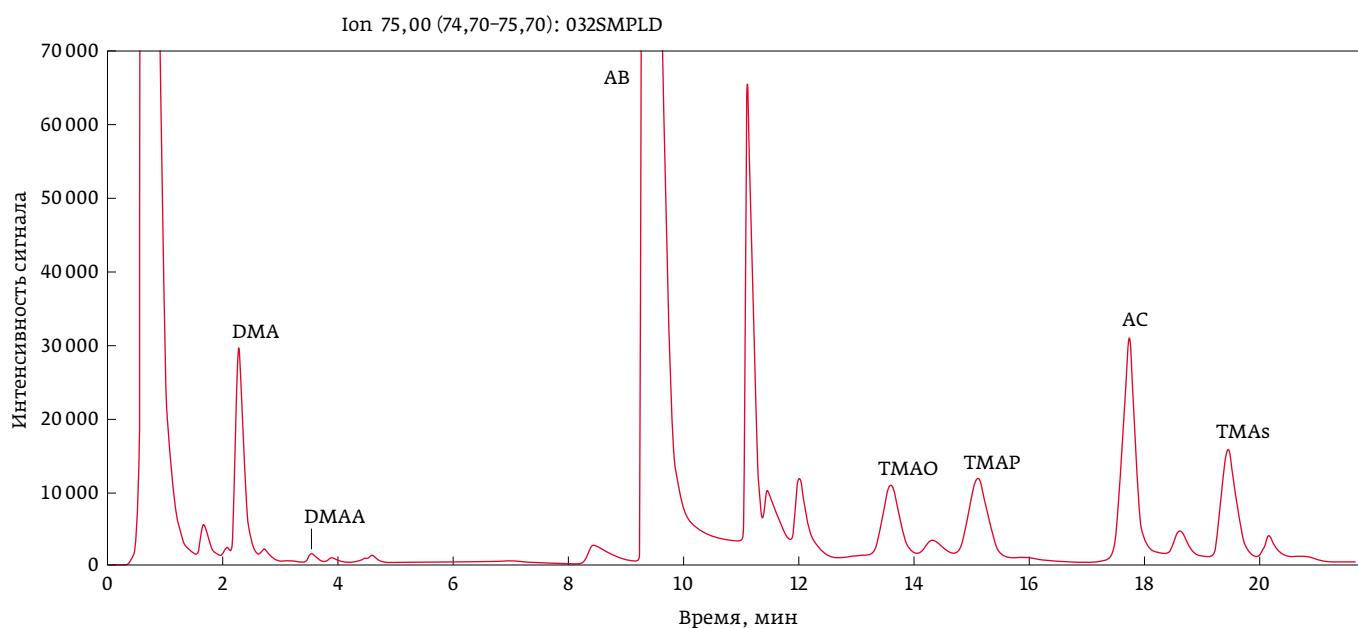


Рис. 4. Хроматограмма производных мышьяка в биосредах (моча) – метаболизм арсенобетаинов ВЭЖХ/ИСП/МС

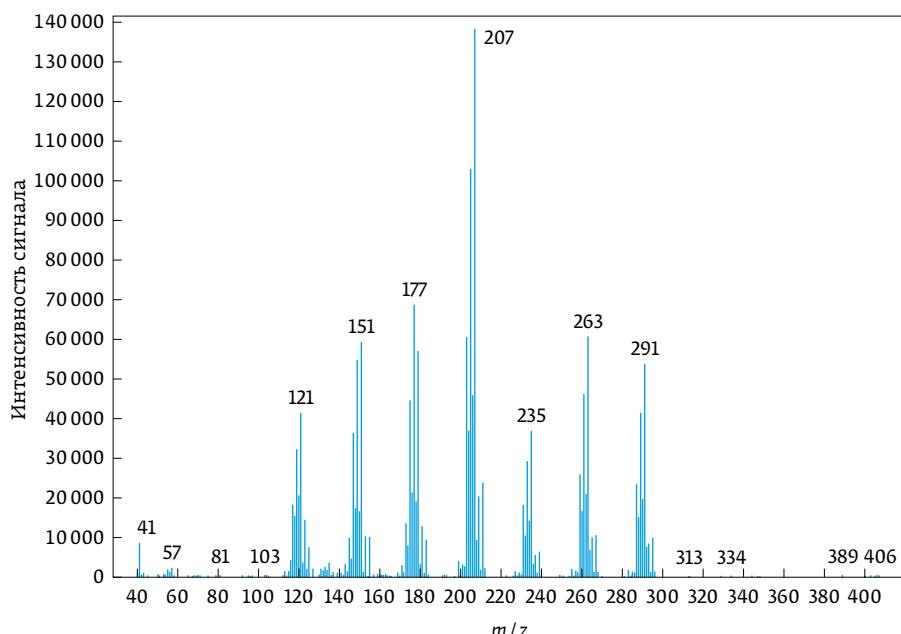


Рис. 5. Масс-спектр этилтрибутилолова после дериватизации трибутилолова тетраэтилборатом натрия (этильное производное) [20]

водах и в территориальном море Российской Федерации запрещается», далее «Перечень», см. приложение 1) [17]. Согласно этому документу с 2016 года наряду с другими токсикантами необходимо определять и весь комплекс ООС при любых работах на водных акваториях РФ.

Принципиально, также как и для других МОС, определение ООС можно проводить как методами молекулярной, так и элементной масс-спектрометрии. Для разделения компонентов возможны как техника ГХ, так и ВЭЖХ. В работе [18] проведено сравнительное исследование возможностей сочетания ГХ/ИСП/МС, так и ВЭЖХ/ИСП/МС. Показано, что оба метода по точности сопоставимы. Однако, отмечено, что ВЭЖХ/ИСП/МС предпочтительнее с точки зрения временных затрат, тогда как ГХ/ИСП/МС позволяет разделять большее число анализов и является «идеальным» инструментом для мониторинговых исследований на ультраследовом уровне. В повседневной практике измерение содержания ООС как правило проводят с использованием молекулярной масс-спектрометрии, точнее говоря, сочетания ГХ/МС (см., например стандарт ISO 23161 [19]). С учетом того, что ООС – нелетучие соединения, их переводят в летучую форму подходящими реагентами и выполняют анализ методами газовой хроматографии и молекулярной масс-спектрометрии. Масс-спектры ООС достаточно специфичны, на них отчетливо видны все изотопные кластеры. Их идентификация не представляет

никаких сложностей при использовании техники ГХ/МС с электронной ионизацией (см. рис. 5).

При определении общего олова (традиционными методами) некоторый вклад в результат вносят и ООС. Для оценки возможного вклада ООС в результат измерений общего олова мы исследовали серию реальных проб донных отложений, отобранных в различных точках Финского залива (Санкт-Петербург), соответствующими методами, результаты представлены в табл. 1. Как и следовало ожидать, содержание ООС в пересчете на элементарное олово существенно ниже содержания общего олова. Однако никакой отчетливой закономерности в соотношении этих показателей зафиксировано не было. Таким образом, определение традиционными методами общего олова

даже в качестве скринингового метода представляется не рациональным.

Перед нами была поставлена задача – разработать методику измерения ООС в донных отложениях (и почве). Целесообразно было получить методику наивысшей точности, так называемую референтную, в первую очередь для того, чтобы:

- применять ее как арбитражную;
- с ее помощью (при необходимости) проводить аттестацию стандартных образцов матричного типа.

Таблица 1. Результаты определения общего олова и оловоорганических соединений в донных отложениях (получены ВНИИМ, 2016 год)

Суммарное содержание олова, метод ИСП/МС, мкг/кг	Содержание оловоорганических соединений, метод ГХ/МС, мкг/кг (в пересчете на олово)
328,3	67,5
342,3	20,2
492,8	97,3
1912,3	572,1
619,8	296,4
143,3	Не детектировано
139,9	Не детектировано

После отработки и оптимизации всех этапов процедур пробоподготовки и инструментальных измерений сформирована общая схема реализации разработанной методики, представленная на рис. 6.

Необходимо отметить, что в группу ООС входят как полярные ионные соединения, так и не полярные, например, тетрабутилолово. Поэтому аналитическая процедура, предполагает раздельное определение компонентов каждой из групп. В рамках разработки методики исследованы два варианта используемых внутренних стандартов: а) вещество того же типа что и искомые аналиты – в нашем случае трипропилолово, б) изотопно-меченные стандарты, содержащие обогащенное тяжелыми изотопами олово и позволяющие в прямую реализовывать метод изотопного разбавления.

В конечном итоге, в результате серии экспериментов в соответствии со схемой, приведенной на рис. 6, оценены основные аналитические и метрологические характеристики разработанной методики, которые суммированы в табл. 2. Референтная методика внесена в Госреестр [21], обеспечивая необходимую нормативную базу для организаций, заинтересованных в определении содержания ООС в почвах, грунтах и донных отложениях.

На следующем этапе мы провели апробацию разработанной методики на зарубежных сертифицированных референтных материалах донных отложений: CRM BCR 462 Coastal Sediments (OK1) и CRM BCR 646 Fresh river Sediments (OK2). В табл. 3 представлены

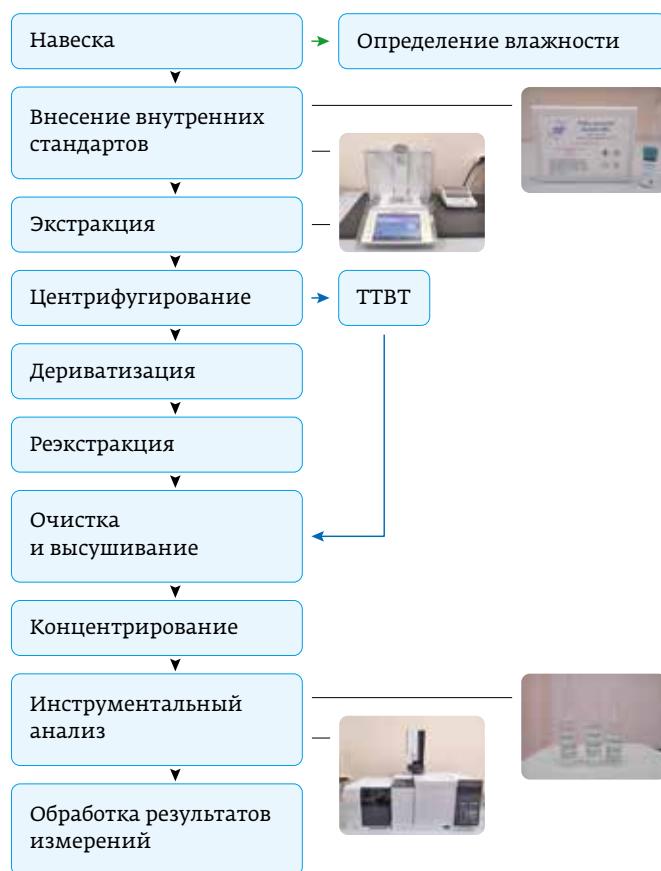


Рис. 6. Общая схема выполнения работ с образцами донных отложений, принятая при реализации референтной методики измерений содержания ООС

Таблица 2. Основные метрологические характеристики референтной методики определения оловоорганических соединений в донных отложениях

Определяемый компонент (аналит)	Диапазон измерений массовой доли компонента, мкг/кг	Относительное стандартное отклонение результатов единичных измерений в условиях повторяемости (при $n=9$ ), $\sigma_R, \%$	Относительное стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности, $\sigma_{I(TO)}, \%$	Относительная расширенная неопределенность измерений (при $k=2$ ), $U^0, \%^*$
Монобутилолово (МБТ)				
Дибутилолово (ДБТ)		1,0	3,8	10
Трибутилолово (ТБТ)				
Трифенилолово (ТРоТ)	от 10			
Трициклогексилолово (ТСуТ)	до 1 200			
Монооктилолово (МОТ)		3,5	5	12
Диоктилолово (DOT)				
Тетрабутилолово (ТТБТ)				

\* Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

**Таблица 3.** Результаты экспериментального опробования документированной процедуры контроля показателя точности результатов измерений

Компонент	Основа для сравнения (сертифицированное значение)		Результаты измерений по РМИ		Отклонение результатов измерений от сертифицированного значения, %
	Массовая доля компоненты, мкг/кг	Расширенная неопределен- ность, мкг/кг	Массовая доля компонента, мкг/кг	Расширенная неопределен- ность, мкг/кг	
Трибутилолово, (OK1)	54	±15	39	±3	27,7
Дибутилолово, (OK1)	68	±12	64	±6	5,9
Трибутилолово, (OK2)	480	±80	511	±51	6,5
Трифенололово (OK2)	29	±11	29	±3,5	0

полученные результаты и для сравнения значения содержания ООС, приписанные CRM их изготовителем. В пределах неопределенности (погрешности) методики и в пределах неопределенностей, приписанных этим образцам, полученные данные оказались вполне сопоставимыми.

Приведем еще один пример применения разработанной нами методики для определения ООС в товарах народного потребления. В рамках взаимодействия с международным консультативным комитетом по количеству вещества (CCQM), были выполнены сличия по определению трибутилолова в кожаных изделиях. Инициатором работы выступил национальный метрологический институт Китая. В рамках сличий наряду с рядом элементов, включая олово, определяли и ООС, а именно, трибутилолово. Обобщенные результаты работы трех институтов представлены в табл. 4 [22], разброс составил менее 4%. Была продемонстрирована возможность создания сертифицированных материалов с установленными (опорными) значениями содержания оловоорганических соединений, которые

в дальнейшем будут использованы при выполнении межлабораторных сличий.

Итак, разработана и аттестована методика определения всех приоритетных ООС, которые регламентируются для донных отложений и почв. После соответствующей адаптации (валидации) ее можно применить для определения ООС в коже, полимерах, игрушках и т.п (например, согласно ГОСТу на обувь [23]). Разработан стандартный образец состава раствора ООС (ГСО 11410-2019 и ГСО 11411-2019), необходимый для воспроизведения или разработки методик измерений ООС.

В целом, значение масс-спектрометрии, как элементной, так и молекулярной, в сочетании с различными методами разделения (в первую очередь хроматографическими) неуклонно растет. Наряду с применением ГХ/МС все чаще используется техника ВЭЖХ/МС, а в последние десятилетия ВЭЖХ/ИСП/МС. В зависимости от типа решаемых задач, класса измеряемых анализов, доступности необходимого оборудования, выбор оптимального решения остается непосредственно за разработчиком методик измерений. Важно подчеркнуть, что, как показано в некоторых работах, в методе ВЭЖХ/ИСП/МС можно строить градуировочную зависимость только по измеряемому элементу независимо от формы его присутствия в анализируемом объекте.

## Литература / References

- Рыбальченко И. В. Идентификация токсичных химикатов. *Российский химический журнал*. 2002; XLVI (4):64-70.  
Rybalychenko I. V. Identification of toxic chemicals. *Russian Chemical Journal = Rossijskij himicheskiy zhurnal*. 2002; XLVI (4):64-70 (In Russ.).
- Родин И. А., Браунрец А. В., Шпигун О. А. Определение боевых отравляющих веществ и продуктов их превращения методами хромато-масс-спектрометрии (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2013; 79(4):5-13.

**Таблица 4.** Результаты определения трибутилолова CCQM-K128/-P163

Участник	Страна	Массовая доля, нмоль/г	Среднее значение, нмоль/г	Относительное стандартное отклонение презиционности, $\sigma_R$ , %
UME	Турция	334,2		
ВНИИМ	Россия	313,8	327,8	3,7
NIM	Китай	335,3		

- Rodin I. A., Braunrets A. V., Shpigun O. A.** Determination of chemical warfare agents and their transformation products by chromatograph mass spectrometry methods (review). *Industrial laboratory. Diagnostics of materials = Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2013; 79(4):5-13 (In Russ.).
- 3. Клисенко М. А., Калинина А. А., Новикова К. Ф., Хохолькова Г. А.** Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник в двух томах – М.: Агропромиздат. 1992.
- Klisenko M. A., Kalinina A. A., Novikova K. F., Khokholkova G. A.** Methods for determining trace amounts of pesticides in food, feed and the environment. Handbook in two volumes – M.: Agropromizdat publ. 1992 (in Russ.).
- 4. Федеральная государственная информационная система, офиц. сайт.** URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/6> (дата обращения: 04.10.2024).
- Federal State Information System, ofic. website URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/6> (accessed: 04.10.2024).
- 5. Multi-MS Introduction. Handbook of Hyphenated ICP-MS Applications.** First Edition, Agilent Technologies. 2007:56.
- 6. NIST Standard Reference Database 1A. NIST Mass Spectral Libraries,** 2023 Edition with Search Program Data Version: NIST23 Software Version: 3.0. URL: <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-1a> (date of application: 07.10.2024)
- 7. Sannac S., Chen Y. H., Wahlen R., McCurdy E.** 2-nd Edition. Benefits of HPLC-ICP-MS Coupling for Mercury Specification in Food. *Handbook of Hyphenated ICP-MS Applications*. Agilent Technologies. 2012:23-25.
- 8. Koplik R., Klimesova I., Malisova K., Mestek O.** Determination of mercury species in foodstuffs using LC-ICP-MS: the applicability and limitations of the method. *Czech. J. Food Sci.* 2014; 32 (3):249-259.
- 9. Cavalhero J., Preud'homme H., Amourou D., Tessier E. and Monperrus M.** Comparision between GC-MS and GC-ICPMS using isotope dilution for the simultaneous monitoring of inorganic and methyl mercury, butyl and phenyl tin compounds in biological tissues. *Analitical and Bioanalytical Chemistry*. 2014; 406:1253-1258.
- 10. Peng L., Hu B., Li Qu [et al].** Liquid chromatography combined with atomic and molecular mass spectrometry for specification of arcenic in chicken liver. *Journal of Chromatography A*. 2014; 1370:40-49.
- 11. Nan K., He M., Chen B., Chen Y., Hu B.** Arcenic specification in ree mass by mass spectrometry based hyphenated techniques. *Talanta*. 2018; 183:48-54.
- 12. Chen M. L., Ma N. Y., Chen H. W.** New procedures for arcenic specification. A Revew. *Talanta*. 2014; 125:78-86.
- 13. Nawrocka A., Durkalec M., Michalski M., Posyniak A.** Simple and reliable determination of total arcenic and its species in seafood by ICP-MS and HPLC-ICP-MS. *Food Chemistry*. 2022; 379 (8):1323045.
- 14. Nguyen M. H., Pham T. D., Nguyen T. L [et al].** Speciation analysis of arcenic compounds by HPLC-ICP-MS. Application for human serum and urine. *Journal Analytical Methods in Chemistry*. 2018; 2018: article ID 9462019.
- 15. Reid M. S., Hoy K. S., Schafield J. R. M. [et al].** Arcenic speciation analysis: A review with an emphasis on chromatographic separation. *Trends in Analytical Chemistry*. 2020; 123: 115770.
- 16. EN 71-3:2013. Safety of toys – Part 3: Migration of certain elements.**
- 17. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 30 декабря 2015 г. № 2753-р «Об утверждении перечня загрязняющих веществ, при содержании которых в грунте, извлеченном при проведении дноуглубительных работ, в концентрациях, превышающих химические характеристики грунта в районе его захоронения до воздействия, вызванного захоронением этого грунта, захоронение его во внутренних морских водах и в территориальном море Российской Федерации запрещается».**  
Decree of the Government of the Russian Federation No. 2753-r dated December 30, 2015: On approval of the list of pollutants, the content of which in the soil extracted during dredging in concentrations exceeding the chemical characteristics of the soil in the area of its burial before the effects caused by the burial of this soil, its burial in inland sea waters and it is prohibited in the territorial sea of the Russian Federation.
- 18. Wahlen R.** A Comparison of GC-ICP-MS and HPLC-ICP-MS for the Analysis of Organotin Compounds. *Agilent Technologies*. 2002; Application [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).
- 19. ISO 23161:2018. Soil quality. Determination of selected organotin compounds. Gas-chromatographic method.**
- 20. David F., Sandra P., Wylie P. L.** Improving the Analysis of Organotin Compounds Using Retention Time Locked Methods and Retention Time Databases. *Agilent Technologies*. 2003; Application [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).
- 21. РМИ ВНИИМ-243-02-2019. Референтная методика измерений массовой доли оловоорганических катионов (монобутилолова, дибутилолова, трибутилолова, трифенилолова, трициклогексилолова, монооктилолова и диоктилолова) и тетрабутилолова в почвах, грунтах, донных отложениях методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии.** ФР.Р1.31.2020.00007. RMI VNIIM-243-02-2019. Reference method for measuring the mass fraction of organotin cations (monobutyltin, dibutyltin, tributyltin, triphenyltin, tricyclohexyltin, monoctyltin and dioctyltin) and tetrabutyltin in soils, soils, sediments by gas chromatography/mass spectrometry. FR.Р1.31.2020.00007.
- 22. CCQM-K128: Measurement of Heavy Metals and Organo-Tin in Leather Powder.** Final Report URL: <https://www.bipm.org/documents/2012/4469722/CCQM-K128.pdf/44800209-2304-04f8-f2ce-68a0b2f1b110>. (Дата обращения 14.10.2024).
- 23. ГОСТ Р 56573-2015. Обувь. Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях. Метод определения содержания оловоорганических соединений в обувных материалах.**  
GOST R 56573-2015. Footwear. Critical substances potentially present in footwear and footwear components. Method for determination of organotin compounds in footwear materials (in Russ.).

## Авторы / Authors

Крылов Анатолий Иванович, доктор химических наук, руководитель НИО госстандартов в области органического и неорганического анализа химико-аналитического центра «Арбитраж» ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», Санкт-Петербург, Россия.

Область научных интересов: Анализ пробы неизвестного состава; идентификация в органическом анализе; хроматографические, включая масс-спектрометрию, методы анализа; исследование объектов окружающей среды, продуктов питания и биоматериалов; определение стойких органических загрязнителей.

Krylov Anatoly Ivanovich, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Research Institute of State Standards in the Field of Organic and Inorganic Analysis of the Chemical-Analytical Center Arbitrage of the D. I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology (VNIIM), St. Petersburg, Russia.

Research interests: Analysis of a sample of unknown composition; identification in organic analysis; chromatographic, including mass spectrometry, methods of analysis; study of environmental objects, food products and biomaterials; determination of persistent organic pollutants.

a.i.krylov@vniim.ru

## Конфликт интересов / Conflict of interest

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов  
The author declares no conflict of interest

Статья поступила в редакцию 10.10.2024  
Принята к публикации 24.10.2024