

ИСП-спектрометрическое определение суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей с использованием техники генерации гидридов

***З.А. Темердашев, П.Г. Абакумов, Д.Д. Абакумова**

*Кубанский государственный университет,
Российская Федерация, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149*

**Адрес для переписки: Темердашев Зауаль Ахлоович, E-mail: temza@kubsu.ru*

Поступила в редакцию 4 апреля 2022 г., после доработки – 24 мая 2022 г.

Рассмотрена возможность определения суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей с использованием техники генерации гидридов. Проведена оптимизация условий генерации гидридов олова для последующего определения методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). При изучении матричного влияния компонентов установлено, что переходные металлы Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} снижают аналитический сигнал олова. Изучена возможность нивелирования влияния переходных металлов различными связывающими маскирующими агентами (L-цистеином, ЭДТА, винной кислотой, иодидом калия и тиокарбамидом), из которых наибольшую эффективность показал L-цистеин. В оптимизированных условиях анализа установлены пределы определения неорганического олова в модельных водах, составившие вне зависимости от уровня солёности 0.05 и 0.03 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно. Оценена возможность определения олова в водах с применением техники генерации гидридов, когда аналит присутствует в форме оловоорганических соединений. Показано, что для ИСП-спектрометрического определения аналита с генерацией гидридов в воде, содержащей оловоорганические соединения, требуется СВЧ-минерализация образцов. Удовлетворительную сходимость результатов анализов наблюдали при определении суммарного содержания олова в морских водах в диапазонах концентраций 0.05-2.00 и 0.03-2.00 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно. Разработанные методики применили при определении олова в водах Азовского и Черного морей, суммарные содержания аналита в них составили 0.15 и 0.23 мкг/дм³, соответственно.

Ключевые слова: генерация гидридов, олово, оловоорганические соединения, морская вода, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, СВЧ-минерализация.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2022, vol. 26, no. 2, pp. 119-133

DOI: 10.15826/analitika.2022.26.2.002

ICP-spectrometric determination of the total tin content in the water of the Azov and Black seas using the hydride generation technique

***Z.A. Temerdashev, P.G. Abakumov, D.D. Abakumova**

*Kuban State University,
Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, 350055, Russian Federation*

**Corresponding author: Zauval A. Temerdashev, E-mail: temza@kubsu.ru*

Submitted 04 April 2022, revised 24 May 2022

The current paper considers the possibility of determining the total tin content in the waters of the Azov and Black seas using the hydride generation technique. The conditions for the generation of tin hydrides were optimized for the subsequent determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

(ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). When studying the matrix effect of the components, it was found that the transition metals Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , and Fe^{3+} reduce the analytical signal of tin. The possibility of leveling the influence of transition metals by various binding masking agents (L-cysteine, EDTA, tartaric acid, potassium iodide and thiocarbamide), of which L-cysteine showed the greatest efficiency, was studied. Under the optimized analysis conditions, the limits for the determination of inorganic tin in the model waters were established, which, regardless of the salinity level, were 0.05 and 0.03 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ for ICP-AES and ICP-MS, respectively. The possibility of determining tin in waters using the hydride generation technique, when the analyte was present in the form of organotin compounds, was evaluated. It has been shown that for the ICP spectrometric determination of the analyte with the generation of hydrides in water containing organotin compounds, microwave mineralization of the samples was required. The satisfactory convergence of the analyses' results was observed when determining the total content of tin in sea waters in the concentration ranges of 0.05–2.00 and 0.03–2.00 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ for ICP-AES and ICP-MS, respectively. The developed methods were used to determine tin in the waters of the Azov and Black seas; the total analyte content in them was 0.15 and 0.23 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, respectively.

Keywords: hydride generation, tin, organotin compounds, sea water, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, microwave mineralization.

ВВЕДЕНИЕ

Контроль содержания олова в экологических объектах считается одним из приоритетных, поскольку воздействие олова на окружающую среду часто сопоставимо с ртутью, свинцом и кадмием [1]. При этом неорганические соединения олова считаются относительно нетоксичными, а наиболее опасными загрязнителями водных экосистем являются его органические соединения [2], широко используемые в хозяйственной деятельности, например, в качестве биоцидов и фунгицидов [3].

Спектрометрические методы анализа, позволяющие достигать низкие пределы обнаружения аналита [4], занимают важное место при определении олова в экологических объектах. Но при их использовании часто возникают сложности, связанные со спектральными и неспектральными помехами детектирования аналита [5-7]. В частности, матрица морских вод приводит к значительному снижению аналитического сигнала, что требует дополнительных стадий предконцентрирования аналита [8, 9]. Возможности и ограничения ИСП-спектрометрического определения неорганического олова в морских водах прямым вводом пробы без процедур концентрирования, позволяющие при учете матричных помех определять аналит на уровнях 0.40 и 0.45 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), соответственно, обсуждены в работе [10]. Авторами [11] рассмотрены особенности анализа вод, содержащих оловоорганические соединения (ООС). В этих случаях показана необходимость применения дополнительной стадии пробоподготовки – СВЧ-минерализации для перевода олова в неорганическую форму, что позволяет определять суммарное содержание олова и достичь сопоставимую с прямым вводом пробы в спектрометр чувствительность анализа. Определение суммарного содержания олова в воде важно для комплексной

оценки уровня загрязнения водных экосистем [12]. Сложностью реализации методик, описанных в [10, 11], является необходимость нивелирования матричных помех при ИСП-спектрометрическом определении олова прямым вводом пробы.

В аналитической практике применяются различные модификации ввода образцов в плазму, в частности генерацию гидридов, позволяющие нивелировать матричные помехи, а также достичь высокой селективности и чувствительности анализа [13, 14]. Преобразование олова в газообразный гидрид позволяет отделить аналит от матрицы и повысить эффективность его введения в плазму до 100 %, что обуславливает также возможность снижения пределов обнаружения аналита [4, 13]. Несмотря на это, определение олова генерацией гидридов также имеет ряд ограничений [15]. Для генерации гидридов олова необходим тщательный подбор оптимальных условий реакции гидридообразования [16]. Авторы [17] указывают, что диапазон кислотности, при котором возможна эффективная генерация станнана, относительно узкий и для его расширения необходимо применение L-цистеина. Помимо этого, важным условием корректного проведения анализа генерацией гидридов является учет возможных помех от переходных металлов, вступающих в конкурирующую реакцию с восстановителем [13, 15], и для достижения высокой чувствительности генерацией гидридов олова важно учитывать совокупность факторов, влияющих на результаты анализа.

В настоящей работе обсуждена возможность определения суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с использованием техники генерации гидридов. Подробно описаны условия оптимизации генерации гидридов олова для достижения максимальной чувствительности анализа, рассмотрены вопросы, связанные с особенностями определения неорганического олова и суммарного его содержания в водах Азовского и Черного морей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объекты исследования – отобранные в акваториях Азовского (ст. Тамань) и Черного (г. Туапсе) морей пробы морских вод.

Образцы морских вод отбирали с поверхностного слоя в полипропиленовую посуду с учетом рекомендаций [5]. Для исключения попадания взвешенных частиц пробу фильтровали через бумажный фильтр «синяя» лента (размер пор 3-5 мкм). Отобранную морскую воду фиксировали концентрированной соляной кислотой при pH = 2, которая является универсальным консервантом как при определении неорганических форм олова [18], так и ООС [19]. После отбора пробы воды хранили в холодильнике при 4 °С для последующего анализа на период до 15 дней [19].

Материалы и реактивы

При выполнении экспериментальных исследований использовали: аргон высокой чистоты, сорт высший; азотную, соляную и серную кислоты, о.с.ч.; винную, муравьиную и уксусную кислоты, ч.д.а.; пероксид водорода, х.ч.; натрий борогидрид, (PanReac AppliChem, США); натрий хлористый, х.ч.; магний хлористый 6-водный, ч.д.а.; натрий серноокислый безводный, х.ч.; кальций хлористый безводный, калий хлористый, х.ч.; натрий углекислый кислый, ч.д.а.; борную кислоту, х.ч.; трибутилолово хлорид (ТВТ) 98 %, (Sigma-Aldrich, США); триметилолово хлорид (ТМТ) 98 %, (Sigma-Aldrich, США); монофенилолово трихлорид (МРТ) 98 %, (Sigma-Aldrich, США); тетрабутилолово (ТеВТ) 94 %, (Sigma-Aldrich, США). Все растворы готовили на деионизованной воде, полученной на установке DuoPUR Subboiling Distilling System (Milestone, Италия).

Головные растворы для построения градуировочных графиков готовили на стандартном растворе хлорида олова (IV) «Inorganic Ventures» (США) с концентрацией аналита 1 г/дм³. С учетом данных предыдущих исследований по содержанию олова в исследуемых объектах растворы для градуировочных графиков готовили в диапазонах концентраций аналита 0.01-2.00 мкг/дм³ [10, 11].

Растворы борогидрида натрия в диапазоне концентраций 0.12-1.00 М, стабилизированные 0.10 М раствором гидроксида натрия, готовили в день анализа растворением точной навески восстановителя в деионизованной воде. Растворы окислителей готовили разбавлением концентрированных кислот деионизованной водой до необходимых концентраций в диапазонах 0.05-1.00 М для минеральных и 0.05-5.00 М органических кислот.

Влияние переходных металлов на определение олова проводили с использованием стандартных образцов «Inorganic Ventures» (США): железо (III) – 1 г/дм³, никель (II) – 1 г/дм³, кобальт (II) – 1 г/дм³,

медь (II) – 1 г/дм³. В качестве маскирующих агентов применяли калий йодистый, тиокарбамид, L-цистеин гидрохлорид, винную кислоту и ЭДТА квалификации х.ч.

Модельные растворы с различной соленостью, соответствующие по составу морской воде, готовили согласно нормативному документу [20].

Оборудование

Систему химической генерации гидридов применяли в сочетании с атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой iCAP 7400 ICP-OES DUO (Thermo, США) при аксиальном обзоре плазмы, а также с масс-спектрометром с индуктивно-связанной плазмой iCAP RQ ICP-MS (Thermo, США).

Для получения гидридов олова применяли коммерческий образец расширенной гидридной системы Thermo Fisher Scientific. В акриловой реакционной ячейке, заполненной стеклянными шариками для увеличения выхода реакции, происходило образование гидридов аналита за счет смешения параллельно подаваемых в гидридную систему реагентов и подкисленного раствора пробы. Образовавшиеся летучие соединения транспортировались в потоке аргона через мембранный фильтр с тефлоновой поверхностью, выполняющий роль газожидкостного сепаратора, в плазменную горелку спектрометра.

СВЧ-минерализацию содержащих ООС образцов воды проводили с использованием микроволновой системы MARS 6 (CEM, США).

На первоначальной стадии устанавливали предел определения неорганического олова в водах различной солености, оценивали влияние помех матрицы анализируемых морских вод на определение аналита генерацией его гидридов.

Оптимизация условий генерации гидридов олова. Для получения максимального отношения аналитического сигнала олова (AC_{Sn}) к сигналу фона оптимизировали инструментальные параметры спектрометров и условия генерации гидридов олова. Генерацию гидридов проводили с использованием восстановителя – борогидрида натрия ($NaBH_4$), и ряда окислителей – соляной, азотной, серной, муравьиной, уксусной и винной кислот. Оптимальные параметры работы спектрометров с учетом рекомендаций разработчиков гидридной системы проводили с использованием растворов, содержащих хлорид олова (IV) с концентрацией 50.0 мкг/дм³, подкисленного 2 % соляной кислотой [21] (табл. 1).

Условия генерации гидридов олова изучали в диапазоне концентрации восстановителя 0.12–1.00 М при постоянных концентрациях окислителей – минеральных (0.10 М) и органических (3.00 М) кислот (рис. 1). Оптимальные концентрации окислителей выбирали с учетом литературных [12, 13, 22] и полученных экспериментальных данных (рис. 2).

Таблица 1

Оптимальные параметры работы спектрометров при гидридной генерации олова

Table 1

Optimal operating parameters of spectrometers for tin hydride generation

Параметр	Масс-спектрометр iCAP RQ	Спектрометр iCAP-7400
Скорость пробоподающего потока аргона, л/мин	0.45	0.45
Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	0.80	0.50
Скорость охлаждающего потока аргона, л/мин	15	12
Мощность высокочастотного генератора прибора, Вт	1200	1100
Скорость вращения перистальтического насоса, оборот/мин	60	30
Аналит	^{120}Sn	Sn 189.989 нм (аксиальный обзор плазмы)
Состав гидрирующей смеси	Окислитель: 0.10 M HCl Восстановитель: 0.50 M NaBH ₄	

Установление предела определения олова.

Пределы определения олова (ПО_{Sn}) в форме его гидридов в растворах, приготовленных на деио-

низованной воде и модельных морских водах с различной соленостью, оценивали по наименьшему аналитическому сигналу, отличавшемуся значимо от

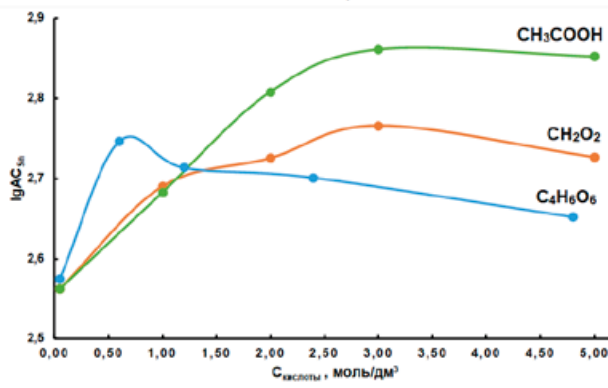
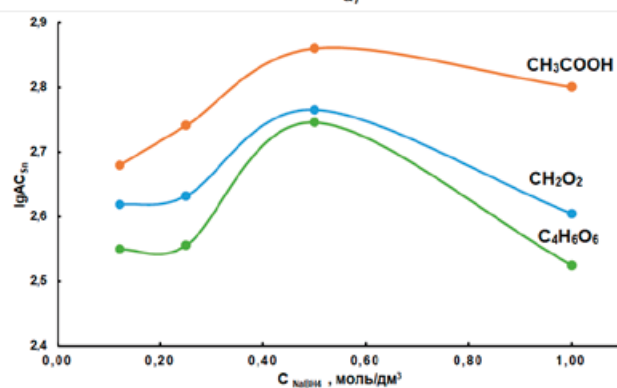
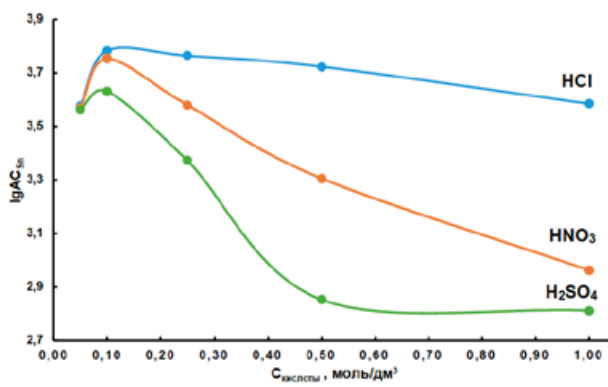
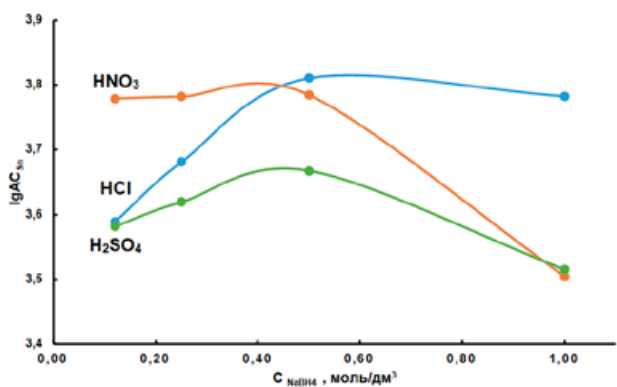


Рис. 1. Эффективность генерации гидридов олова с использованием растворов окислителей неорганической (0.10 M, а) и органической (3.00 M, б) природы от концентрации NaBH₄.

Fig. 1. Efficiency of tin hydrides generation using the solutions of oxidizing agents of inorganic (0.10 M, a) and organic (3.00 M, б) nature on NaBH₄ concentration.

Рис. 2. Влияние концентрации окислителя неорганической (а) и органической (б) природы на аналитический сигнал олова.

Fig. 2. Effect of the oxidizing agent presence of inorganic (a) and organic (б) nature on the detection of the tin signal.

Таблица 2

Влияние солености морских вод на определение неорганического олова генерацией гидридов ($n = 12$, $P = 0.95$)

Table 2

Effect of seawater salinity on the determination of inorganic tin by hydride generation ($n = 12$, $P = 0.95$)

Образец	Введенная концентрация олова, мкг/дм ³	Найденная концентрация олова, мкг/дм ³	
		ИСП-МС	ИСП-АЭС
Деионизованная вода	0.05	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01
	0.10	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.02
	0.50	0.49 ± 0.10	0.49 ± 0.10
	1.00	1.00 ± 0.20	1.03 ± 0.20
Модельная морская вода с соленостью 6 ‰	0.05	0.05 ± 0.01	0.06 ± 0.01
	0.10	0.12 ± 0.02	0.11 ± 0.02
	0.50	0.49 ± 0.10	0.52 ± 0.10
	1.00	0.96 ± 0.20	0.98 ± 0.20
Модельная морская вода с соленостью 18 ‰	0.05	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01
	0.10	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.02
	0.50	0.51 ± 0.10	0.48 ± 0.10
	1.00	0.97 ± 0.20	1.02 ± 0.20

сигнала холостого опыта при доверительной вероятности $P = 0.95$ [23]. Значения PO_{Sn} устанавливали путем многократного анализа ($n = 15$) холостых растворов соответствующей солености, а также градуировочных зависимостей, и рассчитывали как отношение десятикратного среднеквадратичного отклонения холостых растворов соответствующей солености к коэффициенту чувствительности, установленного по тангенсу угла наклона градуировочных зависимостей [23]. Оценку PO_{Sn} проводили с использованием содержащих хлорид олова (IV) растворов без проведения стадии пробоподготовки.

Значения PO_{Sn} генерацией гидридов олова для обоих ИСП-спектрометрических методов практически не зависели от уровня минерализации образцов и составили 0.05 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и 0.03 мкг/дм³ для ИСП-МС. Генерация гидридов для метода ИСП-АЭС существенно повышает чувствительность определения олова по сравнению с прямым вводом пробы, которая по данным изготовителей прибора составляет 3.63 мкг/дм³ [21]. Значение PO_{Sn} прямым вводом образца в плазму при ИСП-МС-определении олова в воде по данным изготовителей спектрометра составляет 0.02 мкг/дм³ [24]. Применение техники генерации гидридов в условиях анализа растворов без солевой матрицы практически не влияет на значения PO_{Sn} [24], но позволяет сохранить высокую чувствительность при анализе вод различной солености, чего не удавалось достигнуть при прямом вводе пробы [10, 11]. Литературные данные значений PO_{Sn} генерацией гидридов олова методами ИСП-спектрометрии колеблются в диапазоне 0.33–7.92 мкг/дм³ [12, 14, 25, 26].

Влияние солености морских вод на определение неорганического олова генерацией гидридов. Влияние солености вод Азовского (6 ‰) и Черного (18 ‰) морей на определение неорганического олова генерацией гидридов оценивали с использованием модельных вод различной солености, приготовленных по составу с учетом требований нормативного документа [20] и содержащих 0.05, 0.10, 0.50 и 1.00 мкг/дм³ аналита (табл. 2). Концентрацию хлорида олова (IV) выбирали с учетом реальных содержаний олова в исследуемых объектах [10, 11].

Отдельно отметим, что компонентный состав модельных растворов морских вод, приготовленных по качественному составу с учетом нормативного документа [20], не предусматривает наличие переходных металлов, присутствующих в реальных морских водах и усложняющих проведение анализа [13, 15].

СВЧ-минерализация проб воды различной солености для суммарного определения олова с генерацией гидридов. Учитывая фактор значительного влияния органической формы олова на ИСП-спектрометрическое определение аналита, изучили возможность улучшения условий анализа с применением СВЧ-минерализации образцов воды, которые были бы идентичны условиям, подробно описанным в [11]. В качестве окислительных смесей применили составы на основе азотной кислоты в сочетании с H_2O_2 или HCl [11]. СВЧ-минерализацию образцов проводили при температуре не выше 165 °С и давлении 5.5 МПа в течение 10 мин (табл. 3).

Результаты суммарного определения олова в водах методами ИСП-спектрометрии с генерацией

Таблица 3

Эффективность схем СВЧ-минерализации образцов вод различной солености*, ($n = 3, P = 0.95$). Введенная концентрация олова 1 мкг/дм³

Table 3

Efficiency of microwave mineralization schemes for water samples of different salinity*, ($n = 3, P = 0.95$). The introduced concentration of tin is 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

Тип воды	Схема	Определяемая концентрация олова, мкг/дм ³		Recovery, % (Критерии приемлемости: 95 % < R < 105 %)	
		ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Деионизованная вода	Без окислителя	0.26 ± 0.05	0.19 ± 0.04	26	19
	1.2 см ³ HNO ₃ + 0.6 см ³ H ₂ O ₂	0.44 ± 0.09	0.26 ± 0.05	44	26
	5.0 см ³ HNO ₃	0.53 ± 0.10	0.42 ± 0.07	53	42
	4.0 см ³ HNO ₃ + 1.0 см ³ HCl	0.48 ± 0.10	0.37 ± 0.08	48	37
	2.5 см ³ HNO ₃ + 2.5 см ³ HCl	0.41 ± 0.08	0.30 ± 0.06	41	30
	3.0 см ³ HNO ₃ + 2.0 см ³ H ₂ O ₂	0.51 ± 0.10	0.39 ± 0.08	51	39
	1.0 см ³ HNO ₃ + 4.0 см ³ HCl	0.43 ± 0.09	0.26 ± 0.05	43	26
Модельные растворы с соленостью воды 6 ‰	Без окислителя	0.23 ± 0.05	0.18 ± 0.03	23	18
	1.2 см ³ HNO ₃ + 0.6 см ³ H ₂ O ₂	0.46 ± 0.09	0.29 ± 0.06	46	29
	5.0 см ³ HNO ₃	0.52 ± 0.10	0.50 ± 0.09	52	50
	4.0 см ³ HNO ₃ + 1.0 см ³ HCl	0.51 ± 0.10	0.46 ± 0.10	51	46
	2.5 см ³ HNO ₃ + 2.5 см ³ HCl	0.42 ± 0.08	0.33 ± 0.07	42	33
	3.0 см ³ HNO ₃ + 2.0 см ³ H ₂ O ₂	0.50 ± 0.10	0.42 ± 0.08	50	42
	1.0 см ³ HNO ₃ + 4.0 см ³ HCl	0.44 ± 0.09	0.22 ± 0.04	44	22
Модельные растворы с соленостью воды 18 ‰	Без окислителя	0.22 ± 0.04	0.21 ± 0.04	22	21
	1.2 см ³ HNO ₃ + 0.6 см ³ H ₂ O ₂	0.45 ± 0.09	0.23 ± 0.05	45	23
	5.0 см ³ HNO ₃	0.55 ± 0.10	0.50 ± 0.09	55	50
	4.0 см ³ HNO ₃ + 1.0 см ³ HCl	0.51 ± 0.10	0.42 ± 0.08	51	42
	2.5 см ³ HNO ₃ + 2.5 см ³ HCl	0.49 ± 0.10	0.31 ± 0.06	49	31
	3.0 см ³ HNO ₃ + 2.0 см ³ H ₂ O ₂	0.53 ± 0.10	0.47 ± 0.10	53	47
	1.0 см ³ HNO ₃ + 4.0 см ³ HCl	0.46 ± 0.09	0.29 ± 0.06	46	29

Примечание: * – концентрация неорганического олова в смеси ООС в водах составляет 1.00 мкг/дм³

гидридов оценивали по величине стандартного отклонения [27], а также статистической обработкой Test Recovery [28].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия генерации гидридов. Основными параметрами гидридообразования олова являются концентрации восстановителя и окислителя, определяющие скорость и полноту протекающей реакции. Анализ полученных данных показал, что азотная кислота при относительно малой ее концентрации позволяет достичь высокие значения AC_{Sn} (рис. 1а и рис. 2а). С другой стороны, применение для этих целей азотной кислоты не рекомендуется [12], поскольку ее активное взаимодействие с $NaBH_4$ приводит к формированию среды повышенной кислотности в реакционной ячейке, что снижает восстановление олова и отражается на стабильности AC_{Sn} . Резкое снижение AC_{Sn} с увеличением концентрации серной кислоты может также свидетельствовать об аналогичном повышении кислотности реакционной смеси, усложняющей определение гидридов олова. Органические кислоты проявляют слабые кислотные свойства, возможно это является основной причиной относительно низкого уровня AC_{Sn} при их использовании (рис.1б). Анализ данных по оценке эффективности генерации гидридов олова с использованием растворов окислителей от концентрации $NaBH_4$ (рис. 1) и влияния концентрации окислителя на аналитический сигнал олова (рис. 2) показывает, что оптимальная генерация гидридов протекает с использованием смеси 0.50 М раствора $NaBH_4$ и 0.10 М раствора HCl . Использование раствора восстановителя с большей концентрацией вызывало бы нестабильность работы гидридной системы, приводящая к затуханию плазмы.

Влияние анализируемой матрицы вод на определение олова генерацией гидридов. Выделение гидридообразующих аналитов из анализируемого раствора позволяет минимизировать матричные помехи со стороны большинства элементов, не способных образовывать устойчивые летучие соединения [13]. Было изучено влияние основных макрокомпонентов морских вод на AC_{Sn} по модельным растворам вод различной солёности в диапазоне концентраций аналита 0.05-1.00 мкг/дм³ (табл. 2). После СВЧ-минерализации проб разрушались термически устойчивые ООС и на условия генерации гидридов олова и результаты анализа они не влияли. С повышением солёности образцов воды чувствительность анализа с использованием предложенной схемы пробоподготовки и генерации гидридов олова также не менялась, а помехи со стороны макрокомпонентов матрицы при определении аналита удалось нивелировать. С учетом результатов проведенных исследований по оценке влияния солёности на AC_{Sn} установили, что тенденции к занижению или завышению результатов определений методами ИСП-МС и

ИСП-АЭС с генерацией гидридов не наблюдали в пределах установленных значений неопределённости по олову для этих методов [18, 29].

Это позволило исключить учет солёности образцов морских вод и строить градуировочные зависимости по растворам олова на деионизованной воде.

Влияние переходных металлов на определение олова. Несмотря на полученные результаты об отсутствии влияния солёности морских вод, имеются литературные данные [13, 15, 30] о влиянии переходных металлов в пробах, в частности Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} , способных осложнить проведение анализа при генерации гидридов для определения олова. Помехи со стороны этих металлов связаны с их конкурирующим взаимодействием с $NaBH_4$, а также каталитическим действием на процесс разложения гидридов олова восстановленным интерферирующим металлом [15]. Поэтому изучили изменение AC_{Sn} от концентрации Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} в диапазоне 1.00-100 мкг/дм³ в растворах на деионизованной воде, содержащих 1.00 мкг/дм³ неорганического олова (рис. 3). Концентрации переходных металлов в анализируемых растворах выбирали с учетом их реального содержания в во-

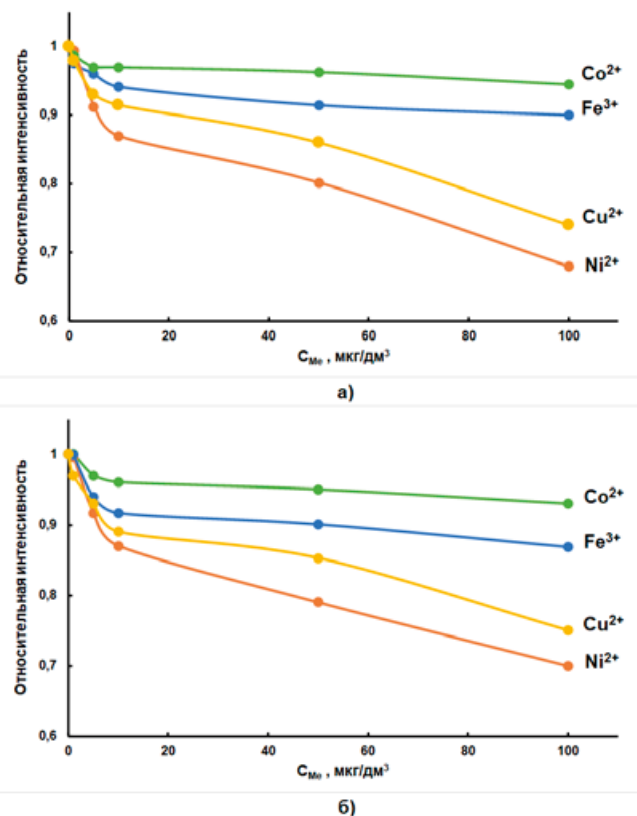


Рис. 3. Влияние переходных металлов в растворах, содержащих 1.00 мкг/дм³ неорганического олова, на деионизованной воде на AC_{Sn} при ИСП-АЭС (а) и ИСП-МС (б) определении гидридов олова.

Fig. 3. Effect of transition metals in solutions containing 1.00 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ of inorganic tin on deionized water on AS_{Sn} in ICP-AES (a) and ICP-MS (b) determination of tin hydrides.

дах исследуемых морей [32]. Также анализировали модельные водные растворы различной солености, содержащие в стехиометрическом соотношении интерференты (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} в соотношении 1 : 1 : 1 : 1) с общим содержанием металлов 1.00, 5.00, 10.0, 50.0 и 100 мкг/дм^3 (рис. 4).

Наибольшее снижение AC_{Sn} при ИСП-АЭС и ИСП-МС определениях аналита наблюдали в присутствии Ni^{2+} и Cu^{2+} (до 30 %), а Fe^{3+} и Co^{2+} – до 10 % (рис. 3). Аддитивное воздействие суммарного содержания интерферентов практически не зависело от уровня минерализации образцов и приводило к снижению AC_{Sn} примерно на 30 % (рис. 4). С учетом полученных данных изучили возможность применения маскирующих агентов при определении неорганического олова в морских водах, которые могли бы нивелировать эти влияния.

Применение маскирующих агентов при определении неорганического олова в морских водах. Для определения гидридообразующих элементов в исследуемых образцах при наличии переходных металлов, как правило, применяют маскирующие агенты, позволяющие нивелировать помехи за счет восстановления аналита до более

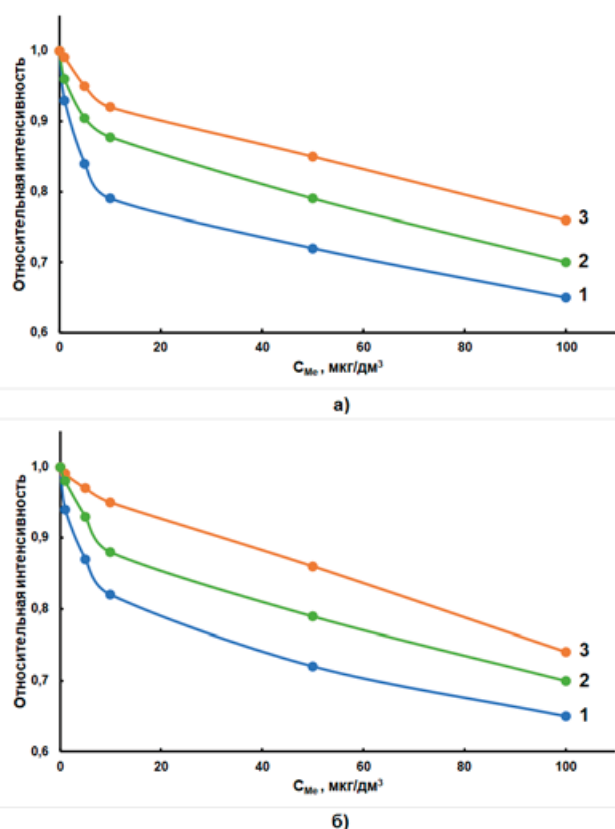


Рис. 4. Влияние суммы переходных металлов в растворах на деионизованной воде (1) и модельных вод с соленостью 6 ‰ (2) и 18 ‰ (3) на AC_{Sn} при ИСП-АЭС (а) и ИСП-МС (б) определении гидридов олова.

Fig. 4. Effect of the sum of transition metals in solutions in deionized water (1) and model waters with the salinity of 6 ‰ (2) and 18 ‰ (3) on AS_{Sn} during ICP-AES (a) and ICP-MS (б) determination of tin hydrides.

реакционноспособной формы, либо взаимодействия с интерферентом, либо совокупным воздействием [15, 25, 26]. L-цистеин, ЭДТА, винная кислота, иодид калия, тиокарбамид способствуют корректному определению гидридов олова за счет связывания переходных металлов, снижая вероятность протекания гидридообразования конкурирующей реакции [25].

Эффективность воздействия маскирующих агентов при определении гидридов олова методами ИСП-АЭС и ИСП-МС оценивали в образцах деионизованной воды, содержащих 1.00 мкг/дм^3 неорганического олова и смесь переходных металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}), концентрация каждого из которых составляла 20.0 мкг/дм^3 (табл. 4). При этом одни маскирующие агенты вносили в анализируемые образцы (L-цистеин, винная кислота и ЭДТА), а другие, для исключения возможного связывания аналита в комплексные соединения, в растворы NaBH_4 (иодид калия и тиокарбамид) [25]. Диапазоны концентраций маскирующих агентов устанавливали с учетом экспериментальных и литературных данных [15, 25]: ЭДТА – 0.50-2.50 мг/дм^3 ; L-цистеин – 0.50-1.25 г/дм^3 ; винная кислота – 1.00-4.00 г/дм^3 ; иодид калия – 0.05-1.00 г/дм^3 и тиокарбамид – 0.50-1.25 г/дм^3 .

Максимальное устранение депрессирующего влияния Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} при определении олова достигали с использованием L-цистеина с концентрацией 0.75 г/дм^3 по критерию приемлемости $95 \% < R < 105 \%$ (табл. 4). Меньший эффект от применения остальных маскирующих агентов связан, по-видимому, с механизмом их действия – восстановлением гидридообразующих элементов до более реакционно активной формы. Активной формой олова в случае образования его стабильных гидридов является степень окисления аналита Sn^{4+} [31]. Использование L-цистеина, помимо устранения химических помех со стороны переходных металлов, способно модифицировать реакционную систему NaBH_4 -Sn за счет образования более реакционно-способных комплексов олова, а также стабилизации раствора аналита, что повышает эффективность образования станнана и увеличивает AC_{Sn} [17, 25].

Для определения гидридов олова методами ИСП-АЭС и ИСП-МС без и с применением L-цистеина градуировочные графики строили на деионизованной воде с концентрациями олова в диапазоне 0.05-2.00 мкг/дм^3 и добавкой растворов переходных металлов (по 20.0 мкг/дм^3 Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+}) (рис. 5). Уровень содержания переходных металлов в градуировочных растворах соответствовал их реальным содержаниям в водах Азовского и Черного морей [32]. Градуировочные зависимости приведены на примере ИСП-АЭС определения гидридов олова, для ИСП-МС определения они аналогичны.

Наклон градуировочного графика в случае генерации гидридов олова без применения маскирующего агента показал необходимость учета влияния переходных металлов (рис. 5г). Введение в раствор L-цистеина позволило устранить влияние

Таблица 4

Эффективность применения маскирующих агентов при генерации гидридов олова в образцах деионизованной воды, содержащих 1.00 мкг/дм³ неорганического олова и переходные металлы (Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺), концентрация каждого из которых составляла 20.0 мкг/дм³ ($n = 3, P = 0.95$)

Table 4

Efficiency of masking agents in the generation of tin hydrides in deionized water samples containing 1.00 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ of inorganic tin and transition metals (Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺), the concentration of each of which was 20.0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ($n = 3, P = 0.95$)

Маскирующий агент	Концентрация маскирующего агента, г/дм ³	Найденная концентрация олова, мкг/дм ³		Recovery, % (Критерии приемлемости: 95 % < R < 105 %)	
		ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
ЭДТА	0.0005	0.43 ± 0.09	0.48 ± 0.09	43	43
	0.0010	0.57 ± 0.10	0.61 ± 0.10	57	61
	0.0015	0.52 ± 0.10	0.55 ± 0.10	52	55
	0.0020	0.51 ± 0.10	0.48 ± 0.09	51	48
L-цистеин	0.50	0.89 ± 0.20	0.86 ± 0.20	89	86
	0.75	0.97 ± 0.20	0.98 ± 0.20	97	98
	1.00	0.92 ± 0.20	0.94 ± 0.20	92	94
	1.25	0.83 ± 0.20	0.85 ± 0.20	83	85
Винная кислота	1.00	0.56 ± 0.10	0.64 ± 0.10	56	64
	2.00	0.62 ± 0.10	0.63 ± 0.10	62	63
	3.00	0.58 ± 0.10	0.55 ± 0.10	58	55
	4.00	0.49 ± 0.10	0.52 ± 0.10	49	52
Иодид калия	0.05	0.49 ± 0.10	0.50 ± 0.10	49	50
	0.10	0.54 ± 0.10	0.53 ± 0.10	54	53
	0.50	0.47 ± 0.10	0.49 ± 0.10	47	49
	1.00	0.45 ± 0.10	0.44 ± 0.10	45	44
Тиокарбамид	0.50	0.48 ± 0.10	0.53 ± 0.10	48	53
	0.75	0.85 ± 0.20	0.84 ± 0.20	85	84
	1.00	0.68 ± 0.15	0.71 ± 0.15	68	71
	1.25	0.55 ± 0.10	0.62 ± 0.10	55	62

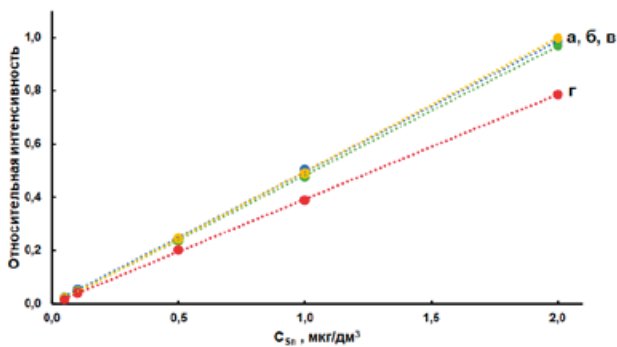


Рис. 5. Градуировочные зависимости для ИСП-АЭС определения гидридов олова в растворах на деионизованной воде с: хлоридом олова (IV) (а); L-цистеином и хлоридом олова (IV) (б); L-цистеином, хлоридом олова (IV) и переходными металлами (в) и хлоридом олова (IV) и переходными металлами (г).

Fig. 5. Calibration dependences for ICP-AES determination of tin hydrides in solutions in deionized water with: tin (IV) chloride (a); L-cysteine and tin (IV) chloride (б); L-cysteine, tin (IV) chloride and transition metals (в) and tin (IV) chloride and transition metals (г).

переходных металлов, и не влияло на результаты определения олова (рис. 5а, 5б, 5в).

Генерация гидридов в оптимизированных условиях анализа позволила определять неорганическую форму олова методами ИСП-АЭС и ИСП-МС в диапазоне концентраций 0.05-2.00 и 0.03-2.00 мкг/дм³, соответственно, без дополнительных стадий концентрирования образца и учета матричной основы вод. Применение L-цистеина оказало позитивное влияние, как на маскирование переходных металлов, так и на эффективность генерации гидридов олова.

Ограничения при определении различных форм олова в водах с помощью генерации гидридов без пробоподготовки. При газохроматографическом определении ООС предварительно получают гидридной генерацией борогидридом натрия их летучие производные [33, 34]. Были проведены исследования по возможности количественного выделения исследуемых ООС из растворов деионизованной воды техникой генерации гидридов с последующим ИСП-спектрометрическим детектированием.

Первоначально провели генерацию гидридов олова в неорганической и органической формах без проведения пробоподготовки. Анализировали растворы на деионизованной воде с добавками индивидуальных соединений хлорида олова (IV), ТВТ,

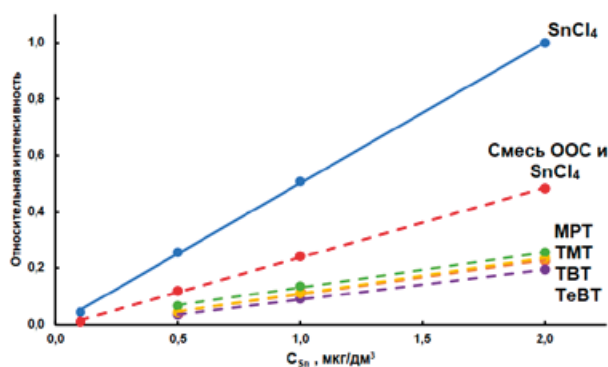


Рис. 6. Градуировочные зависимости на деионизованной воде для ИСП-АЭС определения олова в различных формах его нахождения без пробоподготовки с генерацией гидридов.

Fig. 6. Calibration dependences on deionized water for ICP-AES determination of tin in various forms of its presence without sample preparation with the generation of hydrides.

TeBT, TMT и MPT с концентрациями 0.10, 0.50, 1.00 и 2.00 мкг/дм³ в пересчете на неорганическое олово. Также анализировали растворы в деионизованной воде смеси хлорида олова (IV) с ООС (ТВТ, ТеВТ, ТМТ, МРТ), взятые в стехиометрических отношениях по олову с суммарной концентрацией аналита 0.10, 0.50, 1.00 и 2.00 мкг/дм³ (рис. 6). Размеры добавок соответствовали установленным ранее содержаниям олова в водах Азовского и Черного морей [10, 11]. Зависимости AC_{Sn} от концентрации аналита в различных формах его нахождения приведены на рис. 6 при ИСП-АЭС определении гидридов олова.

Как видно из приведенных данных, корректное определение олова в форме ООС после выделения их из растворов деионизованной воды техникой генерации гидридов затруднительно: детектируемые концентрации аналитов не превышали 20 % от их добавки (рис. 6). Анализ растворов в деионизован-

ной воде смеси ООС с хлоридом олова (IV) также демонстрирует снижение AC_{Sn} до 50 %, что также не позволяет проводить дифференциацию органических и неорганических форм олова генерацией гидридов.

В работе [11] было показано, что определение суммарного содержания олова в морских водах с применением генерации гидридов без стадии пробоподготовки образцов весьма проблематично из-за термической устойчивости ряда оловоорганических соединений в условиях анализа. Возможное занижение результатов детектирования гидридов олова в вещественной форме ООС с ИСП-спектрометрическим окончанием могут быть также связаны с образованием не достигающих плазмы труднотлетучих соединений олова в процессе пробоподготовки [35, 36].

Особенности ИСП-спектрометрического определения суммарного содержания олова в морских водах с применением СВЧ-минерализации проб и генерацией гидридов. При оценке влияния ООС на определение олова методами ИСП-спектрометрии в водах с генерацией гидридов без стадии пробоподготовки наблюдали снижение AC_{Sn} более чем на 80 % при анализе растворов на деионизованной воде, содержащих как индивидуальные ООС (ТВТ, ТеВТ, ТМТ, МРТ), так и их смеси с хлоридом олова (IV) (рис. 6). Для устранения влияния ООС в морских водах требуется СВЧ-минерализация для их перевода в неорганическую форму олова [11].

Поскольку условия генерации гидридов специфичны, то оценивали ее совместимость с предложенными схемами разложения: анализировали модельные образцы вод различной солёности, содержащие смесь ООС в стехиометрическом соотношении с суммарной концентрацией 1.00 мкг/дм³ в пересчете на олово. Эффективность использованных схем СВЧ-минерализации образцов вод различной солёности приведена в табл. 3. Качество полученных результатов оценивали с помощью *R*-теста. Значения критерия для всех

Таблица 5

Определение суммарного содержания олова в водах различной солёности с ООС генерацией гидридов методами ИСП-спектрометрии после СВЧ-минерализации ($n = 3, P = 0.95$)

Table 5

Determination of the total tin content in waters of different salinity with OTC generation of hydrides by ICP spectrometry after microwave mineralization ($n = 3, P = 0.95$)

Введено, мкг/дм ³	Найденное содержание олова после СВЧ-минерализации ООС и перерастворения минерализата в деионизованную воду, мкг/дм ³					
	ИСП-АЭС			ИСП-МС		
	Деионизованная вода	Модельная вода с солёностью 6 ‰	Модельная вода с солёностью 18 ‰	Деионизованная вода	Модельная вода с солёностью 6 ‰	Модельная вода с солёностью 18 ‰
0.10	0.09 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.07 ± 0.01
0.50	0.47 ± 0.10	0.68 ± 0.15	0.49 ± 0.10	0.47 ± 0.08	0.44 ± 0.10	0.45 ± 0.10
1.00	0.98 ± 0.20	0.94 ± 0.25	0.92 ± 0.20	0.98 ± 0.20	0.93 ± 0.30	0.91 ± 0.20
5.00	4.95 ± 1.00	4.92 ± 1.00	4.89 ± 1.10	4.96 ± 1.00	4.94 ± 1.10	4.86 ± 0.90

Таблица 6

Влияние L-цистеина на стабильность результатов определения олова после СВЧ-минерализации в растворах на основе деионизованной воды ($P = 0.95$, $n = 15$)

Table 6

Effect of L-cysteine on the stability of tin determination results after microwave mineralization in solutions based on deionized water ($P = 0.95$, $n = 15$)

Состав раствора	Введено, мкг/дм ³	Доверительный интервал, мкг/дм ³		Recovery, %		Относительное стандартное отклонение, %	
		ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Деионизованная вода с L-цистеином	0.10	0.09 ± 0.02	0.09 ± 0.02	90	90	9.25	9.63
	0.50	0.48 ± 0.10	0.49 ± 0.10	96	94	9.44	9.35
	1.00	0.99 ± 0.20	0.97 ± 0.20	99	97	9.53	9.47
Деионизованная вода без L-цистеина	0.10	0.08 ± 0.04	0.09 ± 0.04	80	90	21.8	21.3
	0.50	0.46 ± 0.20	0.47 ± 0.20	92	94	21.4	21.4
	1.00	0.94 ± 0.40	0.98 ± 0.40	94	98	21.6	21.4

предложенных схем разложения не превышали 55 % при границах приемлемости $95\% < R < 105\%$, означающие, что определение гидридов олова непосредственно после СВЧ-минерализации образцов затруднительно в отличие от прямого ввода пробы [11]. При этом данные [11] свидетельствуют о полноте разложения всех ООС, особенно с использованием окислительной системы на основе азотной кислоты, которую использовали в дальнейших исследованиях.

С другой стороны, снижение AC_{Sn} связано с высоким содержанием окислителей в минерализате (объемная доля окислителей составляет около 10 %). Данное предположение косвенно подтверждается также литературными данными, где рекомендуется узкий диапазон кислотности системы для достижения эффективной генерации гидридов олова [17]. Это подтвердили экспериментальные данные по влиянию концентрации окислителя на аналитический сигнал олова при оптимизации работы гидридной системы (рис. 2а). Исходя из этого, избыточные содержания азотной кислоты устраняли выпариванием минерализатов до мокрых солей и их перерастворением в деионизованной воде, после чего растворы анализировали методами ИСП-спектromетрии с генерацией гидридов (табл. 5).

Введение в стадию пробоподготовки дополнительной операции перерастворения минерализата позволило устранить влияние избыточного количества азотной кислоты, используемого при СВЧ-минерализации ООС, мешающее восстановлению олова и образованию его гидридов в оптимизированных условиях (табл. 5). Нивелирование влияния матрицы дало возможность определять суммарное содержание олова в образцах вод различной солёности во всем исследуемом диапазоне концентраций аналита ИСП-спектromетрическими методами.

Отдельно отметим, что в анализируемые образцы после всех стадий пробоподготовки целесообразно вносить установленное количество L-цистеина (0.75 г/дм³). Это связано с необходимостью нивели-

рования химических помех со стороны переходных металлов, а также со стабилизацией растворов аналита [17, 25]. Влияние L-цистеина на стабильность растворов олова после СВЧ-минерализации изучали на образцах деионизованной воды, содержащих смесь ООС и хлорида олова (IV) с концентрациями 0.10, 0.50 и 1.00 мкг/дм³ в пересчете на неорганическое олово. Одни образцы непосредственно после пробоподготовки анализировали ИСП-спектromетрическими методами, в другие перед детектированием вносили 0.75 г/дм³ L-цистеина (табл. 6). Стабильность растворов аналита после СВЧ-минерализации оценивали по прецизионности и точности получаемых результатов анализа [37], которые определяли по относительному стандартному отклонению и доверительному интервалу, а также по Test Recovery.

Стабильность получаемых результатов анализа определяли по величине относительного стандартного отклонения, характеризующей разброс экспериментальных данных относительно среднего. Для растворов без L-цистеина этот разброс оказался в два раза выше, чем для растворов с маскирующим агентом. Это отразилось и на величинах доверительных интервалов, которые также возрастали в два раза для образцов, в которых отсутствовал L-цистеин.

Анализ реальных образцов морских вод.

Апробацию оптимизированных условий анализа генерацией гидридов олова методами ИСП-МС и ИСП-АЭС провели на реальных образцах вод Азовского и Черного морей. Проведенные ранее анализы этих вод показали, что олово в исследуемых объектах находится в неорганической форме [11]. Применение методов ИСП-спектromетрии с генерацией гидридов позволяет, как это было установлено выше, определять олово на уровне 0.05 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и 0.03 мкг/дм³ для ИСП-МС, что выше по чувствительности на порядок по сравнению с прямым вводом испытуемого образца. С учетом этого предприняли попытку оценить воз-

Таблица 7

Определение олова в образцах вод Азовского и Черного морей методом добавок ($n = 3, P = 0.95$)

Table 7

Determination of tin in water samples of the Azov and Black Seas by the addition method ($n = 3, P = 0.95$)

Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³							
	Неорганическое олово (без СВЧ-минерализации)				Суммарное содержание олова (после СВЧ-минерализации)			
	Азовское море		Черное море		Азовское море		Черное море	
	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Исходный образец воды	0.16 ± 0.03	0.15 ± 0.03	0.23 ± 0.05	0.24 ± 0.05	0.17 ± 0.03	0.16 ± 0.03	0.25 ± 0.05	0.23 ± 0.05
0.10	0.25 ± 0.05	0.24 ± 0.05	0.32 ± 0.07	0.34 ± 0.07	0.26 ± 0.05	0.25 ± 0.05	0.35 ± 0.07	0.32 ± 0.07
0.20	0.36 ± 0.07	0.35 ± 0.07	0.43 ± 0.09	0.42 ± 0.09	0.36 ± 0.07	0.36 ± 0.07	0.44 ± 0.09	0.41 ± 0.09
0.50	0.64 ± 0.15	0.63 ± 0.15	0.71 ± 0.15	0.74 ± 0.15	0.65 ± 0.15	0.63 ± 0.15	0.73 ± 0.15	0.73 ± 0.15

можно наличие ООС в анализируемых объектах на уровне этих концентраций. Для определения содержания неорганического олова анализировали образцы вод Азовского и Черного морей без стадии СВЧ-минерализации. Параллельно провели СВЧ-минерализацию этих же образцов с целью установления суммарного содержания аналита. В обоих случаях в анализируемые растворы для модификации гидридной системы вносили L-цистеин с концентрацией 0.75 г/дм³. Правильность определения олова оценили методом добавок: вносили 0.10, 0.20 и 0.50 мкг/дм³ олова в различных формах его нахождения.

При определении неорганического олова в анализируемые реальные образцы вод вносили добавки хлорида олова (IV), а для установление суммарного содержания аналита – смесь хлорида олова (IV) и ООС в стехиометрическом соотношении (табл. 7).

Концентрации неорганического и суммарного содержания олова в образцах, полученные обоими спектрометрическими методами (табл. 7), оказались практически равными и составили 0.15 и 0.23 мкг/дм³ для вод Азовского и Черного морей соответственно. Результаты удовлетворительно согласуются с полученными ранее содержаниями суммарного олова в этих же объектах при прямом вводе пробы [11]. Полученные данные еще раз подтверждают сделанный ранее вывод о том, что в водах Азовского и Черного морей олово присутствует в неорганической форме.

Разработанная схема ИСП-спектрометрического определения олова генерацией гидридов позволяет определять суммарное его содержание после предварительной СВЧ-минерализации образцов вод Азовского и Черного морей на уровне 0.05 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и 0.03 мкг/дм³ для ИСП-МС

(табл. 2, рис. 5). Удовлетворительную сходимость результатов анализов при ИСП-МС определении олова наблюдали в диапазоне 0.05-2.00 мкг/дм³ при ИСП-АЭС и 0.03-2.00 мкг/дм³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В оптимизированных условиях анализа вод методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов установили пределы определения олова, составившие вне зависимости от уровня солености 0.05 и 0.03 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно. Показано, что для определения суммарного содержания олова методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов в воде, содержащей оловоорганические соединения, требуется СВЧ-минерализация образцов. Удовлетворительная сходимость результатов анализов при определении суммарного содержания олова в морских водах наблюдается в диапазонах концентраций 0.05-2.00 и 0.03-2.00 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно. Методики применены при анализе вод Азовского и Черного морей, суммарные содержания в них олова составили 0.15 и 0.23 мкг/дм³, соответственно.

Определение суммарного содержания органического олова по предлагаемой схеме анализа с использованием техники генерации гидридов возможно по разности между суммарным содержанием олова и концентрацией неорганического олова. Но для этого необходимо решить задачу не только определения суммарного содержания аналита, но и отдельно установить концентрации неорганического или суммарного содержанием органического олова. В процессе проведения экспериментальных исследований выяснили, что для установления этой разности нужно корректное разделение этих двух форм. Выяснилось, что на уровне ПДК для

оловоорганических соединений количественное их отделение от неорганического олова, находящегося в исследуемых водных экосистемах, представляет весьма сложную аналитическую задачу и требует проведения ряда исследований и уточнений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились в рамках выполнения Госзадания Минобрнауки РФ, проект № FZEN-2020-0022, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

ACKNOWLEDGEMENTS

Current studies were performed within the framework of the government assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project no. FZEN-2020-0022, the experiments were carried out with the use of scientific equipment of the Environmental Analytical Center of Collective Use at the Kuban State University.

ЛИТЕРАТУРА

- Ochiai, E.-I. Toxicity of heavy metals and biological defense: principles and applications in bioinorganic chemistry-VII // *J. Chem. Educ.* 1995. V. 72, № 6. P. 479-484.
- Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. № 552 (ред. от 10.03.2020) «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». 2017. 153 с.
- Trends in the analysis and monitoring of organotins in the aquatic environment / R.F. Cole [et al.] // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2015. V. 8. P. 1-11.
- From mg/kg to pg/kg levels: A story of trace element determination: A review / S. Bakirdere [et al.] // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2011. V. 46, № 1. P. 38-66.
- Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.К. Карандашев [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2015. Т. 81, № 5. С. 5-18.
- Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Аналитика и контроль.* 2001. Т. 4. С. 335-369.
- Evans E.H., Giglio J.J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 8. P. 1-18.
- Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination / N.R. Biata [et al.] // *J. Food Compos. Anal.* 2019. V. 76. P. 14-21.
- Preconcentration of tin in environmental and biological samples by ion exchange using modified Amberlite XAD-2 / A. Feizbakhsh [et al.] // *Toxicol. Environ. Chem.* 2013. V. 95, № 10. P. 1650-1658.
- Абакумова Д.Д., Темердашев З.А., Абакумов П.Г. Возможности и ограничения прямого определения олова методами спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в водах Азовского и Черного морей // *Аналитика и контроль.* 2021. Т. 25, № 2. С. 84-97.
- Темердашев З.А., Абакумов П.Г., Абакумова Д.Д. ИСП-спектрометрическое определение суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей // *Аналитика и контроль.* 2022. Т. 26, № 1. С. 64-74.
- Assessment of acid media effects on the determination of tin by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / S. Farias [et al.] // *Microchem. J.* 2002. V. 73. P. 79-88.
- Pohl, P. Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry // *Trends Anal. Chem.* 2004. V. 23, № 2. P. 87-101.
- Grotti M., Lagomarsino C., Frache R. Multivariate study in chemical vapor generation for simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, tin, selenium, tellurium and mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 1365-1373.
- Kumar A.R., Riyazuddin P. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry // *Trends Anal. Chem.* 2010. V. 29, № 2. P. 166-176.
- Dědina J., Tsalev D. L. Hydride Generation Atomic Spectrometry // Chichester [England]; New York: John Wiley. 1995. 544 p.
- Mechanisms involved in stannane generation by aqueous tetrahydroborate (III) Role of acidity and L-cysteine / E. Pitzalis [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2009. V. 64. P. 309-314.
- ГОСТ Р 56219–2014. Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Стандартиформ, 2015. 32 с.
- Occurrence of Organotin Compounds in the Aquatic Environment of Greece / N.S. Thomaidis [et al.] // *Water, Air, and Soil Pollution.* 2006. V. 181, № 1-4. P. 201-210.
- ГОСТ 31960–2012. Вода. Методы определения токсичности по замедлению роста морских одноклеточных водорослей *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin и *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve. М.: Стандартиформ, 2014. 40 с.
- Specification sheet: iCAP 7400 ICP-OES. For routine analysis requirements and mid-range sample throughput. [Электронный ресурс]: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/PS-43230-ICP-OES-iCAP-7400-PS43230-EN.pdf> (дата обращения: 25.02.2022).
- Pohl P., Sturgeon R.E. Simultaneous determination of hydride- and non-hydride-forming elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Trends Anal. Chem.* 2010. V. 29, № 11. P. 1376-1389.
- Еще раз о пределах обнаружения и определения / Л.П. Экспериандова [и др.] // *Ж. аналит. химии.* 2010. Т. 65, № 3. С. 229-234.
- Tomoko V. Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS: Typical limits of detection // Thermo Fisher Scientific: Technical note 43427. 2017. 6 p.
- Determination of antimony, bismuth and tin in natural waters by flow injection solid phase extraction coupled with online hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry / A.C. Fornieles [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 28, № 3. P. 364-372.
- Matusiewicz H., Ślachciński M. Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasmaoptical emission spectrometry using integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride generator sample introduction system // *Microchem. J.* 2010. V. 95. P. 213-221.

27. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994 г.) // Ж. аналит. химии. 1998. Т. 5, № 9. С. 999-1008.

28. Stauffer M. Calibration and Validation of Analytical Methods - A Sampling of Current Approaches. London: IntechOpen, 2018. 174 p.

29. ГОСТ Р 57165–2016. Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2017. 31 с.

30. Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry / I. Rojas [et al.] // Anal Bioanal Chem. 2003. V. 376. P. 110-117.

31. D'Ulivo, A. Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model // Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc. 2016. V. 119. P. 91-107.

32. Клёнкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар: ФГУП «АзНИИРХ», 2007. 324 с.

33. Xiao Q., Hu B., He M. Speciation of butyltin compounds in environmental and biological samples using headspace single drop microextraction coupled with gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1211, № 1-2. P. 135–141.

34. Morabito R., Massanisso P., Quevauviller P. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples // Trends Anal. Chem. 2000. V. 19, № 2-3. P. 113-119.

35. Ostrakhovitch E.A. Chapter 56. Tin // Handbook on the toxicology of metals: editor by G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg. Academic Press, 4th edition. 2015. P. 1241–1285.

36. Ritsema R., Donard O.F.X. Chapter 21. Organometallic compound determination in the environment by hyphenated techniques // Adv. anal. chem. instrum. 2000. V. 21. P. 1003-1073.

37. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2013. 62 с.

REFERENCES

1. Ochiai E.-I. Toxicity of heavy metals and biological defense: principles and applications in bioinorganic chemistry-VII. *Journal of Chemical Education*, 1995, vol. 72, no. 6, pp. 479-484. doi: 10.1021/ed072p479

2. *Prikaz Ministerstva sel'skogo hozyajstva RF ot 13 dekabrya 2016 g. № 552 (red. ot 10.03.2020) «Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnyh ob'ektov rybohozyajstvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyh koncentracij vrednyh veshchestv v vodah vodnyh ob'ektov rybohozyajstvennogo znacheniya»* [Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 No. 552 (as amended on 03/10/2020) "On approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies"]. 2017. 153 p. (in Russian).

3. Cole R. F., Mills G. A., Parker R., Bolam T., Birchenough A., Kröger S., Fones G.R. Trends in the analysis and monitoring of organotins in the aquatic environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2015, vol. 8, pp. 1-11. doi: 10.1016/j.teac.2015.05.001.

4. Bakirdere S., Aydin F., Bakirdere E. G., Titretir S., Akdeniz İ., Aydin I., Yildirim E., Arslan Y. From mg/kg to pg/kg levels:

A story of trace element determination: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, vol. 46, no. 1, pp. 38-66. doi: 10.1080/05704928.2010.520179.

5. Karandashev V.K., Leikin A.Yu., Khvostikov V.A., Kutseva N.K., Pirogova S.V. [Analysis of water using mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2015, vol. 81, no. 5, pp. 5-18 (in Russian).

6. Pupyshev A.A., Jepova E.N. [Spectral interference of polyatomic methods in the method of mass spectrometry with inductive-structures plasma]. *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2001, vol. 4, pp. 335-369 (in Russian).

7. Evans E.H., Giglio J.J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994, vol. 8, pp. 1-18. doi: 10.1039/JA9930800001.

8. Biata N.R., Mashile G.P., Ramontja J., Mketi N., Nomngongo P. N. Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2019, vol. 76, pp. 14-21. doi: 10.1016/j.jfca.2018.11.004.

9. Feizbakhsh A., Panahi H., Makavipour F., Moniri E., Nezhati M. Preconcentration of tin in environmental and biological samples by ion exchange using modified Amberlite XAD-2. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 2013, vol. 95, no. 10, pp. 1650-1658. doi: 10.1080/02772248.2014.901329.

10. Abakumova D.D., Temerdashev Z.A., Abakumov P.G. [Capabilities and limitations of tin direct determination using the spectrometry methods with inductively coupled plasma in Azov and Black Sea waters]. *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2021, vol. 25, no. 2, pp. 84-97. doi: 10.15826/analitika.2021.25.2.007 (in Russian).

11. Temerdashev Z.A., Abakumov P.G., Abakumova D.D. [ICP-spectrometric determination of the total tin content in the water of the Azov and Black Seas]. *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2022, vol. 26, no. 1, pp. 64-74. doi: 10.15826/analitika.2022.26.1.009 (in Russian).

12. Fariás S., Rodríguez R., Ledesma A., Batistoni D., Smichowski P. Assessment of acid media effects on the determination of tin by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry *Microchemical Journal*, 2002, vol.73, pp. 79-88. doi: 10.1016/S0026-265X(02)00054-1.

13. Pohl P. Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, vol. 23, no. 2, pp. 87-101. doi: 10.1016/S0165-9936(04)00306-1.

14. Grotti M., Lagomarsino C., Frache R. Multivariate study in chemical vapor generation for simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, tin, selenium, tellurium and mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, vol. 20, pp. 1365-1373. doi: 10.1039/B510803A.

15. Kumar A., Riyazuddin P. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, vol. 29, no. 2, pp. 166-176 doi: 10.1016/j.trac.2009.12.002.

16. Dědina J., Tsalev D. L. *Hydride Generation Atomic Spectrometry*. Chichester [England]; New York: John Wiley, 1995, 544 p.

17. Pitzalis E., Mascherpa M. C., Onor M., D'Ulivo A. Mechanisms involved in stannane generation by aqueous tetrahydroborate (III) Role of acidity and L-cysteine. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, vol. 64, pp. 309-314. doi: 10.1016/j.sab.2009.02.011.

18. *GOST R 56219–2014. Voda. Opredelenie soderzhanija 62 jelementov metodom mass-spektrometrii s induktivno-svjazannoj plazmoj* [State Standard 56219–2014. Water. Determination of 62 elements by inductively coupled plasma

- mass spectrometry]. Moscow, Standartinform Publ., 2015, 32 p. (in Russian).
19. Thomaidis N.S., Stasinakis A.S., Gatidou G., Morabito R., Massanisso P., Lekkas T. D. Occurrence of organotin compounds in the aquatic environment of Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, vol. 181, no. 1-4, pp. 201-210. doi:10.1007/s11270-006-9293-9.
20. GOST 31960–2012. *Voda. Metody opredeleniya toksichnosti po zamedleniju rosta morskikh odnokletochnykh vodoro-slej Phaeodactylum tricornutum Bohlin i Sceletonema costatum (Greville) [State Standard 31960–2012. Water. Methods for the determination of toxicity by the growth retardation of marine unicellular algae Phaeodactylum tricornutum Bohlin and Sceletonema costatum (Greville) Cleve]*, Moscow, Standartinform Publ., 2014, 40 p. (in Russian).
21. *Specification sheet: iCAP 7400 ICP-OES. For routine analysis requirements and mid-range sample throughput*. Available at: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/PS-43230-ICP-OES-iCAP-7400-PS43230-EN.pdf> (Accessed 25 February 2022).
22. Pohl P., Sturgeon R.E. Simultaneous determination of hydride- and non-hydride-forming elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, vol. 29, no. 11, pp. 1376-1389. doi: 10.1016/j.trac.2010.07.015.
23. Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. [Once again on the limits of detection and determination]. *Zhurnal analiticheskoy khimii [Journal of analytical chemistry]*, 2010, vol. 65, no. 3, pp. 229-234 (in Russian).
24. Tomoko V. *Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS: Typical limits of detection*. Available at: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-43427-ICP-MS-Detection-Limits-iCAP-RQ-TN43427-EN.pdf> (Accessed 25 February 2022).
25. Fornieles A., Torres A., Alonso E.V., Pavón J. Determination of antimony, bismuth and tin in natural waters by flow injection solid phase extraction coupled with online hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, vol. 28, no. 3, pp. 364-372. doi: 10.1039/C2JA30337J.
26. Matusiewicz H., Ślachciński M. Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasma optical emission spectrometry using integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride generator sample introduction system. *Microchemical Journal*. 2010. vol. 95. pp. 213-221. doi: 10.1016/j.microc.2009.12.004.
27. [Presentation of chemical analysis results (1994 IUPAC recommendations)]. *Zhurnal analiticheskoy khimii [Journal of analytical chemistry]*, 1998, vol. 5, no. 9, pp. 999-1008 (in Russian).
28. *Calibration and Validation of Analytical Methods – A Sampling of Current Approaches*. London. Ed. M. Stauffer, IntechOpen, 2018. 174 p.
29. GOST R 57165–2016. *Voda. Opredeleniye sodержaniya elementov metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy [State Standard 57165–2016. Water. Determination of element content by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry]*, Moscow, Standartinform Publ., 2017, 31 p. (in Russian).
30. Rojas I., Murillo M., Carrión N., Chirinos J. Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, vol. 376. pp. 110-117. doi: 10.1007/s00216-003-1856-7.
31. D'Ulivo, A. Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, vol. 119, pp. 91-107. doi: 10.1016/j.sab.2016.03.003.
32. Klenkin A.A., Korpakova I.G., Pavlenko L.F., Temerdashev Z.A. *Ekosistema Azovskogo morya: antropogennoye zagryazneniye [Ecosystem of the Sea of Azov: anthropogenic pollution]*. Krasnodar: FGUP "AzNIIRKh", 2007, 324 p.
33. Xiao Q., Hu B., He M. Speciation of butyltin compounds in environmental and biological samples using headspace single drop microextraction coupled with gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2008, vol. 1211, no. 1-2, pp. 135–141. doi: 10.1016/j.chroma.2008.09.089.
34. Morabito R., Massanisso P. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000. vol. 19, no. 2-3, pp. 113-119. doi: 10.1016/S0165-9936(99)00196-X.
35. Ostrakhovitch E.A. Chapter 56. Tin. *Handbook on the toxicology of metals*: editor by G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg. Academic Press, 4th edition. 2015, pp. 1241–1285. doi:10.1016/B978-0-444-59453-2.00056-1.
36. Ritsema R., Donard O.F.X. Chapter 21. Organometallic compound determination in the environment by hyphenated techniques. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 2000, vol. 21, pp. 1003-1073. doi:10.1016/S0167-9244(00)80027-X
37. RMG 61-2010. *Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, prezisionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [State system for ensuring uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Assessment methods]*, M.: Standartinform, 2013. 62 p.