

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кубанский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

На правах рукописи



АБАКУМОВА ДАРЬЯ ДМИТРИЕВНА

**ОСОБЕННОСТИ СУММАРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ
(НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ) НАХОЖДЕНИЯ ОЛОВА В ВОДАХ
АЗОВСКОГО И ЧЕРНОГО МОРЕЙ**

1.5.15 - Экология (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Темердашев З.А.

Краснодар
2022

СОДЕРЖАНИЕ

Список используемых сокращений.....	5
Введение.....	6
1 Аналитический обзор.....	10
1.1 Формы нахождения олова в природных водах.....	11
1.2 Источники поступления олова в природные воды.....	11
1.3 Токсичность различных форм олова.....	13
1.4 Методы определения различных химических форм нахождения олова в природных водах.....	15
1.4.1 Методы определения оловоорганических соединений в водах.....	16
1.4.1.1 Применение газовой хроматографии для определения оловоорганических соединений.....	16
1.4.1.2 Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения оловоорганических соединений.....	23
1.4.2 Методы определения неорганических соединений олова.....	24
1.4.2.1 Определение олова с использованием гидридной генерации.....	28
1.4.2.2 Ограничения в применении генерации гидридов олова.....	30
1.4.2.3 Влияние переходных металлов на определение гидридов олова.....	32
1.4.3 Определение суммарного содержания олова в природных водах методами ИСП-спектрометрии.....	34
1.4.4 Способы отдельного определения неорганических и органических форм нахождения олова.....	35
1.5 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования.....	38
2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов.....	39
2.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование.....	39
2.2 Объекты исследования.....	43
2.3 Методы исследования.....	44
2.3.1 ГХ-МС/МС определение монобутилолова и монофенилова.....	44
2.3.2 Определение олова методами ИСП-спектрометрии.....	45

2.3.2.1	Прямое определение олова методами ИСП-спектрометрии.....	46
2.3.2.2	Определение олова методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов.....	46
2.4	Подготовка природных вод для суммарного определения олова методами ИСП-спектрометрии.....	48
2.5	Подготовка сорбентов для твердофазного разделения различных химических форм нахождения олова.....	49
2.6	Приготовление модельных растворов природных вод.....	50
2.7	Приготовление растворов для ГХ-МС/МС определения оловоорганических соединений.....	50
2.8	Приготовление растворов для ИСП-спектрометрического определения олова.....	54
2.9	Приготовление растворов для суммарного определения олова методами ИСП-спектрометрии.....	66
2.10	Хроматомасс-спектрометрическое определение монобутилолова и монофенилолова в морских водах.....	67
2.11	Особенности и ограничения ИСП-спектрометрического определения олова в природных водах.....	73
2.11.1	Прямое определение олова методами ИСП-спектрометрии в природных водах.....	74
2.11.1.1	Матричные помехи при анализе морских вод и способы их устранения.....	81
2.11.2	Особенности ИСП-спектрометрического определения олова с генерацией гидридов в природных водах.....	93
2.11.2.1	Влияние солёности морских вод на определение неорганической формы нахождения олова генерацией гидридов.....	98
2.11.2.2	Влияние переходных металлов на определение олова.....	99
2.12	Особенности определения суммарного содержания олова в природных водах различной солёности.....	106

2.12.1	Определение суммарного содержания олова в природных водах различной солености методами ИСП-спектрометрии при прямом вводе пробы.....	107
2.12.2	Определение суммарного содержания олова в природных водах различной солености методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов.....	112
2.13	Возможности и ограничения отдельного определения форм олова в природных водах различной солености.....	121
2.13.1	Оценка возможности разделения аналитов осаждением из водных сред.....	121
2.13.2	Применение жидкость-жидкостной экстракции для разделения форм олова в водах различной солености.....	125
2.13.3	Применение твердофазного разделения для дифференциации форм олова в природных водах различной солености.....	131
	Заключение.....	141
	Список использованных источников.....	143

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ООС – оловоорганические соединения

ЖЖЭ – жидкость-жидкостная экстракция

ТФЭ – твердофазная экстракция

СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция

ТФМЭ – твердофазная микроэкстракция

ЖФМЭ – жидкофазная микроэкстракция

ГХ – газовая хроматография

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГХ-МС – газовая хроматомасс-спектрометрия

ГХ-МС/МС – газовая хроматография с тандемным масс-спектрометрическим детектированием

ГХ-ПФД – газовая хроматография с пламенно-фотометрическим детектированием

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

AC_{Sn} – аналитический сигнал олова

PO_{Sn} – предел определения олова

ТеВТ – тетрабутилолово

ТВТ – трибутилолово

ДВТ – дибутилолово

МВТ – монобутилолово

ТРТ – трифенилолово

ДРТ – дифенилолово

МРТ – монофенилолово

ТМТ – триметилолово

ДМТ – диметилолово

ММТ – монометилолово

ВВЕДЕНИЕ

Естественное поступление различных химических форм нахождения олова в природные объекты обусловлено содержащими металл минералами, а основными антропогенными поставщиками считаются производства различных органических красок, стекольной продукции, гидроизоляционных покрытий для ткани, бумаги и древесины, пестицидов, противообрастающих агентов и металлургическая отрасль, работающие с добавлением олова [1]. Встречающиеся в водах оловоорганические соединения являются продуктами метилирования неорганического олова и наблюдаются в устьевых или сточных водах, а также биологических тканях за счет протекающих в водной среде биогеохимических циклов [2,3].

Оловоорганические соединения (ООС) также широко используются в качестве противообрастающих биоцидов во всем мире в течение десятилетий, нанося значительный ущерб локализованным прибрежным районам. Известно более 800 оловоорганических соединений, имеющих широкий спектр применения с предполагаемым производством до 80 000 т/год [4]. С момента активного применения оловоорганических соединений в качестве биоцидов в противообрастающих системах, объектах аквакультуры и сельском хозяйстве, начиная с 1960-х г., наблюдаются неблагоприятные последствия для многих морских и пресноводных организмов. Некоторые из ООС фигурируют в списках приоритетных загрязнителей. Международная морская организация с сентября 2008 г. ввела обязательный глобальный запрет на применение противообрастающих красок на основе трибутилолова на всех морских судах [5]. Поскольку ООС могут легко накапливаться в биоте, а также пищевой цепи, морские организмы на высоких трофических уровнях более восприимчивы к ним.

Анализ литературных данных показывает, что требования к чувствительности, точности и экспрессности методик определения аналита возрастают, особенно в связи с расширением использования олова в различных материалах. Сложность определения олова обусловлена низкими содержаниями в водных объектах, что требует использования высокочувствительных методов детектирования. Нормативные документы по ИСП-спектрометрическому

определению олова в различных водах не предусматривают возможность определения аналита менее 1,0 мкг/дм³. При прямом определении олова в морских водах аналитики сталкиваются с необходимостью введения в процедуру анализа методов концентрирования и разделения.

Исследуемые в работе морские воды характеризуются различным уровнем солености. Азовское море относится к солоноватоводным водоемам из-за смешения речных и черноморских вод. Соленость северо-восточной части моря и прибрежных районов находится под существенным влиянием рек Дона и Кубани, а с юга наблюдается значительное влияние черноморских вод. Среднее значение солености воды Азовского моря составляет 10,5 ‰ [6,7]. Черному морю характерна горизонтальная циркуляция воды по всему периметру, среднее значение солености воды поверхностного слоя на глубинах до 200 м составляет примерно 18 ‰, на уровнях ниже двухсотметровой отметки – 22-22,5 ‰ [8,9].

При совместном присутствии в исследуемой водной экосистеме различных химических форм нахождения олова требуется аналитический контроль суммарного содержания, а также форм нахождения аналита. Представляется актуальным разработка способа установления суммарного содержания олова, позволяющая проводить количественную оценку различных химических форм (неорганических и органических) нахождения олова, встречающихся в исследуемых объектах.

Цель данной диссертационной работы – разработка аналитических схем определения суммарного содержания химических форм (неорганических и органических) нахождения олова в водах Азовского и Черного морей, характеризующихся различным уровнем солености.

Для достижения поставленной цели **решали следующие задачи:**

- возможность прямого спектрометрического определения олова в водах р. Кубань, Азовского и Черного морей, характеризующихся разной степенью солености;
- влияние минерализации вод на прямое спектрометрическое определение суммарного содержания олова в морских водах;

- снижение пределов спектрометрического определения суммарного содержания олова в морских водах;
- хроматомасс-спектрометрическое определение оловоорганических соединений в морских водах;
- возможности раздельного определения химических форм нахождения олова, а также его суммарного содержания в исследуемых водных экосистемах.

Научная новизна диссертационного исследования:

Изучены особенности анализа природных вод при определении олова, характеризующихся разной степенью солености. Разработаны аналитические схемы ИСП-спектрометрического определения химических (неорганических и органических) форм и суммарного содержания аналита в Азовском и Черном морях. Предложена методика хроматомасс-спектрометрического определения монобутилолова и монофенилолова в исследуемых водных экосистемах.

Практическая значимость работы

Разработана методика определения суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей с использованием техники генерации гидридов, позволяющая определять вне зависимости от солености морской воды олово в водах на уровне 0,05 и 0,03 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и ИСП-МС. По результатам проведенных исследований оформлена заявка на патентование на «Способ суммарного определения содержания органических соединений олова в природных водах». Установлены условия раздельного определения неорганической и органической форм нахождения олова в характеризующихся различным уровнем солености водах при ИСП-спектрометрическом определении аналита.

Положения, выносимые на защиту:

- методика хроматомасс-спектрометрического определения монобутилолова и монофенилолова в морских водах;
- методика прямого ИСП-АЭС и ИСП-МС-определения олова в исследуемых водных экосистемах;
- аналитическая схема суммарного ИСП-АЭС и ИСП-МС-определения олова в водах Азовского и Черного морей;

- методика ИСП-спектрометрического определения суммарного содержания олова в морских водах с использованием техники генерации гидридов;
- ИСП-спектрометрическое определение химических (неорганических и органических) форм нахождения олова в характеризующихся различным уровнем солености водах.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов, содержащихся в работе, подтверждается использованием современных методов исследования – методов газовой хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием, атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, применением аттестованных стандартных образцов и согласованностью теоретически ожидаемых и экспериментально полученных данных.

Результаты диссертационной работы обсуждены на III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Туапсе, 2019 г.), IV Всероссийской конференции по аналитической хроматографии и капиллярному электрофорезу (Туапсе, 2020 г.), XI Всероссийской научной конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2021 г.), IV Всероссийской конференции по аналитической хроматографии и капиллярному электрофорезу (Краснодар, 2021 г.); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (Санкт-Петербург, 2021 г.), Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2021 г.).

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ и администрации Краснодарского края № 20-43-235001 р_Наставник_Краснодар с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

1 Аналитический обзор

Антропогенная деятельность человека зачастую приводит к загрязнению окружающей среды, и оценка такого воздействия требует актуального нормативно-правового и научно-методического обеспечения экологического мониторинга исследуемой экосистемы [10]. Определяющими состоянием объектов анализируемой экосистемы из физических, химических и биологических показателей являются атмосферный воздух, почвы, воды, донные отложения, представители животного (в том числе гидробионты) и растительного мира [11].

Мерами государственного регулирования в области охраны окружающей среды для водных объектов установлены следующие показатели [12]:

– металлы (Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr);

– соединения азота (нитраты, нитриты, аммоний), серы (сульфаты, сульфиды, сульфиты), фосфаты, хлориды и цианиды;

– нефть и продукты ее переработки, фенолы и поверхностно-активные вещества;

– стойкие органические загрязнители (полихлорированные бифенилы, диоксины, фозалон, дильдрин, гексахлорбензол и т.д.)

– микроорганизмы (возбудители инфекционных заболеваний, колифаги и т.д.);

– радиоактивные изотопы в элементной форме и в виде соединений.

Сложность определения олова в водных объектах обусловлена его низкими содержаниями, что требует использования высокочувствительных методов и/или методик определения.

1.1 Формы нахождения олова в природных водах

Олово в водных объектах находится в неорганической и органической химических формах [13,14]. Наиболее распространенные неорганические соединения олова включают хлорид олова (II), хлорид олова (IV), оксид олова (IV), станнаты калия и натрия, фторид олова (II), дифторборат олова (II) и пирофосфат олова (II) [14-16].

Неорганическое олово в водных объектах присутствует в двухвалентной или четырехвалентной формах [17,18]. Олово (II) в воде легко осаждается в форме сульфида олова (II) и может гидролизироваться в SnOH^+ , Sn(OH)_2 и Sn(OH)_3^- при низких концентрациях, при более высоких концентрациях преобладают полиядерные формы $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$ и Sn(OH)_4^+ . Олово (IV) легко гидролизуеться и может осаждаться в виде гидроксида олова (IV) [19-22].

Оловоорганические соединения, находящиеся в водах, представляют собой соединения четырехвалентного олова ковалентно связанного с одной или несколькими алкильными или арильными группами (метилом, этилом, бутилом, пропилом, фенилом) [1,2]. Эти соединения представлены формулами типа R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 , RSnX_3 , в которых R представляет собой алкильную или арильную группу, а X – анионное соединение, например галогенид, оксид или гидроксид [23-25]. Поскольку связь C-Sn устойчива до 200 °C, ООС следует считать термически стабильными в условиях окружающей среды. Количество связей Sn-C и длина алкильных цепей оказывают сильное влияние на химические и физические свойства оловоорганических соединений [2,17,26].

1.2 Источники поступления олова в природные воды

Неорганические формы олова могут поступать в атмосферу как из природных, так и антропогенных источников. Природные источники включают лесные пожары, вулканические выбросы, олово входит в состав многих почв а

также может переноситься ветром вместе с пылью от выветривания из горных пород [15].

Неорганические соединения олова активно применяют в различных отраслях хозяйственной деятельности. Например, хлорид олова (II) используется, в основном, в качестве восстановителя в органическом и неорганическом синтезе, производстве стекла и пигментов. Фторид олова (II) широко используется в стоматологических целях. Хлорид олова (IV) применяют в органическом синтезе, производстве пластмасс, он является основным сырьем для получения оловоорганических соединений и пленок оксида олова (IV) [1,19,27]. В металлургической отрасли нашли широкое применение сплавы олова, содержащие свинец, сурьму, серебро, цинк или индий [13-15,28].

Оловоорганические соединения представляют собой универсальную группу металлоорганических веществ, используемых в промышленности и сельском хозяйстве в качестве стабилизаторов, катализаторов и гидроизоляционных покрытий в виде моно- и диоловоорганических соединений. Около 70 % от годового производства оловоорганических соединений используется в качестве производных термостабилизаторов в пластмассовой промышленности, катализаторов для пенополиуретанов, силиконов и гидроизоляционных покрытий для ткани, бумаги и древесины [4,18,23-25,29,30].

Благодаря своим биоцидным свойствам ООС активно используют в сельском хозяйстве, например, гидроксид трифенилолова и ацетат трифенилолова используются для борьбы с грибковыми заболеваниями, вызывающими фитофтороз растений. Используемые для этих целей оловоорганические пестициды являются серьезным источником загрязнения почв, воды и воздуха [12,19-21,25-28]. ООС за счет проявления биоцидных свойств нашли широкое применение в судостроительной деятельности в виде противообрастающих покрытий. Вследствие этого, крупные гавани и другие объекты, где строятся, ремонтируются и перекрашиваются суда, загрязнены трибутилоловом – основным компонентом судовых красок [4,18,23-25,29,30,32].

Оловоорганические соединения могут попадать в пищевую цепь путем накопления в морской биоте, предназначенной для потребления человеком – морские водоросли, устрицы, мидии, моллюски и рыбы (рисунок 1) [2,18].

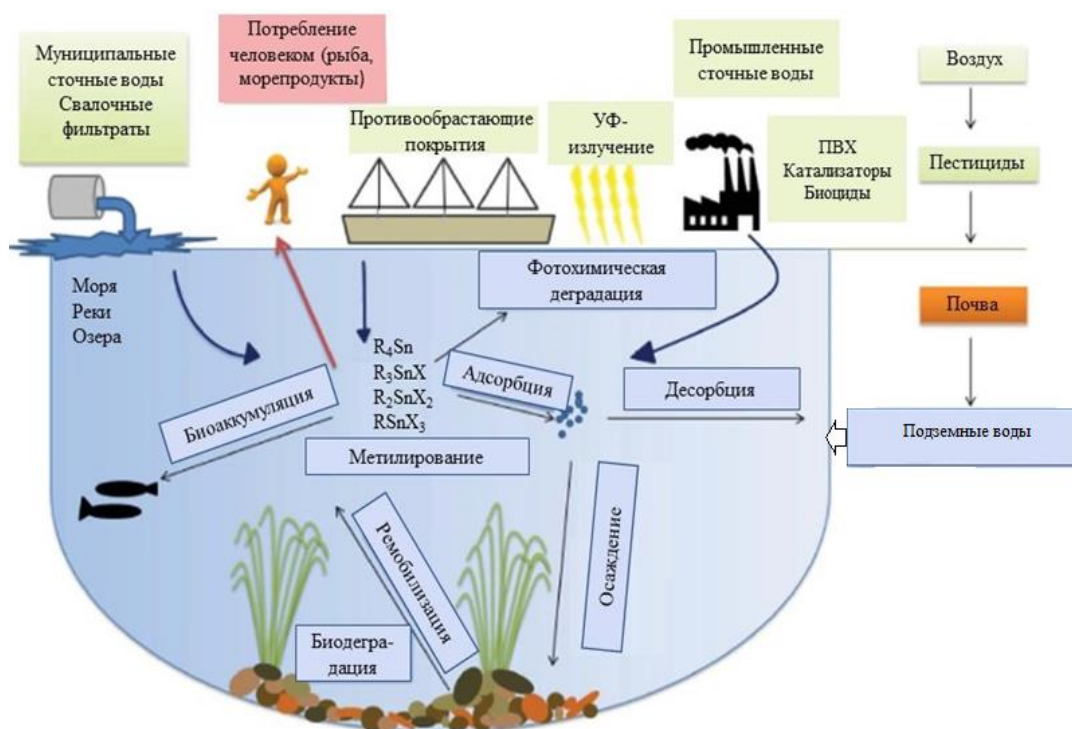


Рисунок 1 – Основные пути поступления ООС в водные экосистемы

1.3 Токсичность различных форм олова

Неорганические соединения олова менее токсичны по сравнению с оловоорганическими соединениями. Их относят к веществам IV класса опасности, проявление ими токсического действия возможно при относительно больших их концентрациях [33]. В результате химических и биохимических превращений в окружающей среде неорганические соединения олова могут переходить в более токсичные оловоорганические соединения, что будет приводить к неблагоприятным последствиям для многих морских и пресноводных организмов [15,34]. С учетом степени воздействия неорганических и органических форм

нахождения олова приказом Министерства сельского хозяйства РФ установлены их значения ПДК (таблица 1) [33].

Таблица 1 – ПДК различных форм олова в водах объектов рыбохозяйственного назначения [33]

Вещество	ПДК, мкг/дм ³		Класс опасности
	По веществу	В пересчете на олово	
Олово (Sn)	112	112	4
Дибутилоловохлорид	1,0	0,4	3
Тетрабутилоловохлорид	0,10	0,04	1
Триамилоловохлорид	0,10	0,03	2
Трибутилоловохлорид	0,010	0,004	2
Тригексилоловохлорид	1,0	0,4	3
Триметилоловохлорид	10	6,0	3
Трипропилоловохлорид	1,0	0,4	3
Трифенилоловохлорид	0,010	0,003	1
Триэтилоловохлорид	10	5,0	3

Данные таблицы 1 указывают на достаточно высокое значение ПДК неорганической формы олова в воде. Оловоорганические соединения, обладая хорошими липофильными свойствами, могут проникать в организм через клеточные мембраны. Эти соединения также гидрофильны, что облегчает их усвоение гидратированными клетками, что приводит к накоплению в организмах [18,35-40].

Максимальная токсичность ООС наблюдается при воздействии на организмы трехзамещенных соединений олова, например, трибутилолово и трифенилолово [23,35]. Природа группы X в производных RSnX практически не влияет на биологическую активность, если X не является токсичным компонентом [23,32].

Загрязнение водных экосистем трибутилоловом и трифенилоловом (при концентрациях до 1 нг/дм³) может вызывать различные симптомы у пораженных организмов [17,19], такие, как утолщение раковины и разрушение спата устриц

[41], развитие мужских половых признаков у самок брюхоногих моллюсков [39], дисфункцию иммунной системы рыб [42].

Ряд ООС фигурирует в списках приоритетных загрязнителей Европейского союза [43]. Во многих странах предусмотрены меры по контролю за содержанием ООС в природных водах (таблица 2) [4]. Международная морская организация [5] с сентября 2008 г. ввела обязательный запрет на применение противообрастающих красок на основе трибутилолова на всех морских судах.

Таблица 2 – Международная документация, регламентирующая содержание трибутилолова

Регламентирующий документ	Объект	Концентрация, нг/дм ³	Источник
Водная рамочная директива ЕС	Пресная и морская воды	1,5	[43]
Конвенция ОСПАР	Морская вода	0,1	[44]
Рекомендации Агентства по охране окружающей среды США	Пресная и морская воды	7,2 7,4	[45]
Рекомендации водной ассоциация Австралии	Пресная и морская воды	менее 26 менее 10	[46]
Рекомендации к качеству воды Канады	Пресная и морская воды	10 8	[47]
Рекомендации международной морской организации	Морская вода	Запрет применения	[5]

1.4 Методы определения различных химических форм нахождения олова в природных водах

Для установления содержания соединений олова в объектах окружающей среды применяют различные аналитические подходы, включающие несколько этапов: отбор проб и их хранение, предварительное концентрирование аналитов и детектирование с использованием высокочувствительных аналитических методов.

Немаловажным этапом определения соединений олова в водах является отбор проб и их хранение [2,48-51], поскольку в образцах могут протекать физическо-химические изменения вследствие интенсивных процессов сорбции и десорбции, которые могут повлиять на видообразование и концентрацию

соединений олова [51-53]. Авторы [53] отмечают, что ТВТ остается стабильным в течение четырех месяцев в отфильтрованных и подкисленных пробах морской воды до рН 2, хранящихся в темноте при 4 и 20 °С. ДВТ и МВТ стабильны только при 4 °С. Хранение образцов при более низких температурах (-20 °С) в темноте обеспечивает длительную стабильность оловоорганических соединений [54].

1.4.1 Методы определения оловоорганических соединений в водах

1.4.1.1 Применение газовой хроматографии для определения оловоорганических соединений

Газовая хроматография (ГХ) является часто используемым методом разделения ООС с учетом физико-химических свойств аналитов, благодаря высокому разрешению метода, различным способам детектирования и наличию библиотек масс-спектров, облегчающим процесс их идентификации [55]. Однако проведение анализа с использованием газохроматографического разделения требует достаточно сложной пробоподготовки, включающей стадии дериватизации и экстракции аналитов.

В объектах окружающей среды оловоорганические соединения связаны с различными противоионами (карбонатами, хлоридами, сульфатами, сульфидами, гидроксидами и биополимерами) и могут по-разному взаимодействовать с матрицей. Существует несколько методов экстракции и концентрирования оловоорганических соединений в различных матрицах [12, 54-61]. Наиболее распространенными методами являются жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) [64,65], экстракция с использованием аппарата Сокслета [48], твердофазная (ТФЭ) [56] и сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) [66], твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) [67], сорбционная экстракция на мешалке [59,68] и жидкофазная микроэкстракция (ЖФМЭ) [69].

Для извлечения ООС ЖЖЭ необходимым этапом является выбор подходящего растворителя, основанный на его способности извлекать различные

оловоорганические соединения из матрицы, а также минимизации помех на этапах разделения и определения. Наиболее часто используют комбинации органического растворителя низкой и средней полярности с кислотами (уксусная или соляной кислотами), но повышенное содержание кислот может приводить к деградации ООС, особенно в случае соединений фенилолова [2,4,62].

Для экстракции низкополярных оловоорганических соединений (ТеВТ, ТВТ) используют бензол, гексан, толуол, пентан и дихлорметан [2,70]. Более полярные соединения (МВТ, ДВТ) можно экстрагировать растворителями средней полярности с подходящими комплексообразователями и кислотами [2]. В качестве комплексообразователей используют трополон и карбаматы (диэтилдитиокарбамат, пирролидиндитиокарбамат аммония и диэтилдитиокарбамат натрия) [2,4,71-73]. Трополон широко используют в различных неполярных растворителях (дихлорметан, бензол, диэтиловый эфир, толуол и гексан) вследствие его стабильности в них. Однако применение трополона при экстракции оловоорганических соединений повышает растворимость соэкстрагируемых соединений, что приводит к необходимости очистки экстракта перед хроматографическим разделением. Карбаматы используют реже, поскольку требуют предварительной подготовки перед использованием [2,55].

Твердофазная экстракция достаточно удобна, имеет высокую чувствительность, селективность и простоту использования. Для ТФЭ оловоорганических соединений используют картриджи с различными твердыми фазами, такими, как Carborack, C18 (октадецил), C8 (октил) и C2 (этил) [2,4,48,73,74]. В то же время ТФЭ также имеет ряд недостатков, связанных с использованием токсичных растворителей при десорбции аналита с картриджа.

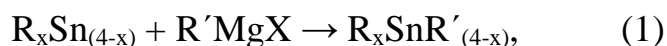
Использование СФЭ при экстракции ди- и трибутилолова из водных матриц сокращает время анализа и объем растворителя на 50 и 90 %, соответственно, по сравнению с традиционными методами ЖЖЭ с использованием комплексообразователей [66], но широкого применения в аналитической практике определения ООС данный способ экстракции не нашел.

Основным достоинством ТФМЭ и ЖФМЭ является проведение отбора проб, экстракции, концентрирования и введения пробы в одну стадию, что значительно

упрощает процедуру пробоподготовки. Авторы [53] продемонстрировали количественное определение бутилолова на уровне 0,006 нг/дм³ в пересчете на Sn и фенилолова на уровне 0,2 нг/дм³ после использования ТФМЭ. В работе [75] предложен прямой способ ЖФМЭ для определения трибутилолова и трифенилолова с фторфенильной и этильной дериватизацией.

Из-за высокой полярности и термолабильности ООС для их определения методом ГХ необходима предварительная дериватизация, которую обычно проводят тетрагидроборатом натрия (NaBH₄), тетраэтилборатом натрия (NaB(C₂H₅)₄) и реактивом Гриньяра [76].

Дериватизацию с реактивом Гриньяра [18,76-81] необходимо проводить в апротонных растворителях, таких, как бензол, толуол, диэтиловый эфир или гексан, при использовании протонных растворителей – дихлорметана или хлороформа, их следует выпаривать и заменять апротонным растворителем перед дериватизацией, поскольку они взаимодействуют с реактивом Гриньяра. Для перевода ионных оловоорганических соединений в пробах окружающей среды в летучие производные тетразамещенных ООС используют метил, этил, пропил, бутил, пентил и гексил – хлориды/бромиды магния [82-87]. Выбор алкилирующего реагента зависит от определяемых аналитов, наиболее часто применяют этилирование и пентилирование, поскольку они позволяют определять основные виды ООС в объектах окружающей среды (1) [2,18,88]:



где $x = 1, 2, 3$; $R'MgX$ – реактив Гриньяра; R – алкильная или арильная группа ООС

Дериватизацией с реактивом Гриньяра можно определять различные виды оловоорганических соединений, например метилолово, фенилолово, бутилолово и пропилолово [18,76-81]. Главным недостатком дериватизации с реактивом Гриньяра являются необходимость ее проведения в безводной среде органического растворителя [2,4,76]. Кроме того, процесс получения дериватов ООС длителен, что также осложняет анализ.

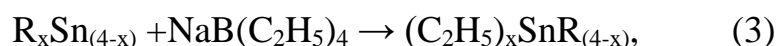
Другим способом дериватизации является образование летучих оловоорганических гидридов [18,76,81] при взаимодействии ООС с водным раствором боргидрида натрия по реакции (2) [2,18,88]:



где $x = 1, 2, 3$; R– алкильная или арильная группа ООС

Способ обладает высокой эффективностью, но имеет ряд недостатков, к которым относят ограниченное количество взаимодействующих с $NaBH_4$ соединений, а также наличие в системе мешающих компонентов – металлов и органических соединений, которые разрушают образовавшиеся гидриды либо взаимодействуют с боргидридным реагентом [89-91].

В последнее время в качестве дериватирующего агента используют тетраэтилборат натрия [18,76,91,92]. Реакция этилирования ООС является нуклеофильной и зависит от степени замещенности олова (IV) в этих соединениях [2,18,76]:



где $x = 1, 2, 3$; R– алкильная или арильная группа ООС

Концентрация $NaB(C_2H_5)_4$ не влияет на дериватизацию диоловоорганических соединений, а для монооловоорганических соединений полнота дериватизации достигается только при высоких концентрациях $NaB(C_2H_5)_4$ [35,64,73,93]. Кроме того, на полноту дериватизации ООС влияют время ее протекания и pH водной системы [35,64,93]. Основные способы экстракции и дериватизации ООС для ГХ определения в водных объектах приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные способы экстракции и дериватизации ООС из водных объектов при газохроматографическом определении

Способ экстракции	Метод определения	Объект	Условия дериватизации	Аналит	Предел обнаружения, нг/дм ³	Источник
ЖФМЭ	ГХ-МС	Природная вода	pH 4,5; дериватизация с 2% NaB(C ₂ H ₅) ₄ в течение 5 мин, диспергент – метанол	TBT DBT MBT	1,7 1,0 1,0	[94]
	ГХ-ИСП-МС	Морская вода	pH 5; дериватизация с NaB(C ₂ H ₅) ₄ (а) и NaBH ₄ (б). Экстракция аналитов n-деканом	TBT DBT MPT	0,8 (а) 0,2(б) 1,8(а) 60(б) 1,4(а) 480(б)	[64]
	ГХ-МС/МС	Морская вода	pH 3; дериватизация с тетракис(4-фторфенил)боратом (а) и NaB(C ₂ H ₅) ₄ (б)	TBT TPT	0,36 (а) 6,3(б) 2,9 (а) 0,85(б)	[75]
ТФМЭ	ГХ-МС/МС	Природная и морская воды	pH 5,3; дериватизация с 2% NaB(C ₂ H ₅) ₄	TBT DBT MBT	9,0 33 4,0	[57]
		Природная вода	pH 5; дериватизация с 1% NaBPr ₄	TBT DBT MBT	0,45 0,44 0,29	[58]
	ГХ-МС	Природная вода	pH 4; дериватизация с 4% NaB(C ₂ H ₅) ₄	TBT DBT MBT TPT DPT MPT	4,1 2,4 1,4 6,7 5,0 3,6	[93]

Продолжение таблицы 3

		Морская вода	pH 5; дериватизация с 2% NaB(C ₂ H ₅) ₄	TeBT TBT DBT MBT TPT MPT	1,2 0,5 0,4 0,6 4,6 1,5	[95]
ТФЭ	ГХ-МС	Природная вода	Дериватизация с 4% NaBH ₄ , элюент этилацетат	–	–	[52]
	ГХ-ПФД	Морская вода	pH 4,8; дериватизация с 1% NaB(C ₂ H ₅) ₄ , элюент – гексан	TBT DBT MBT TPT DPT MPT TMT DMT MMT	0,22 0,35 1,27 0,37 0,56 4,91 0,61 0,45 1,16	[71]
ЖЖЭ	ГХ-ИСП-МС	Морская вода	pH 5; дериватизация с 5% NaB(C ₂ H ₅) ₄ и экстракция аналитов н-гексаном	TBT DBT MBT TPT DPT MPT	–	[96]
	ГХ-МС/МС	Природная и морская воды	pH 5,4; дериватизация с 0,3% NaB(C ₂ H ₅) ₄ и экстракция аналитов гексаном	TBT	0,013	[97]

Продолжение таблицы 3

		Природная и морская воды	Экстракция аналитов толуолом, дериватизация с реактивом Гриньяра в присутствии $C_5H_{10}NS_2Na$ и $NaCl$	ТВТ ДВТ МВТ ТРТ ДРТ МРТ	0,35 0,29 0,29 0,21 0,20 0,35	[98]
	ГХ-МИП-АЭС	Природная вода	pH 5; дериватизация с 2% $NaB(C_2H_5)_4$, экстракция аналитов гексаном	ТВТ ДВТ МВТ ТРТ ДРТ МРТ	0,1	[99]
	ГХ-МС	Морская вода	Дериватизация с 6% $NaNH_4$, экстракция аналитов дихлорметаном	TeBT ТВТ ДВТ МВТ	–	[100]
		Природная вода	pH 4,2; дериватизация с 1% $NaB(C_2H_5)_4$, экстракция аналитов гексаном	ТВТ ДВТ ТРТ ДРТ	0,7 0,2 0,4 0,9	[101]
ДЖЖМЭ	ГХ-ПФД	Природная и морская воды	pH 5; дериватизация с 1% $NaB(C_2H_5)_4$, диспергент – тетрачлорметан в этаноле	ТВТ ДВТ МВТ ТРТ ДРТ МРТ	0,2 0,3 0,5 0,7 0,5 1,0	[61]

1.4.1.2 Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения оловоорганических соединений

Разделение оловоорганических соединений высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) не требует дериватизации, что позволяет уменьшить время анализа и устранить потенциальный источник перекрестного загрязнения [102]. Несмотря на возможность определения ООС без предварительной дериватизации, применение ВЭЖХ по сравнению с ГХ ограничено, в основном, из-за более низкого разрешения и сложности детектирования [4,103].

Для лучшего разделения ООС варьируют стационарную и подвижную фазы. Режимы разделения оловоорганических соединений с использованием ВЭЖХ включают ионообменную и обращенно-фазовую хроматографии [102,104].

Широкое распространение получила ионообменная хроматография, в которой разделение анализов осуществляется за счет различной силы удерживания ООС на неподвижной фазе, а также степени их растворимости в подвижной. Материал носителя представляет собой либо стирол-дивинилбензольную смолу, либо диоксид кремния. При использовании колонок на основе диоксида кремния подвижная фаза состоит из метанола и соли аммония [2,102,103,105-109]. Концентрация солей в подвижной фазе – ключевой параметр элюирования в ионообменной хроматографии, который необходимо тщательно контролировать, чтобы исключить образования твердых частиц на интерфейсе прибора [103].

Описаны подходы по определению трибутилолова [110], бутилолова [111] и трифенилолова [112] с использованием ионообменной хроматографии. Однако совместное определение различных видов ООС затруднительно из-за удерживания монозамещенных ООС, для устранения этого недостатка необходимо использовать комплексообразующие агенты и градиентное элюирование [4]. Авторы [111] осуществляли разделение моно-, ди- и трибутилолова с помощью ионообменной хроматографии с использованием смеси 30 % метанола, 5 % уксусной кислотой и 0,05 М цитрата аммония в качестве раствора элюента. Низкое содержание метанола позволило установить содержание ООС с помощью ИСП-МС на уровне 20 нг/дм³.

Использование обращенно-фазовой хроматографии позволяет совместно определять различные виды ООС. Стационарная фаза обычно состоит из алкильной части, которая химически связана с материалом носителя из полимерного или октадецилового диоксида кремния. В качестве подвижной фазы использовали метанол, содержащий трополон или триэтиламин или смесь растворителей: ацетонитрил - уксусная кислота - вода [2,4,103,109,112–114].

Авторы [115] описали метод селективного определения трибутилолова и трифенилолова в водах с использованием ВЭЖХ-ИСП-МС. В качестве подвижной фазой использовали 82 % (об./об.) метанол, 2,5 % (об./об.) уксусную кислоту, 0,3 % (об./об.) тетраэтиламин и 10 мг/дм³ щавелевой кислоты. После концентрирования на колонке Sep-Pak C18 был установлен предел обнаружения, составивший 2 нг/дм³.

1.4.2 Методы определения неорганических соединений олова

Одним из основоположников развития аналитической химии олова в России является Спиваковский В.Б., который представил анализ сведений о свойствах олова, его соединениях, аналитических реакциях, различных физических, химических и физико-химических методах его определения [14]. С 1980-х годов началось активное развитие вопроса определения олова в объектах окружающей среды, для установления содержания которого активно применялись методы вольтамперометрии [116-122] и спектроскопии в видимой области [123-126].

Например, авторы [118] определяли олово (IV) на уровне 40-90 мкг/дм³ в пробах дренажных вод адсорбционной вольтамперометрией после перевода аналита в комплекс с хлораниловой кислотой, адсорбирующийся на поверхности ртутного капаящего электрода. В [127] описан метод определения олова методом дифференциальной импульсной полярографии. За счет добавления трополона к электролиту авторы [127] повысили чувствительность определения без проведения предварительного электролиза. Кроме того, для разложения ООС авторы

использовали предварительный УФ-фотолиз водных образцов, в итоге валовое содержание олова в пробах воды составило 12 мкг/дм³.

Авторы [126] определили олово в образцах природных вод методом спектроскопии в видимой области на уровне 0,16 мкг/дм³. Такая чувствительность была достигнута при помощи концентрирования комплекса Sn (IV) в поверхностно-активных средах, основанного на экстракции «в точке помутнения».

Несмотря на достаточно высокую чувствительность и селективность методов вольтамперометрии и спектроскопии в видимой области, из-за относительной сложности анализа, а также возможности определения лишь конкретной формы неорганического олова [118,126], их применение не получило дальнейшего развития.

В настоящее время наиболее распространенными методами для установления содержания следовых концентраций тяжелых металлов, в том числе и олова, выступают спектральные методы – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Эти методы легли в основу аттестованных методик по определению олова и других металлов в различных типах вод [50,51,128–130] (таблица 4). Однако эти методики не позволяют определить аналит менее чем 1,0 мкг/дм³.

Требования к чувствительности, точности, экспрессности и другим характеристикам методик определения олова возрастают, особенно в связи с активным применением олова в различных областях хозяйственной деятельности человека. Авторы [131] разработали экспрессный метод разделения, предварительного концентрирования и определения Sb, Bi, Sn и Hg в образцах морской и речной воды путем твердофазной экстракции в сочетании с электротермической ААС с химической генерацией. Концентрирование основано на хелатном/катионном удерживании аналитов на мини-колонке, заполненной мезопористым диоксидом кремния, в результате чего становится возможно последовательное детектирование летучих форм аналитов. В подобранных оптимальных условиях полученный предел обнаружения олова составил 0,18 мкг/дм³.

Таблица 4 – Пределы определения олова в различных типах вод аттестованными методиками

Нормативный документ	Объект	Предел определения, мкг/дм ³
ГОСТ Р 57165-2016 Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [50]	Питьевая, дистиллированная, природная (поверхностная, в том числе морская, и подземная) и сточная (в том числе очищенная) воды, а также лед и атмосферные осадки	5,0
ГОСТ Р 56219-2014 Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [51]	Питьевая, природная (поверхностная и подземная) и сточная (в том числе очищенная) воды, атмосферные осадки и морская вода	1,0
ГОСТ 31870-2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии [128]	Питьевая, природная (поверхностная и подземная) воды и источники водоснабжения	5,0
ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [130]	Питьевая, природная, сточная воды и атмосферные осадки	5,0

Определение олова методом пламенной ААС представляет сложную задачу вследствие низкой его чувствительности и наличием различных помех [131-133]. Авторы [133] разработали процедуру концентрирования олова экстракцией «до точки помутнения» в природной воде с помощью кальконкарбоновой кислотой в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества. Предел обнаружения олова составил 2,86 мкг/дм³.

Методы ИСП-АЭС и ИСП-МС более предпочтительны при определении олова в образцах водных объектов, поскольку отличаются экспрессностью, широким диапазоном линейности, относительной простотой выполнения анализа, а также могут быть использованы при прямом определении аналита. Пределы

обнаружения олова в деионизованной воде могут достигать $1,57 \text{ мкг/дм}^3$ методом ИСП-АЭС на спектрометре iCAP 7400 Duo [134] и $0,0074 \text{ мкг/дм}^3$ методом ИСП-МС на масс-спектрометре iCAP RQ [135]. Тем не менее этим методам присущи и некоторые ограничения при анализе природных вод.

Карандашев В.К. с соавторами в обзорной статье [136] рассмотрели основные проблемы анализа природных и питьевых вод методом ИСП-МС, связанные с пробоотбором, учетом матричного эффекта, спектральных помех и даны рекомендации по их устранению. Обоснована целесообразность сочетания методов ИСП-АЭС и ИСП-МС при анализе вод с высокой минерализацией для расширения перечня определяемых элементов и повышения надежности анализа. В частности, предварительное проведение ИСП-АЭС измерений дает информацию о необходимости разбавления образцов природных вод перед ИСП-МС определением, кроме того, по найденным количествам микроэлементов можно провести межметодный контроль.

Прямой анализ морской воды с помощью ИСП-МС затруднен из-за высокого содержания солей в образце, что приводит как к спектральным (например, полиатомные интерференции) и несектральным помехам (например, подавление сигнала вследствие высокого солевого фона) [136–138]. В обзорной статье Пупышева А.А. [139] отмечены спектральные наложения полиатомных ионов при определении олова, корректировку влияния которых необходимо проводить при помощи элементных уравнений. Однако вклад этих помех при анализе морских вод возможен при условии достаточного содержания элементов, необходимых для образования полиатомов. Кроме того, существуют и изобарные помехи на изотопы олова, например, ^{112}Cd , ^{114}Cd , ^{115}In , ^{116}Cd , ^{120}Te , ^{122}Te , ^{124}Te , влияние которых меньше, однако и в этом случае также может быть необходима коррекция полученных результатов [140,141].

Исходя из этого, для снижения влияния матрицы в водах с высоким уровнем минерализации исследователи вынуждены применять стадии предварительной экстракции и концентрирования аналита. Например, авторы [137] проводили предварительное концентрирование твердофазной экстракцией с

хелатообразующей смолой и соосаждение гидроксидом железа, и определяли олово в морской воде на уровне 11 нг/дм³ методом ИСП-МС.

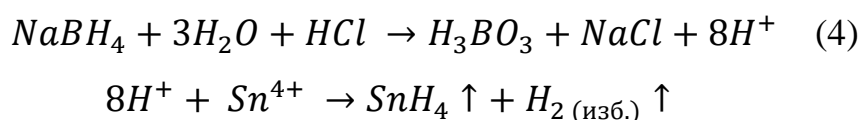
Метод ИСП-АЭС в меньшей степени подвержен помехам со стороны матрицы [136]. Например, в [142] сравниваются результаты прямого определения Sb, Sn и Tl в образцах воды с результатами после экстракции. Процедура предконцентрирования заключалась в экстракции «до точки помутнения» с использованием Triton X 114, (2-пиридилазо)-2-нафтола или сульфонола, полученный предел обнаружения олова составил 0,007 мкг/дм³. Файзбахш А. с соавторами [143] предложили использовать модифицированный сорбент Amberlite XAD-2 для концентрирования Sn (II) из морской воды и биологических образцов. Полученный предел определения олова составил 28 мкг/дм³.

Помимо матричных спектральных помех определение следовых концентраций олова в высокоминерализованных водах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС затруднено вследствие снижения эффективности ионизации, а также засорения распылителя и инжектора горелки. Чувствительность определения олова этими методами зависит от дисперсности частиц аэрозоля пробы, а также от их количества, подаваемого в плазменную горелку [144]. Однако растворы с высоким содержанием солей могут вызвать отложение твердых частиц в распылителе, приводящее к дрейфу результатов анализа [145]. Применение увлажнителя аргона позволяет минимизировать засорение системы ввода проб спектрометров при анализе растворов с содержанием солей до 250 г/л, а также обеспечить бесперебойность работы прибора и стабильность результатов анализа [146].

1.4.2.1 Определение олова с использованием гидридной генерации

Гидридная генерация – широко используемый метод введения газовой фазы образца в атомной спектрометрии для определения As, Sb, Bi, Ge, Pb, Se, Te и Sn, ионы которых могут легко превращены в стабильные ковалентные гидриды – AsH₃, SbH₃, BiH₃, GeH₄, PbH₄, H₂Se, H₂Te и SnH₄ [147].

Существующие техники получения гидридов металлов связаны с использованием различных типов дериватизации, таких, как химическая генерация [148], электрохимическая генерация [149], фотохимическая генерация [150] и сонохимическая генерация [151]. Наибольшее распространение получила химическая генерация гидридов, в которой летучие гидриды анализируемых компонентов образуются при их взаимодействии с раствором окислителя (кислота или окисляющая смесь), и щелочным раствором NaBH_4 , стабилизированного NaOH , в качестве восстановителя. Взаимодействие компонентов происходит крайне быстро, что обеспечивает высокую эффективность данной техники. Для олова при использовании в качестве окислителя раствора HCl реакция протекает в соответствии со следующими уравнениями [19,89,148] (4):



Образующиеся в реакционной ячейке летучие вещества-аналиты и побочные продукты реакции (H_2 , H_2O и CO_2), транспортируемые потоком аргона, отделяются от жидкой фазы пробы газожидкостным сепаратором, после чего газовая фаза поступает непосредственно в плазменную горелку [152-154] (рисунок 2).

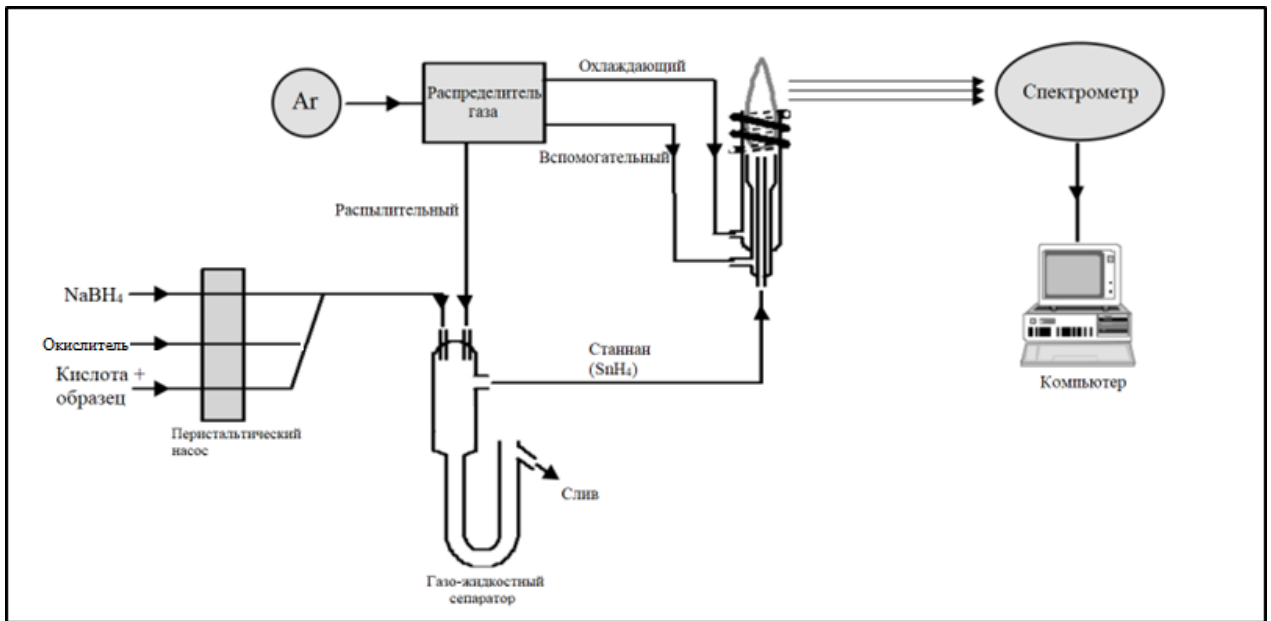


Рисунок 2 – Схема химической генерации гидридов в сочетании с ИСП-спектрометрией [154]

Преимущество генерации гидридов заключается в практически 100% эффективности введения образца в плазму в сравнении с 1-3% для традиционного пневматического распыления [155]. Кроме того, проблемы, возникающие из-за матричных влияний, могут быть минимизированы или полностью устранены, благодаря чему повышается чувствительность определения [156].

1.4.2.2 Ограничения в применении генерации гидридов олова

Несмотря на очевидные преимущества генерации гидридов, ей присущи и недостатки, ограничивающие ее использование. Серьезное ограничение – различная эффективность генерации гидридообразующих элементов. Так, химическая генерация гидридов Te, Ge, Sn, In и Tl редко используется в практике из-за необходимости подбора условий проведения анализа и учета многих факторов, способных оказать влияние на правильность получаемых результатов [155]. В частности, необходим предварительный выбор подходящего окислителя, установление концентраций окислителя и восстановителя, а также инструментальная оптимизация прибора [19,148,154,157,158].

Результаты [19,156-159] показали, что наиболее предпочтительными окислителями для генерации гидридов являются HNO_3 и HCl в диапазоне их концентраций от 0,05 М до 1,0 М. Но авторы работы [154] при определении гидридов олова не рекомендуют использовать в качестве окислителя раствор HNO_3 , поскольку из-за активного взаимодействия с NaBH_4 образуется кислая среда, уменьшающая процесс восстановления олова до Sn^{4+} .

Авторы [148,154,160,161] провели исследование по возможности использования различных кислот при получении гидридов олова (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH и $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$). При использовании органических кислот авторам удалось достичь такого же и более высокого уровня аналитического сигнала, достигаемого с использованием HCl и HNO_3 . В результате предел обнаружения олова в деионизованной воде составил 0,1 мкг/дм³.

Матусевич Х. и соавторы [158] предложили альтернативный способ генерации гидридов при помощи ультразвукового распылителя в сочетании с микроволново-индуцированной плазменно-оптической эмиссионной спектрометрией. В оптимизированных условиях многоэлементного анализа (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn и парообразная форма Hg) авторам удалось достичь предела обнаружения олова на уровне 2,4 мкг/дм³. Кроме того, авторами [161] приводится возможность определения гидридов олова в природных водах после проведения предварительного концентрирования аналита с использованием твердофазной экстракции, при этом минимальные определяемые концентрации олова составили 0,14 мкг/дм³.

Схемы определения олова, основанные на генерации гидридов, обеспечивают высокую чувствительность, однако химическая стабильность образца может измениться во время его доставки от места отбора пробы в лабораторию [19]. Исходя из этого, авторы работы [19] предложили метод определения гидридов олова непосредственно в месте отбора пробы с использованием лазерно-индуцированной пробойной спектроскопии с дальнейшим детектированием методом ИСП-МС. Чувствительность предложенной схемы составила 0,3 мг/дм³.

1.4.2.3 Влияние переходных металлов на определение гидридов олова

Интерференции, вызванные присутствием в анализируемых пробах переходных металлов (Ni, Co, Cu, Fe и др.), являются одним из основных недостатков химической генерации гидридов [89,157,162]. Помехи со стороны металлов связаны с их конкурирующим взаимодействием с NaBH_4 , а также каталитическим разложением гидридов аналита [163]. Ввод дополнительных маскирующих реагентов в сочетании с различными условиями реакции (рН, концентрация NaBH_4 , конструкция устройства гидридного генератора) представляют собой основной способ устранения этих помех [161]. Для снижения помех от переходных металлов используют различные реагенты [163,164]. Наиболее распространены KI [164,165], ЭДТА [164–166], L-цистеин [161,164-169], $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ [158,164-166,170-172], несколько реже L-гистидин [173], 1,10-фенантролин [174,175], α -гидроксикислоты [176] и трисаминометан [177] (таблица 5). Эффективность получения гидридов также зависит от степени окисления элемента, по этой причине вносимые реагенты, помимо устранения влияния интерференций, способны восстанавливать аналит, повышая его реакционную способность [158,161].

Для определения гидридов олова наиболее подходящим комплексообразующим реагентом является L-цистеин, который используется исключительно для устранения химических помех со стороны переходных металлов [161,162,166-169]. Было установлено, что L-цистеин модифицирует реакционную систему $\text{NaBH}_4\text{-Sn}$ за счет образования как комплексов с NaBH_4 , так и комплексов с оловом, что позволяет повысить стабильность растворов олова и эффективность образования станнана при минимизации его зависимости от рН раствора [161,178].

Таблица 5 – Основные маскирующие агенты, используемые при генерации гидридов олова

Концентрация маскирующего агента	Интерферент	Объект	Состав окислительно-восстановительной смеси	Метод определения	Источник
1,0 М $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	–	Природная вода	1,0 % NaBH_4 +0,1 % NaOH 1,5 М HNO_3	ИСП-АЭС	[158]
0,75 % L-цистеин	–	Природная и морская воды	0,5 % NaBH_4 +0,1 % NaOH 4 % HNO_3	ИСП-МС	[161]
1,0 % L-цистеин	Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}	Модельные образцы	1 % NaBH_4 +0,15 М NaOH 0,3 М H_2SO_4	ИСП-АЭС	[164]
1,0 % L-цистеин	Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}	Модельные образцы	2,0 % NaBH_4 0,1 М HCl	ААС	[179]
2 % 1,10-фенантролин	Fe^{2+} , Cu^{2+}	Природная вода	2,0 % NaBH_4 +2 М KOH 0,5 М H_2SO_4	ААС	[175]
0,4 % L-цистеин	Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}	Модельные образцы	4 % NaBH_4 +0,1 М NaOH 0,05 М HNO_3	ИСП-АЭС	[180]
Трисаминометан	Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}	Модельные образцы	1,0 % NaBH_4 0,1 М HCl	ААС	[177]
1,0 % L-цистеин	Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}	Модельные образцы	0,2 % NaBH_4 +0,02 % NaOH 0,4 М HCl	ИСП-АЭС	[167]
2 % KI	Ni^{2+} , Cu^{2+}	Модельные образцы	3,0 % NaBH_4 +1,0 % NaOH 30 % HCl	ИСП-АЭС	[181]

1.4.3 Определение суммарного содержания олова в природных водах методами ИСП-спектрометрии

Большинство неорганических соединений олова нетоксичны, однако в процессе протекания биогеохимических реакций они могут переходить в характеризующиеся высокой токсичностью для живых организмов ООС [1]. С учетом этого факта можно утверждать, что для комплексной оценки уровня загрязнения водных экосистем важным является определение суммарного содержания олова в воде [154].

Для определения суммарного содержания олова в природных водах используют предварительное разложение ООС УФ-фотолизом [117,118,127]. Однако УФ-фотолиз длителен и не позволяет полностью разрушить органическую матрицу вод, что обусловлено составом и свойствами анализируемых образцов воды [182–185].

При подготовке образцов природных вод для разложения соединений металлов используют СВЧ-минерализацию [186-189], но условия разложения соединений олова в этих источниках не указаны. Куцевой Н. К. с соавторами [186] рассмотрена возможность термического разложения металлорганических соединений в образцах сточных вод с помощью СВЧ-минерализации: в анализируемые образцы (50 см³) вносили 2,5 см³ HNO₃ нагревали до 150 ± 5 °С и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин. Также для деструкции металлорганических соединений до неорганической формы применяют и другие схемы СВЧ-минерализации, в частности:

- 45 см³ образца + 5 см³ HNO₃, нагрев до 170 °С [187];
- 45 см³ образца + 5 см³ HNO₃ или 45 см³ образца + 4 см³ HNO₃ + 1 см³ HCl, нагрев до 170 ± 5°С, мощность 600-1200 Вт [188];
- 5 см³ HNO₃ или 5 см³ HNO₃ + 5 см³ H₂O₂, или 5 см³ HNO₃ + 5 см³ HCl и нагрев до 200°С [189].

1.4.4 Способы отдельного определения неорганических и органических форм нахождения олова

Токсичность и биологическая активность олова связаны со степенью окисления его неорганических форм нахождения и степенью метилирования органических соединений, поэтому оценка загрязнения окружающей среды оловом требует учета химических форм его соединений [1,2]. Необходимость установления различных химических форм нахождения олова при анализе водных объектов для полноценной оценки их загрязнения очевидна, поскольку токсичность различных форм аналита неодинакова [2,33,121]. Содержания неорганических химических форм олова и ООС в водных объектах достаточно малы, что осложняет анализ, а в случае определения форм нахождения их необходимо разделить на конкретные аналиты [190]. Решение такой задачи без надежного способа идентификации форм нахождения аналита в образцах природных вод затруднительно. Для оценки содержания олова важно знать как суммарную концентрацию аналита, так и содержания неорганических и органических форм нахождения, позволяющих оценить дальнейшие стадии анализа образцов вод.

Хотя ИСП-МС и ИСП-АЭС являются высокочувствительными методами элементного анализа, но и они не дают информацию о химических формах нахождения аналитов [191]. Для определения суммарных содержаний неорганических форм олова и ООС методами ИСП-спектрометрии необходимо предварительное разделение форм аналита до введения пробы в плазму спектрометров [191].

Описанные выше методы экстракции ООС нацелены на их извлечение из матрицы, но при этом необходимо учитывать возможное выделение и неорганического олова [192]. Кроме того, условия ЖЖЭ и ТФЭ оптимизируются для селективного извлечения конкретных ООС [4,23,91,121], что также накладывает ограничения при оценке общего количества аналита в органической и неорганической формах.

1.5 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Анализ литературных данных позволяет заключить, что определению суммарного содержания олова, а также суммарных содержаний его химических форм (неорганической и органической) уделяется недостаточное внимание. Важность проведения экоаналитических исследований по мониторингу содержания олова в водах, в первую очередь обусловлена активной деятельностью человека в прибрежных районах, где расположены порты.

Неорганические соединения олова относятся к IV классу опасности (ПДК 112 мкг/дм^3), но его высокая биохимическая активность способствует переходу в органическую форму, которая характеризуется более высокой токсичностью и способностью накапливаться в организме. Степень опасности ООС зависит от количества функциональных групп и варьируется от первого для тетрабутилолова до третьего класса для дибутилолова с ПДК от $0,010$ до $10,0 \text{ мкг/дм}^3$. В нормативной документации установленные диапазоны определения олова варьируют лишь на уровне $1,0\text{-}5,0 \text{ мкг/дм}^3$, что недостаточно для полноценного экологического контроля за его содержанием. Использование хроматографических методов определения ООС в водных объектах позволяет детектировать некоторые индивидуальные оловоорганические соединения на уровне нг/дм^3 . ООС характеризуются высокой полярностью и термолабильностью, что приводит к необходимости включения в процедуру анализа стадии дериватизации аналитов, увеличивающей погрешность определения ООС.

Спектрометрические методы занимают важное место при определении олова в экологических объектах, позволяют достигать низких пределов обнаружения аналита, но и в этих условиях часто возникают сложности, связанные со спектральными и несектральными помехами детектирования аналита. В частности, матрица морских вод приводит к значительному снижению аналитического сигнала, что требует дополнительных стадий предконцентрирования аналита. В аналитической практике применяют различные модификации ввода образцов в плазму, в частности генерацию гидридов,

позволяющие нивелировать матричные помехи, а также достичь высокой селективности и чувствительности анализа. Несмотря на это, определение олова с генерацией гидридов также имеет ряд ограничений, необходима тщательная оптимизация условий реакции гидридообразования. Помимо этого, важным условием корректного проведения анализа генерацией гидридов является учет возможных помех от переходных металлов, вступающих в конкурирующую реакцию с восстановителем, и для достижения высокой чувствительности генерацией гидридов олова важно учитывать совокупность факторов, влияющих на результаты анализа. Кроме того, определение олова методами ИСП-спектрометрии осложнено наличием в анализируемых образцах не только неорганической, но и органической химических форм аналита.

Поскольку токсичность и биологическая активность олова связаны со степенью окисления его неорганических форм нахождения и степенью метилирования органических, то оценка загрязнения окружающей среды оловом требует учета химических форм определяемых соединений. Решение такой задачи без надежного способа идентификации форм нахождения аналита (неорганической и органической) в образцах природных вод затруднительно. Таким образом, важно установить как суммарную концентрацию олова, так и содержания его неорганических и органических форм соединений, которые позволят оценить воздействие на водную экосистему аналита.

Для решения поставленной научно-практической проблемы сформулировали цель диссертационной работы – разработка аналитических схем определения суммарного содержания химических форм (неорганических и органических) нахождения олова в водах Азовского и Черного морей, характеризующихся различным уровнем солености.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

– возможность прямого спектрометрического определения олова в водах р. Кубань, Азовского и Черного морей, характеризующихся разной степенью солености;

- влияние минерализации вод на прямое спектрометрическое определение суммарного содержания олова в морских водах;
- снижение пределов спектрометрического определения суммарного содержания олова в морских водах;
- хроматомасс-спектрометрическое определение оловоорганических соединений в морских водах;
- возможности отдельного определения химических форм нахождения олова, а также его суммарного содержания в исследуемых водных экосистемах

2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Определение суммарного содержания олова, а также его неорганических и органических форм нахождения представляет собой важную научную и практическую задачу. Аттестованные методики и схемы, приведенные в научных публикациях, не позволяют определять олово в природных водах с достаточной чувствительностью и простотой проведения анализа. Для определения индивидуальных ООС необходимы исследования по оптимизации условий дериватизации и экстракции, обеспечивающие максимальные степени извлечения аналитов в природных водах с различной соленостью перед газохроматографическим определением.

Для спектрометрического определения олова методами ИСП-АЭС и ИСП-МС, включая технику гидридной генерации, необходимо установить минимально определяемые концентрации аналита, изучить влияние анализируемой матрицы и различных интерферентов, а также способы их минимизации.

2.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование

Для проведения исследований использовали:

- газовый хроматограф Thermo Trace 1310 (Thermo Scientific, США);
- тройной квадрупольный масс-спектрометр Thermo TSQ Quantum XLS (Thermo Scientific, США);
- автоматический дозатор проб TriPlus RSH (Thermo Scientific, США);
- капиллярную колонку Thermo TraceGOLD TG-1MT (Thermo Scientific, США);
- атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 7400 (Thermo Scientific, США);
- масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP RQ (Thermo Scientific, США);

- систему микроволнового разложения проб MARS 6 (CEM, США);
- шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ-2 5,5.2,5/2М-М01, ТУ 16-531-099;
- аппарат для бидистилляции МРТУ 42-2028-62;
- аппарат для сабдистилляции DuoPUR Subboiling Distilling System (Milestone, Италия);
- весы лабораторные ВЛР-200 2 класса точности ТУ 25-06-1131-75;
- анализатор жидкости «Эксперт-001-3» (ООО Эконикс-Эксперт, Россия);
- систему центрифугирования Hettich Zentrifugen D-78532 Tuttlingen (Hettich, Германия);
- колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 см³ исполнение 2, 2 класс точности, ГОСТ 1770-74;
- стаканы из прозрачного стекла, ГОСТ 19908-90;
- воронка делительная ВД-3-100 ХС, ГОСТ 25336-82;
- хроматографические вials объемом 2 см³ Screw-cap (Chromacol LTD, Великобритания);
- фильтры обеззоленные «синяя» лента, Экос-1, ТУ 6-09-1678-95;
- воронки конические стеклянные по ГОСТ 25336-82;
- пипетки вместимостью 0,1, 0,5, 1, 2, 5, 10 см³, ГОСТ 29227-91;
- дозатор 10-1000 мкл, производство «БИОНИТ»;
- распылитель MicroMist 0,4 мл/мин (Thermo Scientific, США);
- распылитель SeaSpray EzyFit & EzyLok 2 мл/мин (Thermo Scientific);
- распылитель Conikal EzyFit & EzyLok 1 мл/мин (Thermo Scientific, США);
- распылитель SeaSpray 2 мл/мин (Thermo Scientific, США);
- распылитель Meinhard 1,4 мл/мин (Meinhard, США);
- гелий марки А (НИИ КМ, Россия);
- аргон высокой чистоты, квалификации – сорт высший;
- азотную кислоту о.с.ч., ГОСТ 11125-84;
- соляную кислоту о.с.ч., ГОСТ 14261;
- серную кислоту о.с.ч., ГОСТ 1462;

- муравьиную кислоту х.ч., ГОСТ 5848-73;
- уксусную кислоту х.ч., ГОСТ 61-75;
- винную кислоту х.ч., ГОСТ 5817-77;
- аммиак водный х.ч., ГОСТ 3760-79;
- воду бидистиллированную, ГОСТ 6709-72;
- деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 Мом*см (25°C), полученную на установке DuoPUR Subboiling Distilling System;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233;
- магний хлористый 6-водный по ГОСТ 4209;
- натрий сернокислый по ГОСТ 4166;
- кальций хлористый, безводный по ГОСТ 450-77;
- калий хлористый по ГОСТ 4234;
- натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201;
- борную кислоту по ГОСТ 9656;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77;
- натрия боргидрид № 241-004-4;
- калий азотнокислый по ГОСТ 19790-74;
- кальций азотнокислый 4-водный по ГОСТ 4142-77;
- магний азотнокислый 6-водный по ГОСТ 11088-75;
- калий йодистый по ГОСТ 4232-74;
- железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147-74;
- калий фтористый 2-водный по ГОСТ 20848-75;
- тиокарбамид по ГОСТ 6344-73;
- L-цистеин гидрохлорид, х.ч.;
- ЭДТА (трилон Б) по ГОСТ 10652-73;
- монобутилово трихлорид (МВТ) 95% CAS № 1118-46-3;
- трибутилолово хлорид (ТВТ) 98% CAS № 1461-22-9;
- триметилолово хлорид (ТМТ) 98% CAS № 1066-45-1;
- фенилолово трихлорид (МРТ) 98% CAS № 1124-19-2;
- тетрабутилолово (ТеВТ) 94% CAS № 1461-25-2;

- тетраэтилборат натрия 97%, CAS № 15523-24-7;
- государственные стандартные образцы (ГСОРМ) катионов и анионов (таблица 6);
- одноэлементные стандартные растворы As, Co, Cu, Fe, Ni и Sn, с концентрацией 1,0 г/дм³ (Inorganic Ventures, США);
- гексан ТУ 2631-158-44493179-13, ос. ч.;
- метилен хлористый ТУ 2631-013-44493179-98, ос. ч.;
- метанол ТУ 20.14.22-018-29483781-2018, ос. ч.;
- картридж для ТФЭ Диапак С18 («Биохиммак», Россия);
- картридж для ТФЭ Waters Oasis HLB 1cc (Waters Corporation Milford, США);
- картридж для ТФЭ Strata C18-E (Phenomenex, США);
- картридж для ТФЭ Isolute C18(EC) (BCM Diagnostics, США);
- картридж для ТФЭ Isolute HAX (BCM Diagnostics, США).

Для проведения исследований по определению олова и построения градуировочных зависимостей использовали государственные стандартные образцы катионов и анионов (таблица 6).

Таблица 6 – Государственные стандартные образцы катионов и анионов

Ионы	Номер ГОСРЕЕСТРА (раздел «стандартные образцы»)	Концентрация, г/дм ³
Sn ⁴⁺	7238-96	1,00
As ³⁺	7976-2001	0,10
Fe ³⁺	8113-2002	1,00
Ni ²⁺	7785-2000	1,00
Co ²⁺	5223-90	1,00
Cu ²⁺	6073-91	1,00
Na ⁺	5229-90	1,00
K ⁺	5220-90	1,00
Ca ²⁺	5221-90	1,00
Mg ²⁺	5225-90	1,00
Cl ⁻	7617-99	10,00
SO ₄ ²⁻	7480-98	10,00
NO ₃ ⁻	7820-2000	1,00
PO ₄ ³⁻	7748-99	1,00

2.2 Объекты исследования

Объектами исследования были пробы природных вод различной солености, отобранные в акваториях Азовского (ст. Тамань, ст. Голубицкая, Темрюкский район Краснодарского края) и Черного (г. Новороссийск, г. Туапсе) морей, а также р. Кубань в период с 2019 по 2022 гг.

Азовское море – мелководный полузамкнутый бассейн, площадь которого 37 тыс. км², объем 320 км³, средняя глубина около 7,4 м (максимальная до 15 м). Азовское море сообщается с Черным морем через Керченский пролив, что играет важную роль в формировании солевого состава. Соленость северо-восточной части моря и прибрежных районов находится под существенным влиянием рек Дона и Кубани, а с юга наблюдается значительное влияние черноморских вод. Соленость воды Азовского моря значительно ниже в устье Дона – от 1 ‰ и максимальна у Керченского пролива – до 11 ‰, в последние годы соленость Азовского моря стабилизировалась в пределах от 10 до 11‰ при среднем значении 10,5 ‰ [6,7].

Черное море имеет площадь поверхности ~464 тыс. км², объем 550 тыс. км³. Максимальная глубина моря составляет 2212 м, средняя – 1253 м. Для Черного моря характерна горизонтальная циркуляция воды по всему периметру, поэтому средняя соленость поверхностного слоя (глубина <200 м) колеблется от 18 до 18,4 ‰. На уровнях ниже двухсотметровой отметки соленость черноморской воды составляет 22-22,5 ‰ [8,9].

Усредненные значения солености пресных вод, в том числе реки Кубань, по литературным данным составляют менее 1 ‰ [194].

Образцы природных вод отбирали с поверхностного слоя в полипропиленовую посуду с учетом рекомендаций [136]. Во избежание попадания взвешенных частиц пробу фильтровали через бумажный фильтр «синяя» лента (размер пор 3-5 мкм). Отобранную природную воду консервировали концентрированной соляной кислотой до рН 2. Соляная кислота является универсальным консервантом при определении неорганических форм олова [51] и

ООС [193]. После отбора пробы воды хранили в холодильнике при 4 °С на период до 15 дней [193] для последующего анализа.

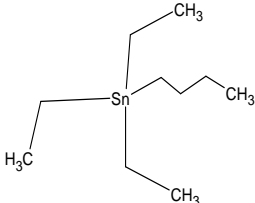
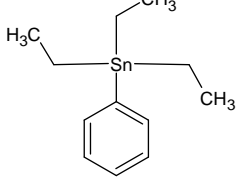
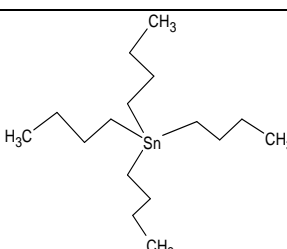
2.3 Методы исследования

2.3.1 ГХ-МС/МС определение монобутилолова и монофенилола

Хроматографическое определение монобутилолова и монофенилола в природных водах проводили с использованием системы, состоящей из газового хроматографа Thermo Trace 1310 (Thermo Scientific, США) и тройного квадрупольного масс-спектрометра Thermo TSQ Quantum XLS (Thermo Scientific, США) с источником электронной ионизации, оснащенной автоматическим дозатором проб TriPlus RSH (Thermo Scientific, США) и программным обеспечением Thermo Xcalibur 2.2. Для разделения аналитов использовали капиллярную колонку Thermo TraceGOLD TG-1MT (60 м × 0,25 мм, 0,25 мкм) со следующей температурной программой: 90 °С (2 мин) → 290 °С (6 °С/мин), плато при 290 °С (5 мин) и скоростью потока газа-носителя (гелия) 1 мл/мин. Режим ввода пробы – без деления потока, температура источника ионов – 220 °С, температура переходной линии – 270 °С, температура инжектора – 270 °С, ток эмиссии – 50 мкА, диапазон сканирования масс – 50-350 Да.

Для достижения высокой чувствительности определения исследуемых ООС использовали 3 MRM перехода для каждого соединения: один – для количественной оценки (выделен жирным курсивом), а два других – в качестве подтверждающих (таблица 7).

Таблица 7 – Условия ГХ-МС/МС определения исследуемых соединений

Аналит	Время удерживания, мин	Ион-предшественник, m/z	Ион-продукт, m/z	Энергия соударений, эВ	Структурная формула детектируемого соединения
МВТ	26.45	303	197	20	
		197	120	20	
		275	197	15	
МРТ	18.60	227	121	20	
		197	120	20	
		255	197	25	
ТеВТ*	22.55	291	235	5	
		291	179	10	
		179	123	5	

*внутренний стандарт

2.3.2 Определение олова методами ИСП-спектрометрии

При проведении ИСП-АЭС исследований различных типов вод использовали спектрометр iCAP 7400 DUO с аксиальным обзором плазмы, обеспечивающим лучшую чувствительность и пределы обнаружения олова [134]. Система ввода образца состояла из кварцевой распылительной камеры циклонного типа и боросиликатного пневматического распылителя, а также кварцевой горелки с диаметром отверстия 2,0 мм.

Для ИСП-МС исследований различных вод использовали масс-спектрометр iCAP RQ. Система ввода пробы оснащена боросиликатным пневматическим распылителем, кварцевой распылительной камерой с охлаждением Пельтье, кварцевой горелкой с диаметром отверстия 2,5 мм. Был использован интерфейс прибора, обеспечивающий минимальный дрейф и блокировку отверстий конусов

при анализе образцов с высоким уровнем солености: диаметр отверстий сэмплера – 1,1 мм, скиммера – 0,5 мм. Размер стандартной вставки в конус скиммера составлял 3,5 мм, за счет чего достигался оптимальный баланс между влиянием матрицы и абсолютной чувствительностью прибора [135].

2.3.2.1 Прямое определение олова методами ИСП-спектromетрии

При определении олова в природных водах для получения максимального отношения аналитического сигнала олова к сигналу фона оптимизировали инструментальные параметры спектрометров, которые сведены в таблице 8.

Таблица 8 – Оптимальные условия работы спектрометров

Параметр	Масс-спектрометр iCAP RQ	Спектрометр iCAP 7400
Скорость пробоподающего потока аргона	1,10 л/мин	0,50 л/мин
Скорость вспомогательного потока аргона	0,80 л/мин	0,50 л/мин
Скорость охлаждающего потока аргона	15 л/мин	12 л/мин
Мощность ВЧ-генератора	1300 Вт	1150 Вт
Аналит	^{120}Sn	Sn 189.989 (аксиальный обзор плазмы)
Распылитель, скорость подачи пробы	Концентрический распылитель MicroMist, 0,4 мл/мин	

2.3.2.2 Определение олова методами ИСП-спектromетрии с генерацией гидридов

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.

Для получения максимального отношения аналитического сигнала олова к сигналу фона оптимизировали инструментальные параметры спектрометров и условия генерации гидридов олова. Оптимальные параметры работы спектрометров с учетом рекомендаций разработчиков гидридной системы приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Оптимальные параметры работы спектрометров при гидридной генерации олова

Параметр	Масс-спектрометр iCAP RQ	Спектрометр iCAP-7400
Скорость пробоподающего потока аргона	0,45 л/мин	0,45 л/мин
Скорость вспомогательного потока аргона	0,80 л/мин	0,50 л/мин
Скорость охлаждающего потока аргона	15 л/мин	12 л/мин
Мощность высокочастотного генератора прибора	1200 Вт	1100 Вт
Скорость вращения перистальтического насоса	60 об/мин	30 об/мин
Аналит	^{120}Sn	Sn 189,989 (аксиальный обзор плазмы)
Состав гидрирующей смеси	Окислитель: 0,10 М HCl Восстановитель: 0,50 М NaBH ₄	

2.4 Подготовка природных вод для суммарного определения олова методами ИСП-спектрометрии

Для определения суммарного содержания различных химических форм нахождения олова в природных водах требуется устранение влияния органической матрицы ООС на As_{Sn} . Для этих целей требуется подготовка пробы, которая позволяет разрушить термически стойкую матрицу ООС [182-186]. Были учтены литературные данные по СВЧ-минерализации вод по вскрытию вод со сложной органической матрицей [187-189], а также рекомендации разработчиков микроволновой системы [195].

В автоклав загружали 45 см³ модельного образца воды различной солености и окислители, раствор нагревали до 165 °С при давлении 5,5 МПа в течение 10 мин, выдерживали в этих условиях в течение 10 мин и затем охлаждали до комнатной температуры. Выбор концентрации ООС в воде проводили с учетом их ПДК.

Вариации окислительных смесей, составленные с учетом литературных данных [186–189], представляли собой:

- схема № 1 – 1,2 см³ HNO₃ + 0,6 см³ H₂O₂;
- схема № 2 – 5 см³ HNO₃;
- схема № 3 – 4 см³ HNO₃ + 1 см³ HCl;
- схема № 4 – 2,5 см³ HNO₃ + 2,5 см³ HCl;
- схема № 5 – 3 см³ HNO₃ + 2 см³ H₂O₂;
- схема № 6 – 1 см³ HNO₃ + 4 см³ HCl.

При установлении условий СВЧ-минерализации проб с использованием системы микроволнового разложения MARS 6 учитывали температуры кипения исследуемых ООС [196-198] (рисунок 3). Оптимизацию условий разложения проводили на растворах деионизованной воды, содержащей 1,00 мкг/дм³ смеси ООС (ТВТ, ТеВТ, ТМТ, МРТ), взятых в эквимольном соотношении. Полученные для ИСП-МС определения олова значения эффективности СВЧ-минерализации ООС при различных температурах аналогичны.

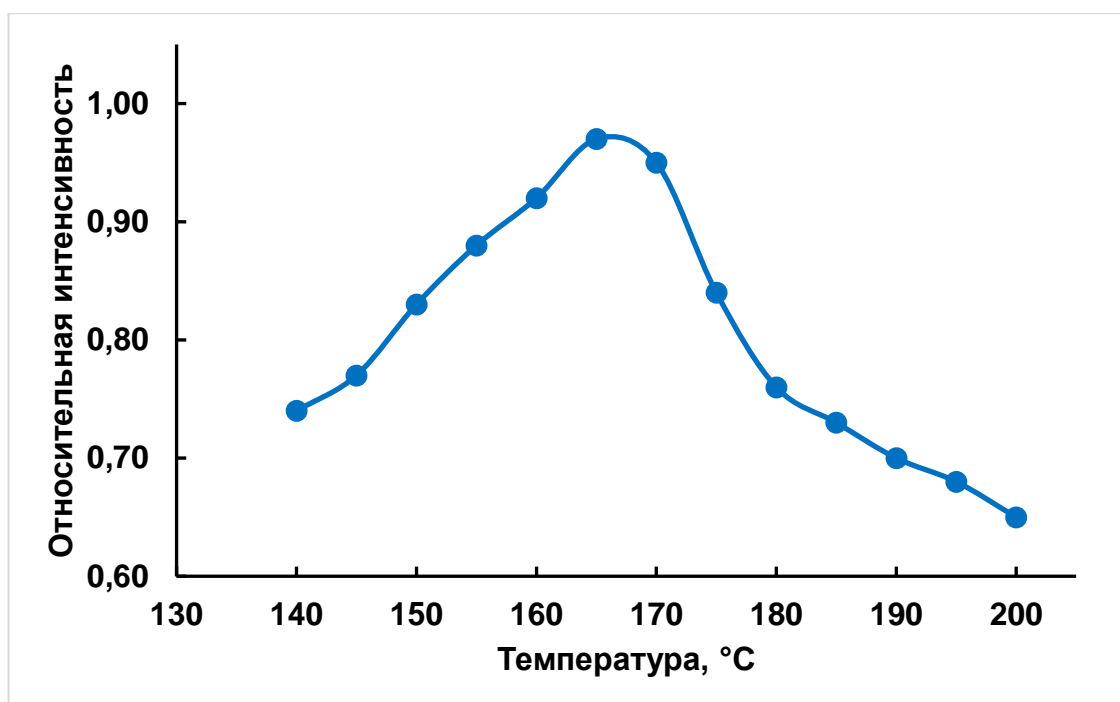


Рисунок 3 – Эффективность СВЧ-минерализации ООС при различных температурах системы на примере ИСП-АЭС определения олова

2.5 Подготовка сорбентов для твердофазного разделения различных химических форм нахождения олова

Для твердофазного разделения органических и неорганических соединений олова учитывали данные [48], рекомендации производителей картриджей ТФЭ [199-203] и использовали силикагелевые сорбенты с октадецильной функциональной группой – Диапак С18, Strata C18-E и Isolute C18; силикагелевый сорбент с октильной функциональной группой – Isolute HAX (C8); а также картридж на основе полимерного сорбента – Oasis HLB 1cc.

Для активации функциональных групп сорбентов их предварительно кондиционировали, последовательно пропуская через них 1 см³ деионизованной воды и 1 см³ метанола, после чего сорбент промывали 1 см³ деионизованной водой.

2.6 Приготовление модельных растворов природных вод

Для изучения влияния солености анализируемых образцов и установления способов ее устранения при определении химических форм олова исследования проводили на модельных растворах природных вод. Модельный раствор с соленостью 33 ‰ готовили согласно ГОСТ 31960-2012 [204]. Вещества растворяли в деионизованной воде (таблица 10).

Раствор с соленостью 18 ‰ готовили разбавлением модельного раствора с соленостью 33 ‰ путем внесения 136 см³ в колбу вместимостью 250 см³, модельного раствора с соленостью 6 ‰ – 45,5 см³, модельного раствора с соленостью 0,5 ‰ – 3,8 см³.

Таблица 10 – Основные вещества для приготовления модельного раствора с соленостью 33‰

Наименование	Масса вещества, вносимая на 1 дм ³ деионизованной воды, г
Натрий хлористый	22,00
Магний хлористый 6-водный	9,70
Натрий сернокислый	3,70
Кальций хлористый, безводный	1,00
Калий хлористый	0,65
Натрий углекислый кислый	0,20
Борная кислота	0,023

2.7 Приготовление растворов для ГХ-МС/МС определения оловоорганических соединений

Приготовление растворов монобутилолова и монофенилолова.

Приготовление головного раствора, содержащего 100 мкг/дм³ монобутилолова и монофенилолова. В мерную колбу объемом 100 см³ вносили 1,00 см³ раствора МВТ и МРТ (C_{ООС}=10 мг/дм³) и метанолом доводили до метки.

Процедуры приготовления растворов МВТ и МРТ с концентрациями в диапазоне 0,10-10 мкг/дм³, сведены в таблицу 11.

Таблица 11 – Приготовление растворов монофенилолова и монобутилолова

№ раствора	Концентрация ООС, мкг/дм ³	Процедура приготовления
9	10	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,5 см ³ головного раствора, метанолом доводили до метки
8	7,5	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,85 см ³ головного раствора, метанолом доводили до метки
7	5,0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ головного раствора, метанолом доводили до метки
6	3,0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 7,5 см ³ градуировочного раствора № 9, метанолом доводили до метки
5	2,0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 5,0 см ³ градуировочного раствора № 9, метанолом доводили до метки
4	1,0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,5 см ³ градуировочного раствора № 9, метанолом доводили до метки
3	0,50	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,5 см ³ градуировочного раствора № 7, метанолом доводили до метки
2	0,20	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,0 см ³ градуировочного раствора № 7, метанолом доводили до метки
1	0,10	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 0,5 см ³ градуировочного раствора № 7, метанолом доводили до метки

Приготовление ацетатно-буферных растворов

Для изучения полноты протекания дериватизации ООС, ацетатно-буферными растворами варьировали значение рН анализируемых растворов в диапазоне 3,8-6,0. Для приготовления ацетатно-буферных растворов использовали 1 М раствор NaOH и 1 М раствор CH₃COOH. Контроль рН проводили с использованием анализатора жидкости «Эксперт-001-3 (таблица 12).

Таблица 12 – Приготовление ацетатно-буферных растворов

№	pH	Процедура приготовления
1	3,8	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 421,5 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
2	4,0	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 284,4 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
3	4,2	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 179,9 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
4	4,4	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 143,3 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
5	4,6	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 108,9 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
6	4,8	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 87,2 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
7	5,0	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 73,4 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
8	5,2	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 64,8 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
9	5,4	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 59,3 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
10	5,6	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 55,9 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
11	5,8	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 53,7 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.
12	6,0	В мерную колбу на 500 см ³ вносили 52,3 см ³ 1 М CH ₃ COOH и 50 см ³ 1 М NaOH, деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление растворов тетраэтилбората натрия

При изучении влияния концентрации дериватирующего агента на полноту извлечения ООС, готовили растворы NaB(C₂H₅)₄ в диапазоне 1-5%.

Приготовление 0,1 М раствора гидроксида натрия. Навеску NaOH 1,0 г вносили в мерную колбу на 250 см³, деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление 1% раствора тетраэтилбората натрия. Навеску NaB(C₂H₅)₄ 0,25 г вносили в мерную колбу на 25 см³, 0,1 М раствором NaOH доводили до метки.

Приготовление 2% раствора тетраэтилбората натрия. Навеску $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 0,50 г вносили в мерную колбу на 25 см³, 0,1 М раствором NaOH доводили до метки.

Приготовление 3% раствора тетраэтилбората натрия. Навеску $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 0,75 г вносили в мерную колбу на 25 см³, 0,1 М раствором NaOH доводили до метки.

Приготовление 4% раствора тетраэтилбората натрия. Навеску $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 1,00 г вносили в мерную колбу на 25 см³, 0,1 М раствором NaOH доводили до метки.

Приготовление 5% раствора тетраэтилбората натрия. Навеску $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 1,25 г вносили в мерную колбу на 25 см³, 0,1 М раствором NaOH доводили до метки.

Приготовление градуировочных растворов монобутилолова и монофенилолова

При определении целевых соединений для нивелирования помех, вызванных испарением гексана, в качестве внутреннего стандарта использовали тетрабутилолово с концентрацией 10 мкг/дм³. Для его приготовления в мерную колбу объемом 100 см³ вносили 1,00 см³ раствора ТеВТ ($C_{\text{ТеВТ}} = 1000$ мкг/дм³), метанолом доводили до метки.

Градуировочные зависимости МВТ и МРТ строили в диапазоне 1,0-100 нг/дм³. Для этого в мерную колбу объемом 100 см³ вносили 5 см³ ацетатно-буферного раствора и 1 см³ растворов МВТ и МРТ, приготовленных в соответствии с таблицей 11. Затем добавляли 0,1 см³ раствора внутреннего стандарта и 0,50 см³ $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и доводили до метки деионизованной водой. Полученный раствор перемешивали в течение 10 мин. Затем к образцу добавляли 2 см³ гексана и встряхивали в течение 2 мин. После разделения фаз органический слой гексана пропускали через прокаленный при 250 °С безводный Na_2SO_4 и помещали в вialу для последующего газохроматографического определения.

2.8 Приготовление растворов для ИСП-спектрометрического определения олова

Приготовление градуировочных растворов олова. Для оптимизации ИСП-спектрометрического определения олова с учетом уровня его ПДК в водах готовили градуировочные растворы олова в диапазоне концентраций 0,01-200 мкг/дм³ (таблица 13).

Приготовление головного раствора с 2000 мкг/дм³ олова. В мерную колбу объемом 100 см³ вносили 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 200$ мг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Таблица 13 – Приготовление градуировочных растворов олова

№	Концентрация олова, мкг/дм ³	Процедура приготовления
12	200	В колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ головного раствора и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки.
11	100	В колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ головного раствора и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки.
10	50,0	В колбу на 25 см ³ вносили 0,625 см ³ головного раствора и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки.
9	10,0	В колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора № 12 и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки
8	5,00	В колбу на 25 см ³ вносили 0,625 см ³ раствора № 12 и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки
7	2,00	В колбу на 25 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора № 12 и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки
6	1,00	В колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора № 9 и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки
5	0,50	В колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора № 9 и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки
4	0,10	В колбу на 25 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора № 9 и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки
3	0,05	В колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора № 5 и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки
2	0,01	В колбу на 25 см ³ вносили 0,50 см ³ раствора № 5 и 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки
1	0,00	В колбу на 25 см ³ вносили 0,25 см ³ HCl, деионизованной водой доводили до метки

Для изучения влияния солености анализируемых объектов аналогично процедурам приготовления градуировочных растворов олова (таблица 13) готовили растворы на модельных водах с соленостью 33‰, 18‰, 6‰ и 0,5‰.

Приготовление растворов для оценки влияния макрокомпонентов природных вод на аналитический сигнал олова

На основании данных по качественному и количественному составу матриц природных вод изучали влияние катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) и анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и PO_4^{3-}) – основных макрокомпонентов морской воды [205–207] на аналитический олова. Для этого готовили растворы с концентрацией катионов в диапазоне 1-2000 мг/дм³ и анионов 50-1000 мг/дм³ (таблица 14). Оценку влияния макрокомпонентов природных вод на определение аналитов проводили на растворах, содержащих олово в концентрации 10 мкг/дм³.

Таблица 14 – Приготовление растворов с макрокомпонентами природных вод

№	Концентрация макрокомпонента, мг/дм ³	Процедура приготовления
Na^+		
9	2000	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску NaOH массой 0,348 г и 5,00 см ³ раствора олова ($C_{\text{Sn}}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
8	1000	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску NaOH массой 0,174 г и 5,00 см ³ раствора олова ($C_{\text{Sn}}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
7	500	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску NaOH массой 0,087 г и 5,00 см ³ раствора олова ($C_{\text{Sn}}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
6	100	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора №8 и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{\text{Sn}}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки.
5	50	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора №8 и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{\text{Sn}}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
4	10	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора №8 и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{\text{Sn}}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки

Продолжение таблицы 14

3	5	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора №5 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
2	1	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 0,50 см ³ раствора №5 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
1	0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
K ⁺		
9	2000	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску KNO ₃ массой 0,520 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
8	1000	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску KNO ₃ массой 0,260 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
7	500	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску KNO ₃ массой 0,130 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
6	100	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску KNO ₃ массой 0,026 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
5	50	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску KNO ₃ массой 0,013 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
4	10	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора №6 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
3	5	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора №6 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
2	1	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора №6 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
1	0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
Ca ²⁺		
9	2000	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Ca(NO ₃) ₂ массой 1,180 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
8	1000	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Ca(NO ₃) ₂ массой 0,590 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
7	500	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Ca(NO ₃) ₂ массой 0,295 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
6	100	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Ca(NO ₃) ₂ массой 0,059 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки

Продолжение таблицы 14

5	50	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Ca(NO ₃) ₂ массой 0,029 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
4	10	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора №6 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
3	5	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора №6 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
2	1	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора №6 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
1	0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
Mg ²⁺		
9	2000	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Mg(NO ₃) ₂ массой 2,050 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
8	1000	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Mg(NO ₃) ₂ массой 1,025 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
7	500	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Mg(NO ₃) ₂ массой 0,512 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
6	100	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Mg(NO ₃) ₂ массой 0,103 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
5	50	В мерную колбу на 100 см ³ вносили навеску Mg(NO ₃) ₂ массой 0,051 г и 5,00 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
4	10	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора №6 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
3	5	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора №6 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
2	1	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора №6 и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
1	0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
Cl		
5	1000	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора хлорид-иона (C _{Cl} = 10 г/дм ³) и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
4	500	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора хлорид-иона (C _{Cl} = 10 г/дм ³) и 1,25 см ³ раствора олова (C _{Sn} =200 мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки

Продолжение таблицы 14

3	100	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора хлорид-иона ($C_{Cl}=10$ г/дм ³) и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
2	50	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора №4 и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
1	0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
SO_4^{2-}		
5	1000	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора сульфат-иона ($C_{SO_4}=10$ г/дм ³) и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
4	500	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора сульфат-иона ($C_{SO_4} = 10$ г/дм ³) и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
3	100	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора сульфат-иона ($C_{SO_4}=10$ г/дм ³) и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
2	50	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора №4 и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
1	0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
NO_3^-		
5	1000	В мерную колбу на 10 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³) и доводили до метки раствором нитрат-ионов ($C_{NO_3} = 1$ г/дм ³)
4	500	В мерную колбу на 10 см ³ вносили 5,0 см ³ раствора нитрат-иона ($C_{NO_3} = 1$ г/дм ³) и 0,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
3	100	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,5 см ³ раствора нитрат-иона ($C_{NO_3} = 1$ г/дм ³) и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
2	50	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора №4 и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
1	0	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
PO_4^{3-}		
5	1000	В мерную колбу на 10 см ³ вносили 0,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³) и доводили до метки раствором фосфат-ионов ($C_{PO_4} = 1$ г/дм ³)
4	500	В мерную колбу на 10 см ³ вносили 5,0 см ³ раствора фосфат-иона ($C_{PO_4}= 1$ г/дм ³) и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
3	100	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,5 см ³ раствора фосфат-иона ($C_{PO_4} = 1$ г/дм ³) и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки
2	50	В мерную колбу на 25 см ³ вносили 2,50 см ³ раствора №4 и 1,25 см ³ раствора олова ($C_{Sn}=200$ мкг/дм ³), деионизованной водой доводили до метки

*Приготовление растворов для ИСП-спектрометрического определения
олова генерацией гидридов*

Для повышения чувствительности определения олова методами ИСП-спектрометрии применяли технику химической генерации гидридов. Оптимизацию основных параметров, определяющих скорость и полноту гидридообразования олова – концентрации NaBH_4 и окислителя, проводили на растворе, содержащем $50 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Sn}$ и 1% HCl .

Приготовление 0,12M раствора NaBH_4 . Навески NaBH_4 и NaOH по 1,25 г вносили в мерную колбу на 250 см^3 , вначале растворяли в небольшом количестве деионизованной воды, затем деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление 0,25 M раствора NaBH_4 . Навески NaBH_4 и NaOH по 2,50 г вносили в мерную колбу на 250 см^3 , вначале растворяли в небольшом количестве деионизованной воды, затем деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление 0,50 M раствора NaBH_4 . Навески NaBH_4 и NaOH по 5,0 г вносили в мерную колбу на 250 см^3 , вначале растворяли в небольшом количестве деионизованной воды, затем деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление 1,0M раствора NaBH_4 . Навески NaBH_4 и NaOH по 10,0 г вносили в мерную колбу на 250 см^3 , вначале растворяли в небольшом количестве деионизованной воды, затем деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление растворов кислот, использованных для оптимизации растворов окислителя для реакции гидридообразования, проводили в соответствии с таблицей 15.

Таблица 15 – Приготовление растворов окислителя для гидридной генерации с использованием различных кислот

№	Концентрация окислителя, моль/дм ³	Процедура приготовления
HNO₃		
1	0,05	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 0,30 см ³ концентрированной HNO ₃ , деионизованной водой доводили до метки
2	0,10	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 0,65 см ³ концентрированной HNO ₃ , деионизованной водой доводили до метки
3	0,50	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 3,15 см ³ концентрированной HNO ₃ , деионизованной водой доводили до метки
4	1,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 6,30 см ³ концентрированной HNO ₃ , деионизованной водой доводили до метки
HCl		
1	0,05	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 0,40 см ³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки
2	0,10	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 0,80 см ³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки
3	0,50	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 4,20 см ³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки
4	1,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 8,3 см ³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки
H₂SO₄		
1	0,05	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 0,30 см ³ концентрированной H ₂ SO ₄ , деионизованной водой доводили до метки
2	0,10	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 0,60 см ³ концентрированной H ₂ SO ₄ , деионизованной водой доводили до метки
3	0,50	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 2,85 см ³ концентрированной H ₂ SO ₄ , деионизованной водой доводили до метки
4	1,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 5,70 см ³ концентрированной H ₂ SO ₄ , заем деионизованной водой доводили до метки

Продолжение таблицы 15

H ₃ COOH		
1	0,05	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 0,20 см ³ концентрированной H ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
2	1,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 3,80 см ³ концентрированной H ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
3	2,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 7,50 см ³ концентрированной H ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
4	3,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 11,3 см ³ концентрированной H ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
5	5,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 18,9 см ³ концентрированной H ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
CH ₃ COOH		
1	0,05	В мерную колбу на 100 см ³ добавляли 0,30 см ³ концентрированной CH ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
2	1,00	В мерную колбу на 100 см ³ добавляли 5,70 см ³ концентрированной CH ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
3	2,00	В мерную колбу на 100 см ³ добавляли 11,4 см ³ концентрированной CH ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
4	3,00	В мерную колбу на 100 см ³ добавляли 17,1 см ³ концентрированной CH ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
5	5,00	В мерную колбу на 100 см ³ добавляли 28,5 см ³ концентрированной CH ₃ COOH, деионизованной водой доводили до метки
C ₄ H ₆ O ₆		
1	0,05	Навеску C ₄ H ₆ O ₆ массой 0,10 г вносили в мерную колбу на 100 см ³ , деионизованной водой доводили до метки.
2	0,60	Навеску C ₄ H ₆ O ₆ массой 1,00 г вносили в мерную колбу на 100 см ³ , затем деионизованной водой доводили до метки
3	1,20	Навеску C ₄ H ₆ O ₆ массой 2,00 г вносили в мерную колбу на 100 см ³ , деионизованной водой доводили до метки
4	2,40	Навеску C ₄ H ₆ O ₆ массой 5,00 г вносили в мерную колбу на 100 см ³ , деионизованной водой доводили до метки
5	4,80	Навеску C ₄ H ₆ O ₆ массой 10,0 г вносили в мерную колбу на 100 см ³ , деионизованной водой доводили до метки

Приготовление растворов переходных металлов

Для установления влияния переходных металлов на реакцию гидридообразования олова готовили растворы, содержащие постоянную концентрацию аналита ($C_{Sn} = 5 \text{ мкг/дм}^3$) и различные содержания металлов (Ni^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}).

Приготовление раствора Ni^{2+} с концентрацией 1 мкг/дм³. В мерную колбу на 25 см³ вносили 0,5 см³ раствора Ni ($C_{Ni} = 50 \text{ мкг/дм}^3$), 0,25 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500 \text{ мкг/дм}^3$) и 0,25 см³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора Ni^{2+} с концентрацией 5 мкг/дм³. В мерную колбу на 25 см³ вносили 2,5 см³ раствора Ni ($C_{Ni} = 50 \text{ мкг/дм}^3$), 0,25 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500 \text{ мкг/дм}^3$) и 0,25 см³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора Ni^{2+} с концентрацией 10 мкг/дм³. В мерную колбу на 25 см³ вносили 5,0 см³ раствора Ni ($C_{Ni} = 50 \text{ мкг/дм}^3$), 0,25 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500 \text{ мкг/дм}^3$) и 0,25 см³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора Ni^{2+} с концентрацией 50 мкг/дм³. В мерную колбу на 25 см³ вносили 0,625 см³ раствора Ni ($C_{Ni} = 2000 \text{ мкг/дм}^3$), 0,25 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500 \text{ мкг/дм}^3$) и 0,25 см³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора Ni^{2+} с концентрацией 100 мкг/дм³. В мерную колбу на 25 см³ вносили 1,25 см³ раствора Ni ($C_{Ni} = 2000 \text{ мкг/дм}^3$), 0,25 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500 \text{ мкг/дм}^3$) и 0,25 см³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора Ni^{2+} с концентрацией 200 мкг/дм³. В мерную колбу на 25 см³ вносили 2,50 см³ раствора Ni ($C_{Ni} = 2000 \text{ мкг/дм}^3$), 0,25 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500 \text{ мкг/дм}^3$) и 0,25 см³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора Ni^{2+} с концентрацией 500 мкг/дм³. В мерную колбу на 25 см³ вносили 6,25 см³ раствора Ni ($C_{Ni} = 2000$ мкг/дм³), 0,25 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³) и 0,25 см³ концентрированной HCl, деионизованной водой доводили до метки.

Растворы интерферентов Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} готовили аналогично процедурам приготовления растворов Ni^{2+} .

Приготовление растворов маскирующих агентов

Устранение влияния переходных металлов на гидридообразование олова возможно путем внесения маскирующих агентов непосредственно в анализируемую пробу или раствор $NaBH_4$ для нивелирования помех за счет восстановления аналита до более реакционноспособной формы, или взаимодействия с интерферентом.

При определении гидридообразующих элементов в содержащих переходные металлы растворах, применяют маскирующие агенты. Ниже приведены условия приготовления некоторых маскирующих агентов, которые могут способствовать устранению влияния переходных металлов при определении олова.

Приготовление раствора L-цистеина с концентрацией 0,5 г/дм³. Навеску L-цистеина 0,050 г вносили в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора L-цистеина с концентрацией 0,75 г/дм³. Навеску L-цистеина 0,075 г вносили в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора L-цистеина с концентрацией 1,0 г/дм³. Навеску L-цистеина 0,100 г вносили в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора L-цистеина с концентрацией 1,25 г/дм³. Навеску L-цистеина 0,125 г вносили в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора винной кислоты с концентрацией 1,0 г/дм³. Навеску C₄H₆O₆ 0,100 г вносили в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора винной кислоты с концентрацией 2,0 г/дм³. Навеску C₄H₆O₆ 0,200 г вносили в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора винной кислоты с концентрацией 3,0 г/дм³. Навеску C₄H₆O₆ 0,300 г вносили в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора винной кислоты с концентрацией 4,0 г/дм³. Навеску C₄H₆O₆ 0,400 г вносили в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора винной кислоты с концентрацией 5,0 г/дм³. Навеску C₄H₆O₆ 0,500 г вносили в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1,0 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора ЭДТА с концентрацией 0,5 мг/дм³. Навеску ЭДТА 0,5 мг вносили в мерную колбу на 1000 см³, добавляли 10 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора ЭДТА с концентрацией 0,1 мг/дм³. Навеску ЭДТА 1,0 мг вносили в мерную колбу на 1000 см³, добавляли 10 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора ЭДТА с концентрацией 2,0 мг/дм³. Навеску ЭДТА 2,0 мг вносили в мерную колбу на 1000 см³, добавляли 10 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора ЭДТА с концентрацией 3,0 мг/дм³. Навеску ЭДТА 3,0 мг вносили в мерную колбу на 1000 см³, добавляли 10 см³ раствора олова ($C_{Sn} = 500$ мкг/дм³), деионизованной водой доводили до метки.

Приготовление раствора тиокарбамида с концентрацией 0,5 г/дм³. Навеску $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 0,050 г вносили в мерную колбу на 100 см³, затем раствором 0,5 М NaBH_4 доводили до метки.

Приготовление раствора тиокарбамида с концентрацией 0,75 г/дм³. Навеску $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 0,075 г вносили в мерную колбу на 100 см³, затем раствором 0,5 М NaBH_4 доводили до метки.

Приготовление раствора тиокарбамида с концентрацией 1,0 г/дм³. Навеску $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 0,100 г вносили в мерную колбу на 100 см³, затем раствором 0,5 М NaBH_4 доводили до метки.

Приготовление раствора тиокарбамида с концентрацией 1,25 г/дм³. Навеску $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 0,125 г вносили в мерную колбу на 100 см³, затем раствором 0,5 М NaBH_4 доводили до метки.

Приготовление раствора йодистого калия с концентрацией 0,05 г/дм³. Навеску KI 0,0050 г вносили в мерную колбу на 100 см³, затем раствором 0,5 М NaBH_4 доводили до метки.

Приготовление раствора йодистого калия с концентрацией 0,01 г/дм³. Навеску KI 0,010 г вносили в мерную колбу на 100 см³, затем раствором 0,5 М NaBH_4 доводили до метки.

Приготовление раствора йодистого калия с концентрацией 0,5 г/дм³. Навеску KI 0,050 г вносили в мерную колбу на 100 см³, затем раствором 0,5 М NaBH_4 доводили до метки.

Приготовление раствора йодистого калия с концентрацией 1,0 г/дм³. Навеску KI 0,100 г вносили в мерную колбу на 100 см³, затем раствором 0,5 М NaBH_4 доводили до метки.

2.9 Приготовление растворов для суммарного определения олова методами ИСП-спектрометрии

При ИСП-спектрометрическом определении суммарного содержания олова требуется предварительный перевод органических форм олова в неорганические СВЧ-минерализацией образцов. Для оптимизации условий разложения проб готовили растворы, содержащие ООС в диапазоне 0,05-10 мкг/дм³ (таблица 16).

Приготовление головного раствора, содержащего 200 мкг/дм³ монофенилолова, в пересчете на олово. В мерную колбу объемом 100 см³ вносили 1,00 см³ раствора МРТ ($C_{\text{МРТ}} = 130 \text{ мг/дм}^3$), метанолом доводили до метки.

Таблица 16 – Приготовление растворов монофенилолова

№	Концентрация олова, мкг/дм ³	Процедура приготовления
8	10,0	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 5,0 см ³ головного раствора и 1,0 см ³ НСl, деионизованной водой доводили до метки
7	5,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 2,5 см ³ головного раствора и 1,0 см ³ НСl, деионизованной водой доводили до метки
6	2,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 1,0 см ³ головного раствора и 1,0 см ³ НСl, деионизованной водой доводили до метки
5	1,00	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 10 см ³ раствора №8 и 1,0 см ³ НСl, деионизованной водой доводили до метки
4	0,50	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 5 см ³ раствора №8 и 1,0 см ³ НСl, деионизованной водой доводили до метки
3	0,10	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 1 см ³ раствора №8 и 1,0 см ³ НСl, деионизованной водой доводили до метки
2	0,05	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 1 см ³ раствора №7 и 1,0 см ³ НСl, деионизованной водой доводили до метки
1	0	В мерную колбу на 100 см ³ вносили 1,0 см ³ НСl, деионизованной водой доводили до метки

Приготовление растворов ТВТ, ТМТ и ТеВТ проводили аналогично процедуре приготовления растворов МРТ.

2.10 Хроматомасс-спектрометрическое определение монобутилолова и монофенилолова в морских водах

Хроматографические методы позволяют с высокой точностью и чувствительностью определять индивидуальные ООС. В природных водах большинство исследований из ООС посвящены определению трибутилолова и трифенилолова, но монобутилолово и монофенилолово имеют также важное значение при оценке их распределения в водных средах [5,43-47,75].

Определение исследуемых ООС проводили методом газовой хроматографии – тандемной масс-спектрометрии в режиме мониторинга выбранных реакций. Переходы, использованные для качественного и количественного анализа, приведены в таблице 7.

Процедура получения производных ООС с использованием $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ является относительно простой, при этом полнота протекания реакции в основном определяется тремя факторами: кислотностью раствора, концентрацией $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и временем протекания реакции.

Для оптимизации условий определения ООС оценивали влияние рН системы на полноту протекания реакции дериватизации. Согласно литературным данным [96,208,209] при определении ООС с применением в качестве дериватирующего агента $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ наиболее часто используется ацетатный буферный раствор, а рН варьируется от 4 до 5,5 ед. рН.

Для установления оптимальных условий дериватизации варьировали рН водной фазы добавлением ацетатного буферного раствора в диапазоне 3,8-6,0 ед. рН. На рисунке 4 представлена зависимость полноты протекания реакции от рН водной фазы, полученная в следующих условиях: концентрация $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ – 2 %, время дериватизации – 10 мин, объем экстрагента – 5 см³.

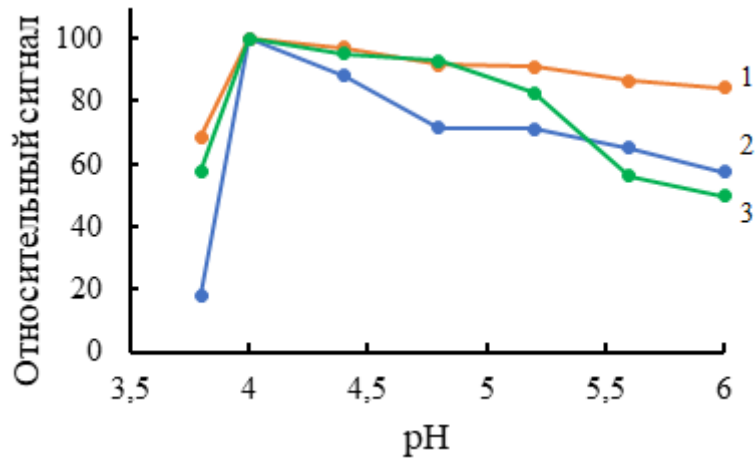


Рисунок 4 – Влияние pH системы на полноту дериватизации ООС – MBT (1), TeBT (2), MPT (3)

Наибольшие площади пиков исследуемых соединений наблюдали при pH 4, что согласуется с литературными данными [71,93,101].

Провели также оценку влияния концентрации дериватизирующего агента и времени дериватизации на степень протекания реакции. Содержание $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ варьировали от 1 до 5% (рисунок 5, а), а время дериватизации в диапазоне 1–20 мин (рисунок 5, б).

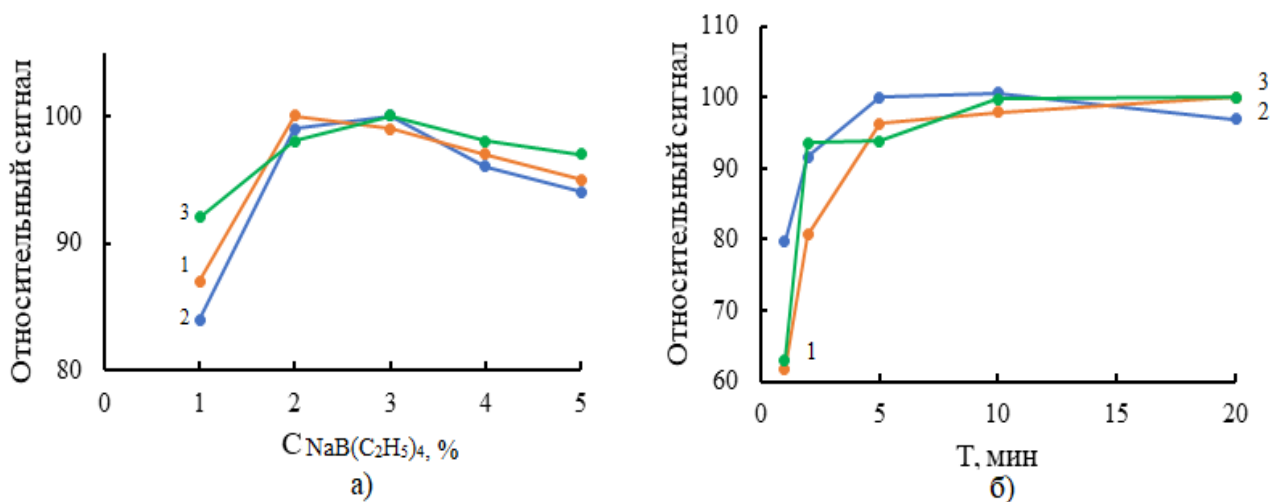


Рисунок 5 – Влияние (а) концентрации $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (б) времени на полноту дериватизации ООС – MBT (1), TeBT (2), MPT (3)

Достаточное время для полной дериватизации аналитов составило от 10 мин, а концентрация $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ от 2 % и выше обеспечивала получение максимального сигнала, после чего аналитический сигнал выходил на плато.

Помимо оптимизации факторов, влияющих на полноту дериватизации, установили оптимальный объем экстрагента, количество и время экстракций, позволяющие достичь максимальные степени извлечения аналитов. В качестве экстрагента выбрали гексан, поскольку он обеспечивал более легкое и быстрое разделение фаз по сравнению с дихлорметаном, пентаном и изооктаном [4]. Кроме того, более высокая плотность дихлорметана по сравнению с водой затрудняет извлечение органической фазы в экстракционном сосуде. В силу того, что гексан относительно летуч, существует вероятность влияния потерь при его испарении на точность результатов, поэтому экспериментальные исследования проводили с использованием внутреннего стандарта.

Для установления объема растворителя, обеспечивающего достаточные степени извлечения аналитов, экстракционные исследования проводили на модельных растворах, содержащих исследуемые соединения на уровне 100 нг/дм^3 с различными количествами гексана (рисунок 6 и 7, а). После нахождения оптимального объема экстрагента, устанавливали требуемое время экстракции (рисунок 7, б).

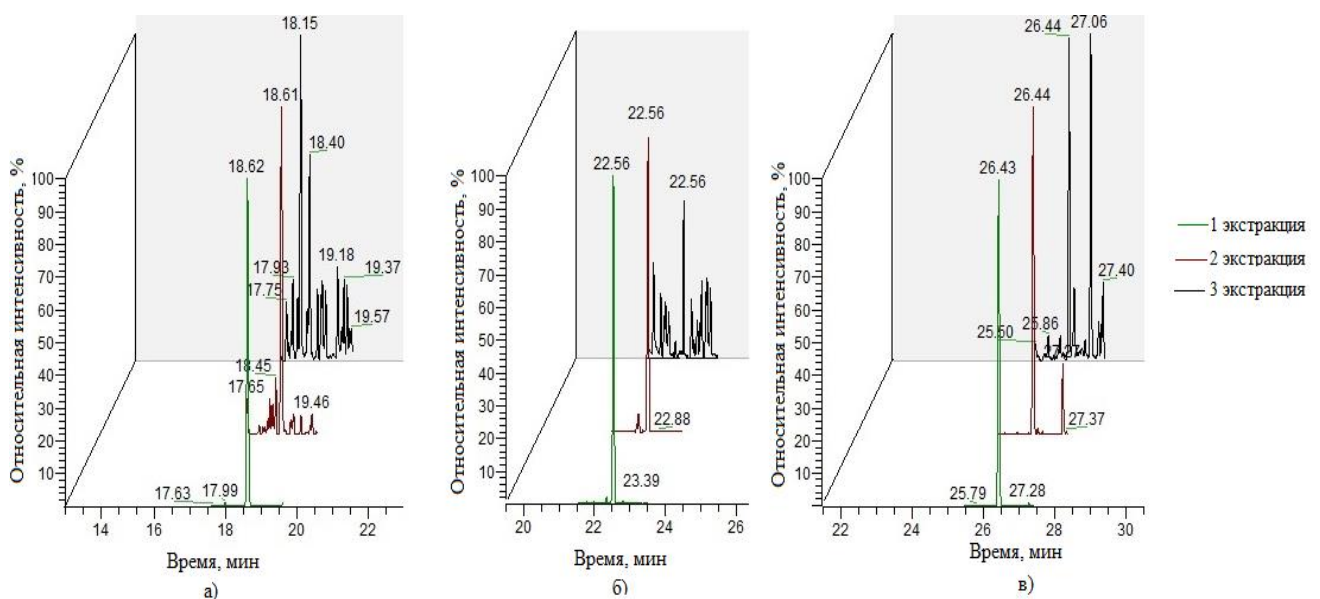


Рисунок 6 – Влияние количества экстракций на извлечение аналитов – МРТ (а), ТеВТ (б), МВТ (в)

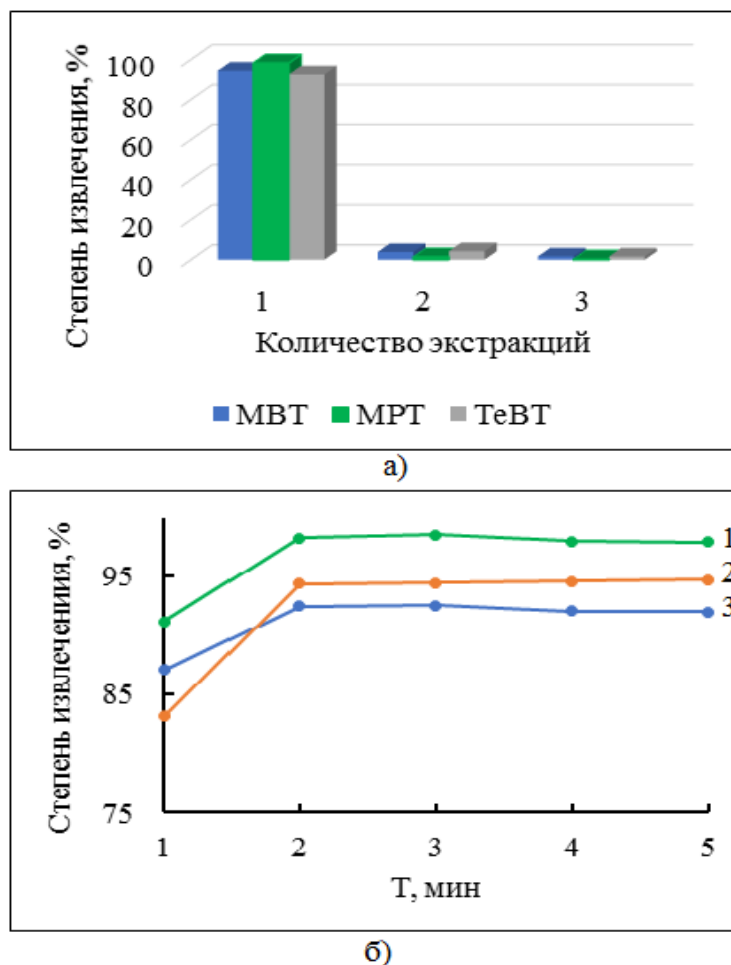


Рисунок 7 – Влияние объема гексана (а), времени экстракции (б) на степени извлечения аналитов – МРТ (1), МВТ (2), ТеВТ (3)

Из рисунков 6 и 7 видно, что максимальное извлечение аналитов происходит уже при экстракции 2 см³ гексана и после 2 мин перемешивания. Извлечение ООС оценивали путем ступенчатой экстракции стандартных растворов и анализа каждой порции экстракта. Степень извлечения для МВТ и МРТ после однократной экстракции составила 94,4 и 98,2 %, что показывает на достаточность однократной экстракции образцов 2 см³ гексана в течение 2 мин.

Построение градуировочных зависимостей проводили в оптимизированных условиях путем анализа модельных образцов, содержащих МВТ и МРТ в диапазоне 1–100 нг/дм³ (рисунок 8). Использование тетрабутилолова в качестве внутреннего стандарта предполагает отсутствие данного оловоорганического соединения в

анализируемых объектах для исключения получения заниженных результатов определения целевых соединений.

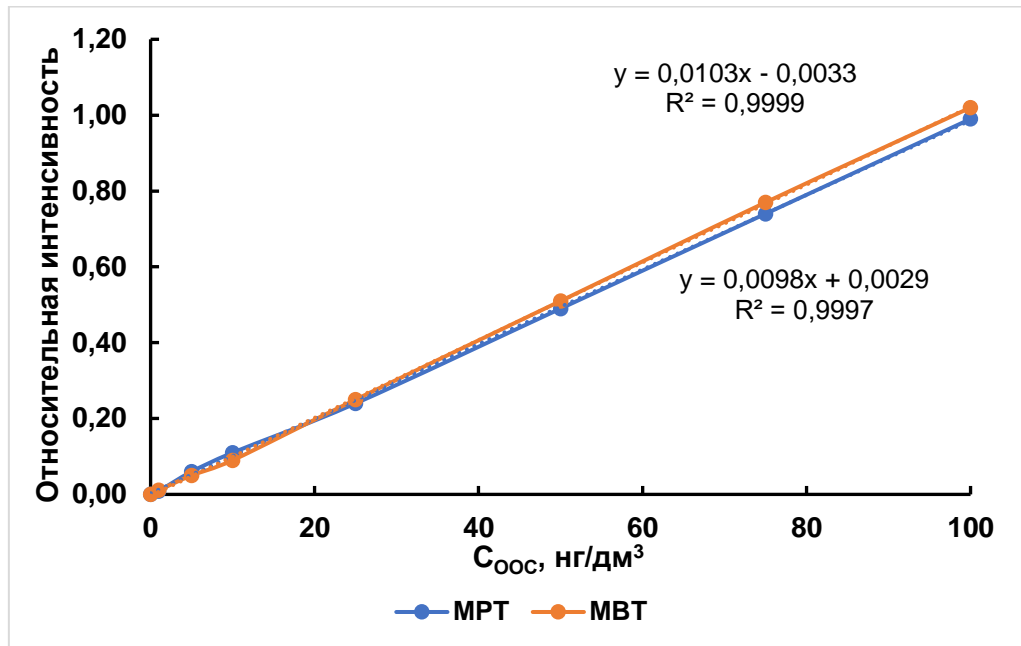


Рисунок 8 – Градуировочные зависимости МВТ и МРТ, построенные на деионизованной воде

Полученные коэффициенты аппроксимации превышали 0,999 для обоих аналитов. Пределы их обнаружения оценивали по соотношению сигнал/шум (S/N) = 3, и они составили 0,3 нг/дм³ для обоих аналитов, в то время как пределы их определения (S/N = 10) находились на уровне 1,0 нг/дм³.

С учетом полученных данных оптимизацию условий определения ООС проводили на модельных растворах морской воды с соленостью 6 и 18 ‰, а также реальных образцов Азовского (ст. Голубицкая) и Черного (г. Новороссийск, зерновой терминал) морей. Правильность определения подтверждали методом «введено-найдено», для этого в анализируемые образцы вод вносили добавки ООС с концентрациями 5, 30 и 75 нг/дм³. На рисунке 9 представлены масс-хроматограммы исследуемого образца морской воды Черного моря (г. Новороссийск, зерновой терминал) без добавки и с добавкой 30 нг/дм³ определяемых ООС. Полученные результаты, представленные в таблице 17,

позволяют сделать вывод об отсутствии матричного влияния на правильность и точность проведения анализа по подобранной схеме.

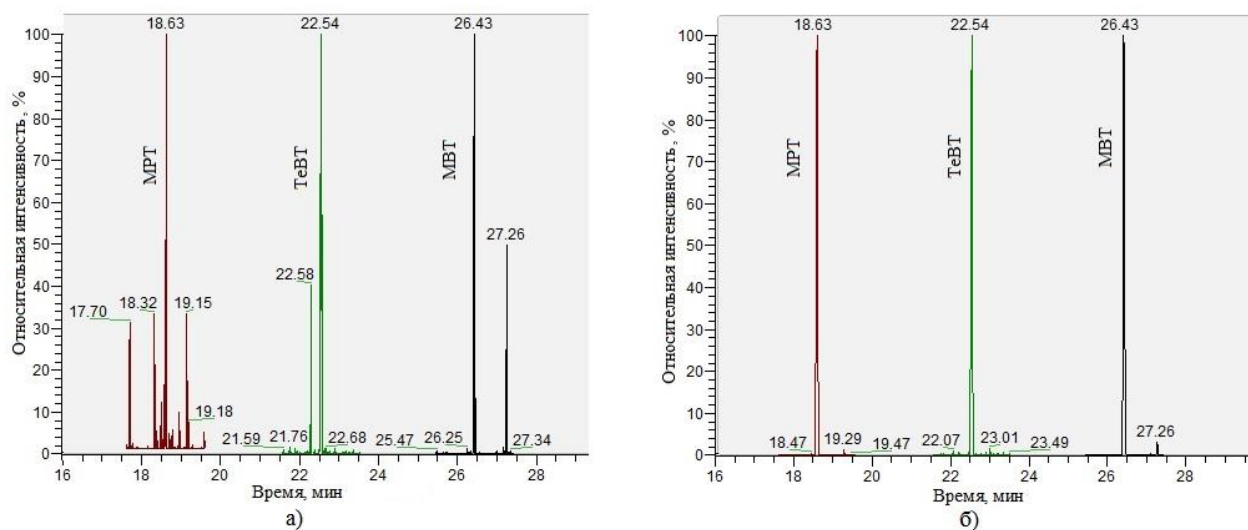


Рисунок 9 – Масс-хроматограммы исходного образца морской воды Черного моря (г. Новороссийск, зерновой терминал) (а) и с добавкой определяемых ООС 30 нг/дм³ (б)

С учетом полученных данных разработан способ определения монобутилолова и монофенилолова в образцах морской воды с различной соленостью. Оптимизированы параметры, влияющие на полноту протекания дериватизации (рН 4, $C_{\text{NaB}}(C_2H_5)_4$ 2 %, $T_{\text{дериватизации}}$ 10 мин) и эффективность экстракции ($V_{C_6H_{14}}$ 2 см³, $T_{\text{экстракции}}$ 2 мин) ООС в образцах морских вод. Степени извлечения для MBT и MPT составили 94,4 и 98,2 %, пределы определения для обоих аналитов составили 1,0 нг/дм³. Оценку матричных эффектов проводили внесением добавок стандартных образцов в анализируемые пробы на трех уровнях концентраций (низкая, средняя, высокая). Обработка полученных результатов позволила выяснить, что влияние матричных компонентов на результаты определения незначительно [210].

Таблица 17 – Результаты определения ООС в модельных растворах и реальных образцах Азовского и Черного морей ($n = 5, P = 0,95$)

Образец	Введено, нг/дм ³	Найдено, нг/дм ³	
		МВТ	МРТ
Модельный раствор морской воды с соленостью 6 ‰	0	< 1,0	< 1,0
	5	4,6 ± 0,9	4,6 ± 1,0
	30	26 ± 5	27 ± 5
	75	67 ± 14	65 ± 12
Модельный раствор морской воды с соленостью 18 ‰	0	< 1,0	< 1,0
	5	4,7 ± 0,9	4,6 ± 0,9
	30	25 ± 5	26 ± 5
	75	67 ± 13	68 ± 14
Азовское море (ст. Голубицкая)	0	< 1,0	< 1,0
	5	4,5 ± 0,9	4,5 ± 0,9
	30	26 ± 5	27 ± 6
	75	66 ± 13	68 ± 14
Черное море (г. Новороссийск, зерновой терминал)	0	< 1,0	< 1,0
	5	4,4 ± 0,9	4,5 ± 0,9
	30	26 ± 5	27 ± 5
	75	68 ± 14	67 ± 14

2.11 Особенности и ограничения ИСП-спектрометрического определения олова в природных водах

Использование хроматографических методов позволяет с высокой точностью и чувствительностью определять содержание индивидуальных ООС, однако, учитывая процессы метилирования неорганического олова, а также деградацию ООС, которые приводят к непостоянству вещественного состава олова в природных водах, актуальным является определение и неорганических форм нахождения олова. Содержание неорганического олова в поверхностных водах не регламентируется, но в объектах рыбохозяйственного значения его предельно допустимая концентрация составляет 112 мкг/дм³ [33].

Методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой предпочтительны при определении олова в природных объектах за счет их высокой

чувствительности, широкого диапазона определяемых концентраций и возможности их использования при прямом определении аналита.

2.11.1 Прямое определение олова методами ИСП-спектromетрии в природных водах

В этом разделе работы рассмотрены вопросы, связанные с особенностями прямого определения олова в поверхностных природных водах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС на примере анализа вод реки Кубань, Азовского и Черного морей, характеризующихся разной степенью солености.

Исследования проводили с использованием спектрометра iCAP 7400 DUO с аксиальным обзором плазмы и масс-спектрометра iCAP RQ. Режимы работы спектрометров (скорости потоков аргона и мощности ВЧ-генераторов приборов) устанавливали по результатам анализов растворов, приготовленных на деионизованной воде, модельной природной воде и модельной морской воде с концентрацией олова 50 мкг/дм³.

На рисунках 10-13 показаны результаты оптимизации параметров работы спектрометра iCAP 7400 DUO с использованием распылителя MicroMist 0,4 мл/мин. Аналогично проводили оптимизацию параметров работы для спектрометра iCAP RQ.

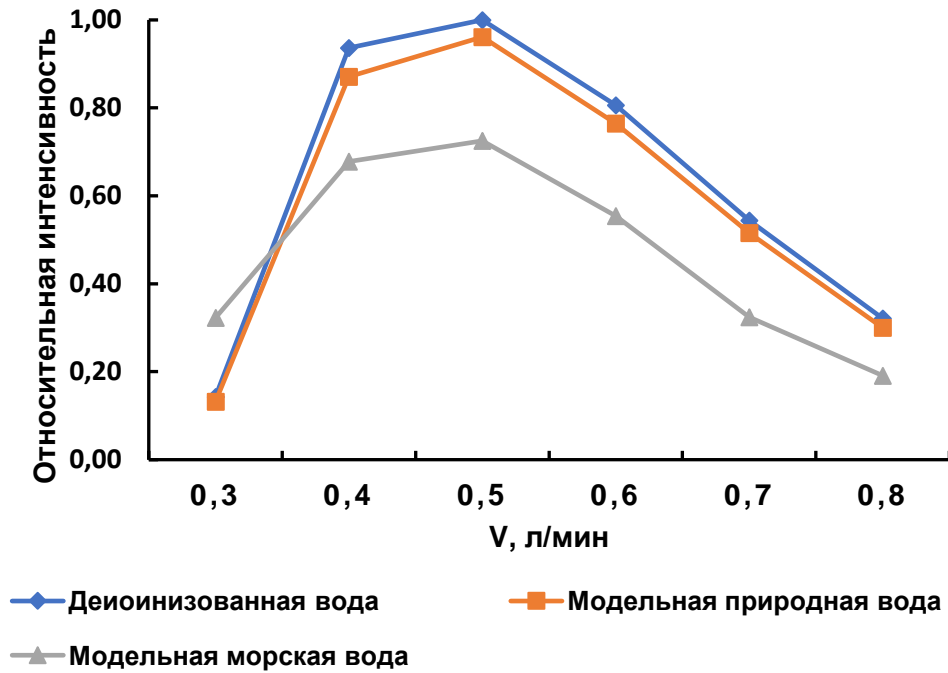


Рисунок 10 – Зависимость AC_{Sn} от скорости пробоподающего потока при использовании концентрического распылителя MicroMist 0,4 мл/мин

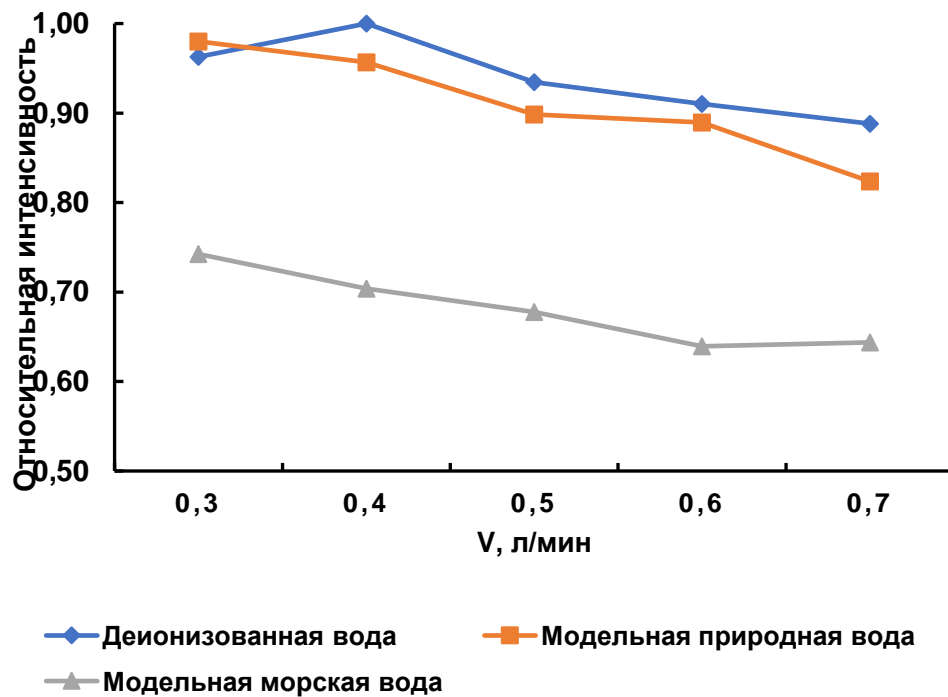


Рисунок 11 – Зависимость AC_{Sn} от скорости вспомогательного потока при использовании концентрического распылителя MicroMist 0,4 мл/мин

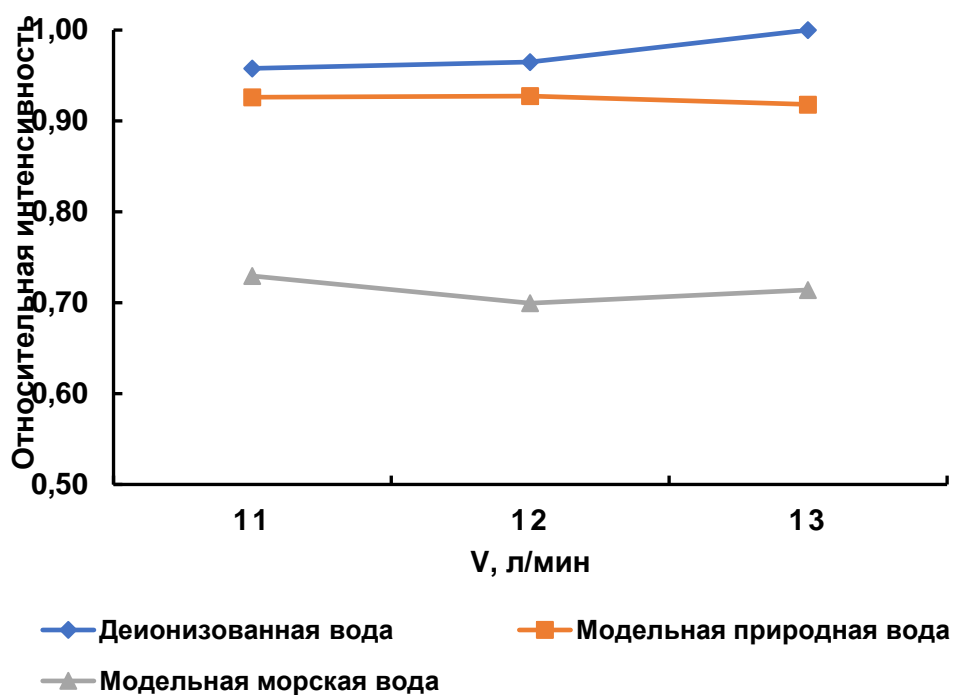


Рисунок 12 – Зависимость AC_{Sn} от скорости охлаждающего потока при использовании концентрического распылителя MicroMist 0,4 мл/мин

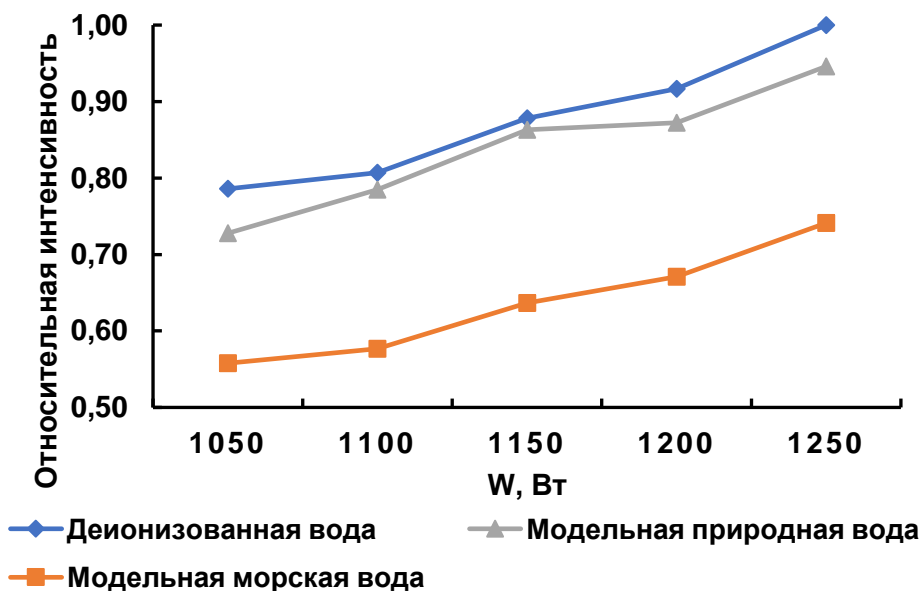


Рисунок 13 – Зависимость AC_{Sn} от мощности прибора при использовании концентрического распылителя MicroMist 0,4 мл/мин

Экспериментальные исследования показали, что вспомогательный и охлаждающий потоки аргона не оказывают значительного влияния на величину аналитического сигнала олова (AC_{Sn}). Вспомогательный и охлаждающий потоки аргона для iCAP-7400 составили 0,5 и 12 л/мин соответственно, для iCAP RQ – 0,8 и 15 л/мин соответственно.

Инструментальными характеристиками, оказывающими наибольшее влияние на AC_{Sn} , являются мощность ВЧ-генератора и скорость пробоподающего потока аргона. С увеличением мощности ВЧ-генераторов спектрометров повышалось значение AC_{Sn} , однако были выбраны значения, обеспечивающие оптимальный и стабильный уровень сигнала олова: для спектрометра iCAP-7400 – 1150 Вт и 1300 Вт для спектрометра iCAP RQ.

Можно заключить, что инструментальной характеристикой, в наибольшей мере влияющей на интенсивность аналитический сигнал олова, является скорость пробоподающего потока аргона. Зависимости AC_{Sn} от скорости пробоподающего потока аргона изучали с использованием различных концентрических распылителей по значению предела определения олова ($ПО_{Sn}$) в деионизованной воде и искусственной морской воде (таблица 18).

Таблица 18 – $ПО_{Sn}$ в водах с для разных концентрических распылителей

Концентрический распылитель, скорость подачи пробы	$ПО_{Sn}$, мкг/дм ³							
	Деионизованная вода		Деионизованная вода с увлажнением аргона		Модельный раствор морской воды с соленостью 33 ‰		Модельный раствор морской воды с соленостью 33 ‰ с увлажнением аргона	
	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
MicroMist 0,4 л/мин	0,30	0,03	0,30	0,03	0,65	1,90	0,50	1,75
SeaSpray EzyFit & EzyLok 2,0 л/мин	0,35	0,03	0,40	0,04	0,75	2,10	0,65	1,95
Conikal EzyFit & EzyLok, 1,0 л/мин	0,40	0,04	0,35	0,04	0,80	2,10	0,70	2,10
SeaSpray, 2,0 л/мин	0,65	0,04	0,50	0,03	0,65	2,05	0,60	2,05
Meinhard, 1,4 л/мин	0,70	0,06	0,65	0,05	0,80	2,15	0,75	2,15

Полученные данные показывают, что для обоих типов спектрометров оптимальным является концентрический распылитель MicroMist со скоростью подачи пробы 0,4 мл/мин, обладающий наименьшим диаметром отверстия, за счет чего обеспечивается большая дисперсность и равномерное сгорание образца в плазме аргона [145].

Поскольку объектами анализа были морские воды, совместное использование с пневматическим распылителем увлажнителя потока аргона позволило предотвратить отложение твердых частиц в системе ввода, а также получить меньшие значения PO_{Sn} при анализе модельного раствора морской воды с соленостью 33 ‰. В подобранных оптимальных условиях работы спектрометров провели исследования линейности диапазона определяемых концентраций олова, которые проводили при разных длинах волн эмиссии олова (189,989; 226,891; 235,484; 242,949; 270,651 нм) и различных изотопах олова (^{116}Sn ; ^{118}Sn ; ^{120}Sn).

Полученные градуировочные графики показали, что линейность зависимости AS_{Sn} от концентрации олова сохраняется в диапазоне концентраций аналита от 0 до 200 мкг/дм³ методами ИСП-АЭС (рисунок 14) и ИСП-МС (рисунок 15).

По коэффициентам аппроксимации полученных градуировочных графиков видно, что наибольшая чувствительность и точность определения аналита наблюдается при измерениях на длине волны 189.989 нм (рисунок 14), которая является характеристичной (свободной от спектральных наложений и наиболее чувствительной) для олова [134] ($R^2 = 1,000$).

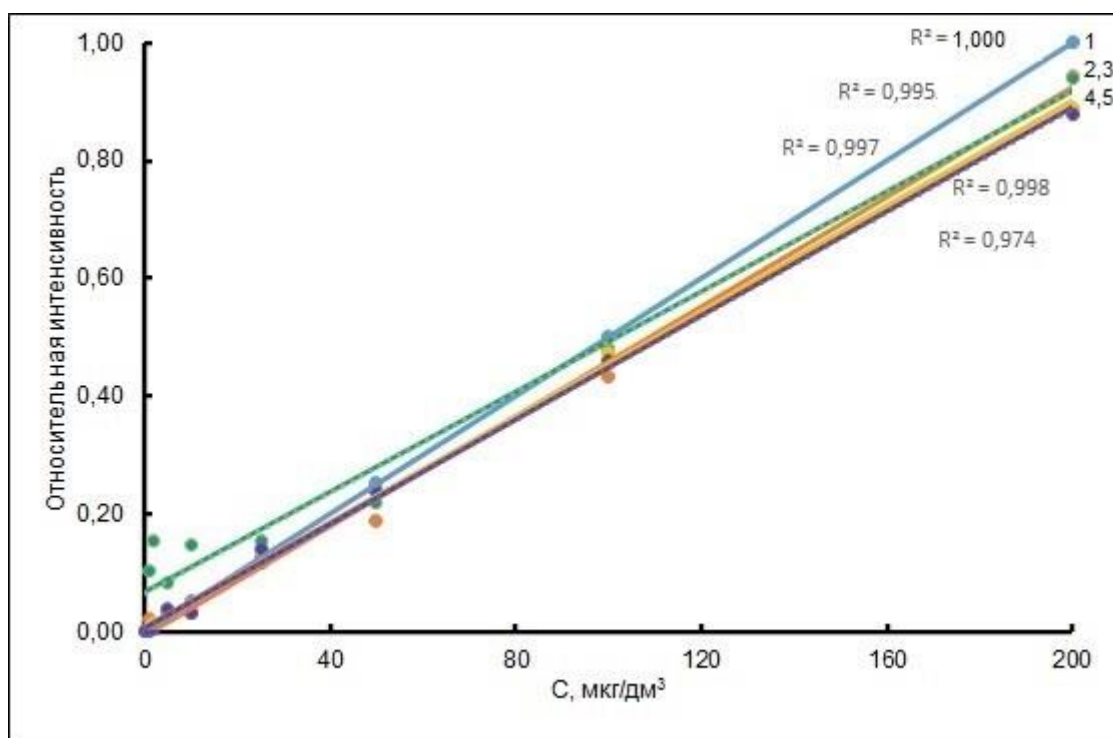


Рисунок 14 – Градуировочные зависимости, построенные на деионизованной воде, при ИСП-АЭС-определении олова на длинах волн 189,989 нм (1), 226,891 нм (2), 270,651 нм (3), 235,484 нм (4) и 242,949 нм (5)

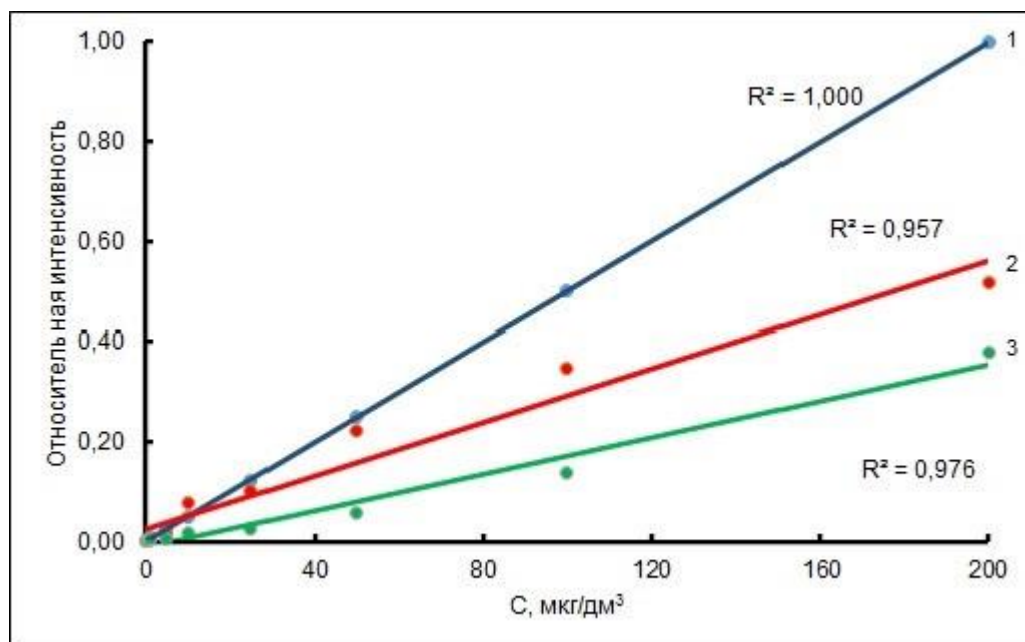


Рисунок 15 – Градуировочные зависимости, построенные на деионизованной воде, при ИСП-МС-определении олова на изотопах ^{120}Sn (1), ^{118}Sn (2) и ^{116}Sn (3)

Из рассмотренных изотопов выбрали ^{120}Sn , имеющий наименьшие интерференции [139] и, как следует из рисунка 15, его коэффициент аппроксимации равен 1,000. Изобарная помеха на изотоп ^{120}Sn возможна только со стороны изотопа ^{120}Te [140]. Учитывая соотношение рассматриваемых изотопов по их распространенности (32,6 для ^{120}Sn и 0,1 для ^{120}Te) [50] и низкую концентрацию ^{120}Te в природных водах, влиянием данной изобарной интерференции в исследуемой системе можно пренебречь. Полиатомные интерференции на ^{120}Sn возможны со стороны $^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}$, $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}$, $^{108}\text{Pd}^{12}\text{C}$, $^{104}\text{Pd}^{14}\text{N}$, однако содержание рутения и палладия в природных водах не настолько велико, чтобы оказать влияние на определение олова [139]. Кроме того, несмотря на использование относительно высокой концентрации HCl , полиатомные интерференции соединений на основе хлора также не ожидалось. Оптимальные условия работы спектрометров для определения олова в природных водах сведены в таблице 8.

В оптимизированных условиях проведения анализа оценивали пределы определения олова в стабилизированных 1 %-ом HCl модельных растворах, приготовленных на деионизованной воде, модельной пресной воде и модельных морских водах с различной соленостью по наименьшему аналитическому сигналу, значимо отличающемуся от сигнала контрольного опыта при доверительной вероятности $P=0,95$ [211]. Методом ИСП-МС в водах с различной соленостью получены PO_{Sn} в диапазоне от 0,03 мкг/дм³ в деионизованной воде и 1,75 мкг/дм³ в модельной морской воде с соленостью 33 ‰ (таблица 19). Для метода ИСП-АЭС PO_{Sn} меняется от 0,30 мкг/дм³ в деионизованной воде до 0,50 мкг/дм³ в модельной морской воде с соленостью 33 ‰.

Таблица 19 – PO_{Sn} в деионизованной воде, модельных растворах природной и морской воды с различной соленостью

Образец	PO_{Sn} , мкг/дм ³	
	ИСП-МС	ИСП-АЭС
Деионизованная вода	0,03	0,30
Модельный раствор пресной воды с соленостью 0,5 ‰	0,06	0,32
Модельный раствор морской воды с соленостью 6 ‰	0,33	0,37
Модельный раствор морской воды с соленостью 18 ‰	0,42	0,45
Модельный раствор морской воды с соленостью 33 ‰	1,75	0,50

2.11.1.1 Матричные помехи при анализе морских вод и способы их устранения

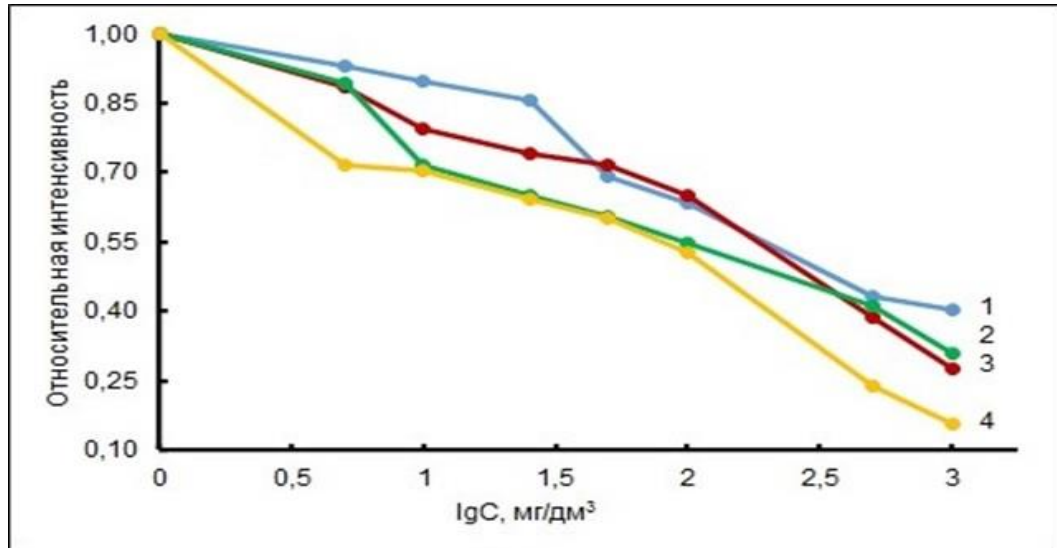
Минеральный (матричный) состав морских вод (таблица 20) в отличие от пресных вод, как правило, стабилен [205-207]. Данный факт позволяет провести достаточно корректные исследования по влиянию качественного и количественного соотношения содержащихся в исследуемых морских водах компонентов на AC_{Sn} .

Таблица 20 – Основные компоненты морских и пресных вод по данным [205-207]

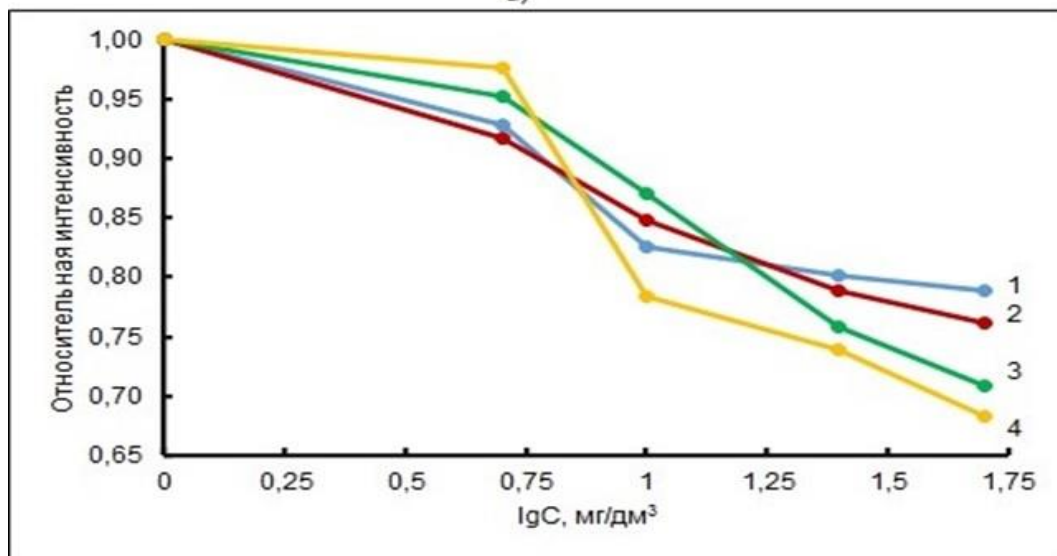
Компонент	$C_{\text{компонента}}$, мг/дм ³	
	Морская вода	Пресная вода
Na^+	11000	4-11
K^+	400	0-2
Mg^{2+}	1300	2-6
Ca^{2+}	400	4-31
Cl^-	19000	5-12
SO_4^{2-}	2500	2-24
HCO_3^-	0	31-90

С учетом данных по качественному и количественному ионному составу природных вод изучили влияние катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) и анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и PO_4^{3-}) – основных макрокомпонентов морской воды на AC_{Sn} при ИСП-

МС и ИСП-АЭС определении олова. Для этого в деионизованную воду, содержащую 10 мкг/дм³ аналита, вносили различные концентрации основных макрокомпонентов морской воды и изучали их влияние на АС_{Sn} (рисунки 16 и 17).

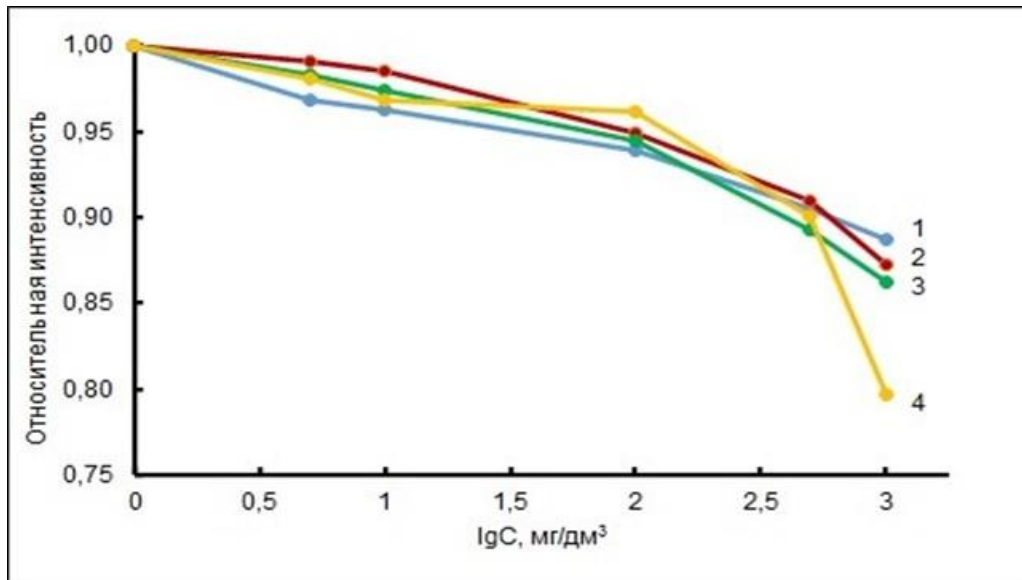


а)

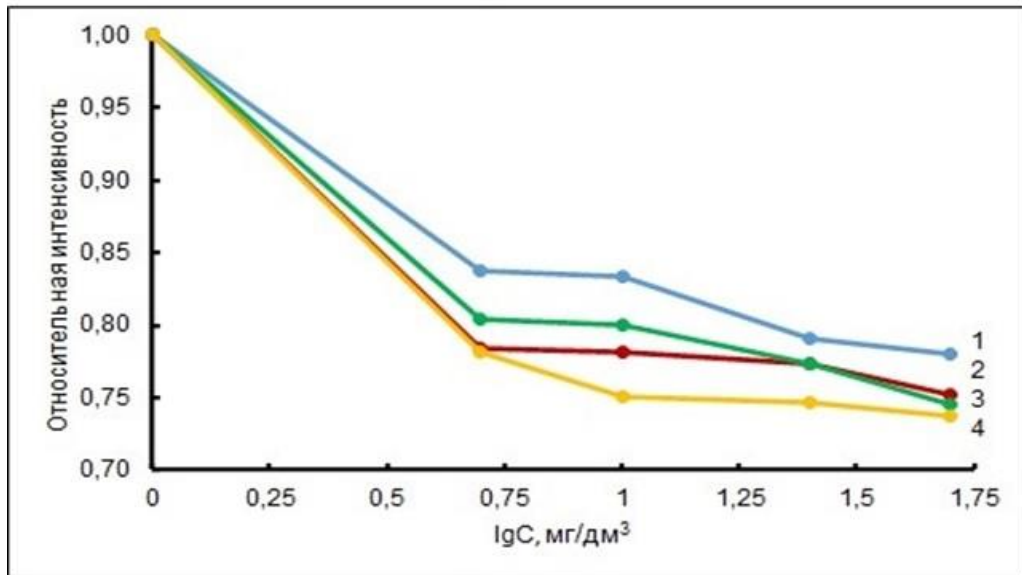


б)

Рисунок 16 – Влияние катионов (а) – Mg²⁺ (1), Ca²⁺ (2), Na⁺ (3), K⁺ (4) и анионов (б) – PO₄³⁻ (1), Cl⁻ (2), NO₃⁻ (3), SO₄²⁻ (4) на АС_{Sn} при ИСП-МС-определении олова в деионизованной воде (концентрация аналита в воде – 100 мкг/дм³)



а)



б)

Рисунок 17 – Влияние катионов (а) – K⁺ (1), Mg²⁺ (2), Ca²⁺ (3), Na⁺ (4) и анионов (б) – PO₄³⁻ (1), SO₄²⁻ (2), Cl⁻ (3), NO₃⁻ (4) на AC_{Sn} при ИСП-АЭС-определении олова в деионизованной воде (концентрация аналита в воде – 100 мкг/дм³)

По представленным на рисунках 16 и 17 данным видно, что высокие концентрации катионов морской воды (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺) в большей мере влияли на AC_{Sn} при ИСП-МС определении олова (рисунок 16, а). По мнению авторов [212], такое матричное влияние катионов морской воды на AC_{Sn}, вероятно, связано с поведением легкоионизирующихся элементов при введении образца в плазменную

горелку и процессами атомизации и ионизации, протекающими в ней. В случае ИСП-МС это может также быть связано с транспортировкой образующихся ионов через отверстия конусов до ионной оптики детектора. При концентрациях анионов морской воды (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и PO_4^{3-}) менее 10 мг/дм^3 также наблюдали значительное снижение AC_{Sn} , что видно из рисунка 16, б.

При ИСП-АЭС определениях снижение AC_{Sn} наблюдали при больших концентрациях Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} – выше 100 мг/дм^3 , а значительное влияние анионов – при их концентрациях в воде более 1 мг/дм^3 (рисунок 17). Концентрация натрия на уровне 11 г/дм^3 снижала AC_{Sn} на 30 %, калия ($0,4 \text{ г/дм}^3$) – 10 %, кальция ($0,4 \text{ г/дм}^3$) – 12 %, магния ($1,3 \text{ г/дм}^3$) – 14 %, а при концентрации каждого из анионов выше 25 мг/дм^3 AC_{Sn} линейно снижался на 23-25 %.

Совместное влияние матричных компонентов на AC_{Sn} при ИСП-АЭС и ИСП-МС определениях изучали по градуировочным зависимостям (диапазон концентраций олова $1\text{-}200 \text{ мкг/дм}^3$), приготовленных на деионизованной воде, модельной природной воде и модельных морских водах с различной соленостью ($0,5 \text{ ‰}$ – природная вода, 6 ‰ – вода Азовского моря и 18 ‰ – поверхностная вода Черного моря). Как видно по рисункам 18 и 19, с повышением солености морской воды наклон градуировочного графика снижается вне зависимости от используемого способа детектирования. При этом наклон градуировочного графика при анализе модельного раствора природной воды близок к наклону графика на деионизованной воде, что говорит о минимальном влиянии со стороны матрицы при определении олова.

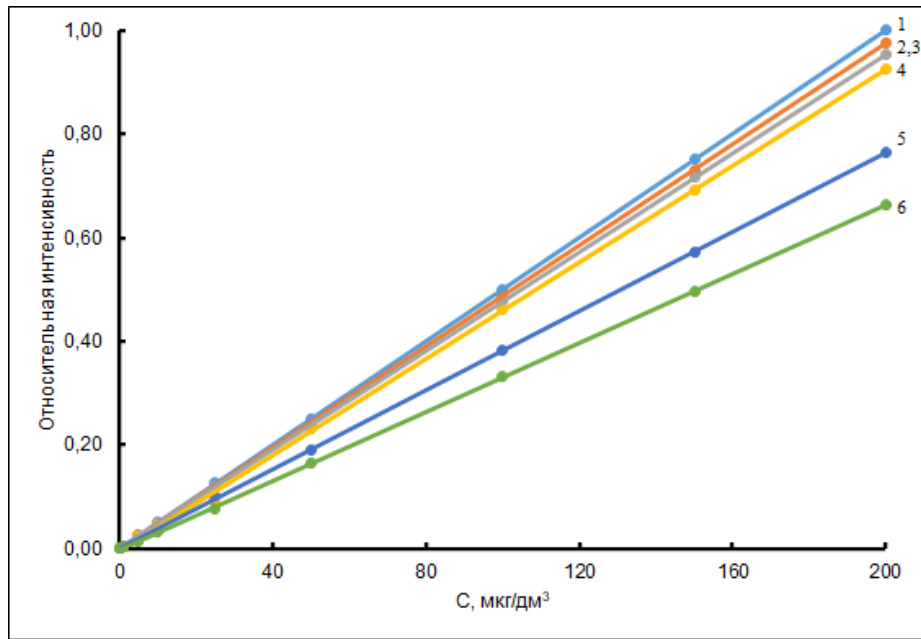


Рисунок 18 – Градуировочные зависимости на деионизованной воде (1), модельной природной воде (2), модельной морской воде с соленостью 6 ‰ (5) и разбавленной в 50 раз (3), модельной морской воде с соленостью 18 ‰ (6) и разбавленной в 100 раз (4) при ИСП-АЭС определении олова

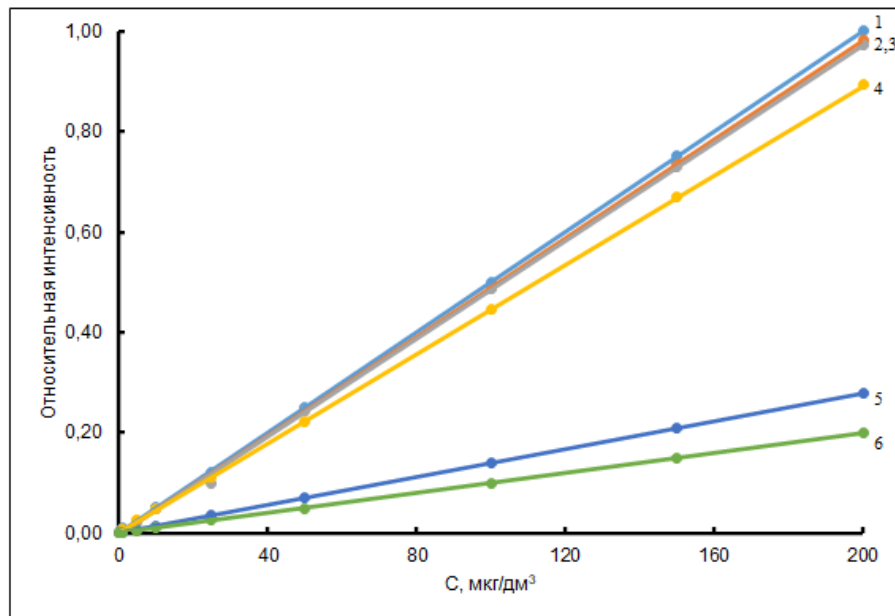


Рисунок 19 – Градуировочные зависимости на деионизованной воде (1), модельной природной воде (2), модельной морской воде с исходной соленостью 6 ‰ (5) и разбавленной в 50 раз (3), модельной морской воде с исходной соленостью 18 ‰ (6) и разбавленной в 100 раз (4) при ИСП-МС определении олова

Результаты экспериментальных исследований показывают на необходимость устранения или снижения влияния матрицы при прямом определении олова обоими спектрометрическими методами в исследуемых объектах. На рисунках 20 и 21 приведены данные по матричному влиянию основных компонентов на AC_{Sn} (концентрация аналита 100 мкг/дм^3) при разбавлении модельных образцов морской воды с соленостью 6 ‰ и 18 ‰ при ИСП-АЭС и ИСП-МС определении олова, концентрация которого выбиралась с учетом ПДК (112 мкг/дм^3).

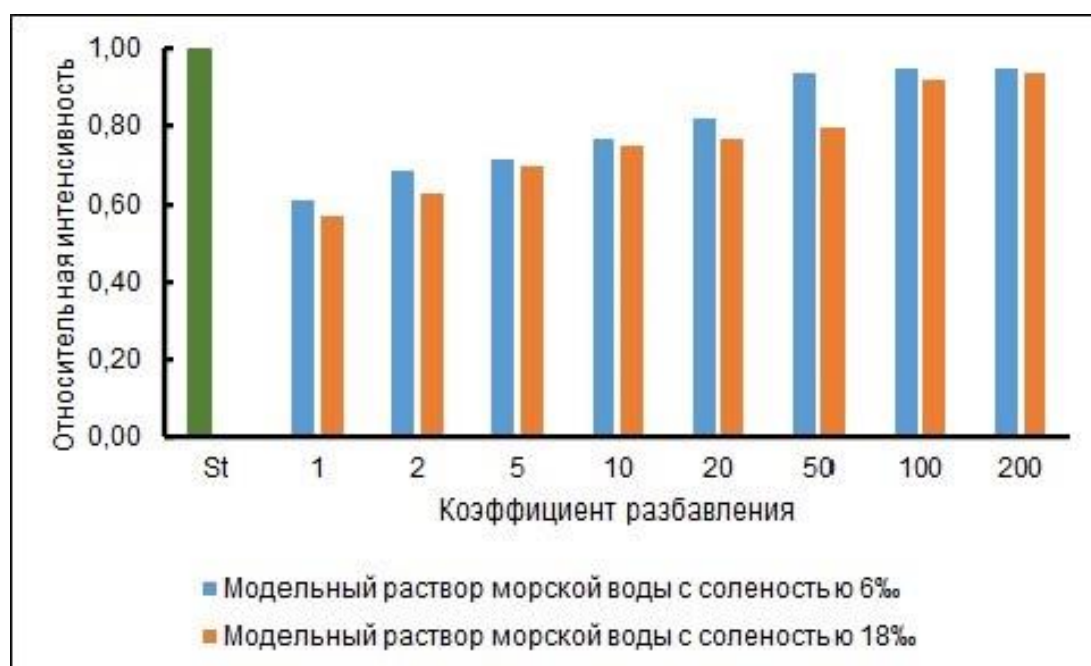


Рисунок 20 – Влияние разбавления модельных образцов морской воды при ИСП-АЭС определении олова (концентрация аналита – 100 мкг/дм^3)

Значительное снижение AC_{Sn} при концентрации аналита 100 мкг/дм^3 наблюдали при анализе неразбавленных модельных морских вод с соленостью 6 ‰ и 18 ‰ с использованием метода ИСП-АЭС (до 40 %) и ИСП-МС (до 80 %). Нивелирование матричного влияния достигали разбавлением исследуемых образцов деионизованной водой до 100 раз при солености 18 ‰ и до 50 раз при солености 6 ‰ (рисунки 20 и 21). Это подтверждают градуировочные графики, наклон которых при таком уровне разбавления становится близок к наклону графиков на модельной пресной воде (рисунки 18 и 19).

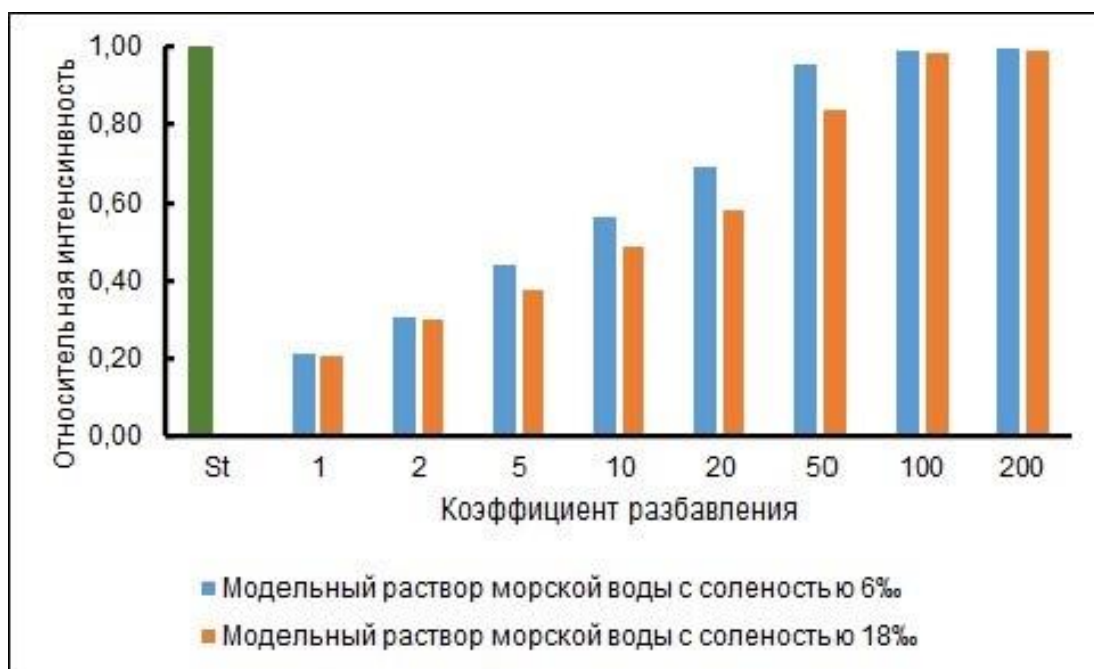


Рисунок 21 – Влияние разбавления модельных образцов морской воды при ИСП-МС определении олова (концентрация аналита – 100 мкг/дм³)

Была изучена возможность унификации градуировочных зависимостей для проведения анализа образцов воды. Соленость воды Азовского моря колеблется в зависимости от региона от 4 ‰ до 11 ‰ за исключением эстуарных районов, в которых соленость может быть менее 1 ‰, а также области открытого моря, характеризующиеся максимальной соленостью 14 ‰) [7]. Соленость воды Черного моря более стабильна и, в основном, колеблется в пределах 3-4 ‰ от среднего значения 18 ‰ [9]. Поэтому оценивали возможность ИСП-спектрометрического определения олова в диапазоне концентраций 0,50-10,0 мкг/дм³ с использованием градуировочных зависимостей с соленостью 6 ‰ и 18 ‰ для образцов модельной морской воды с различным уровнем минерализации (4-22 ‰) (рисунок 22).

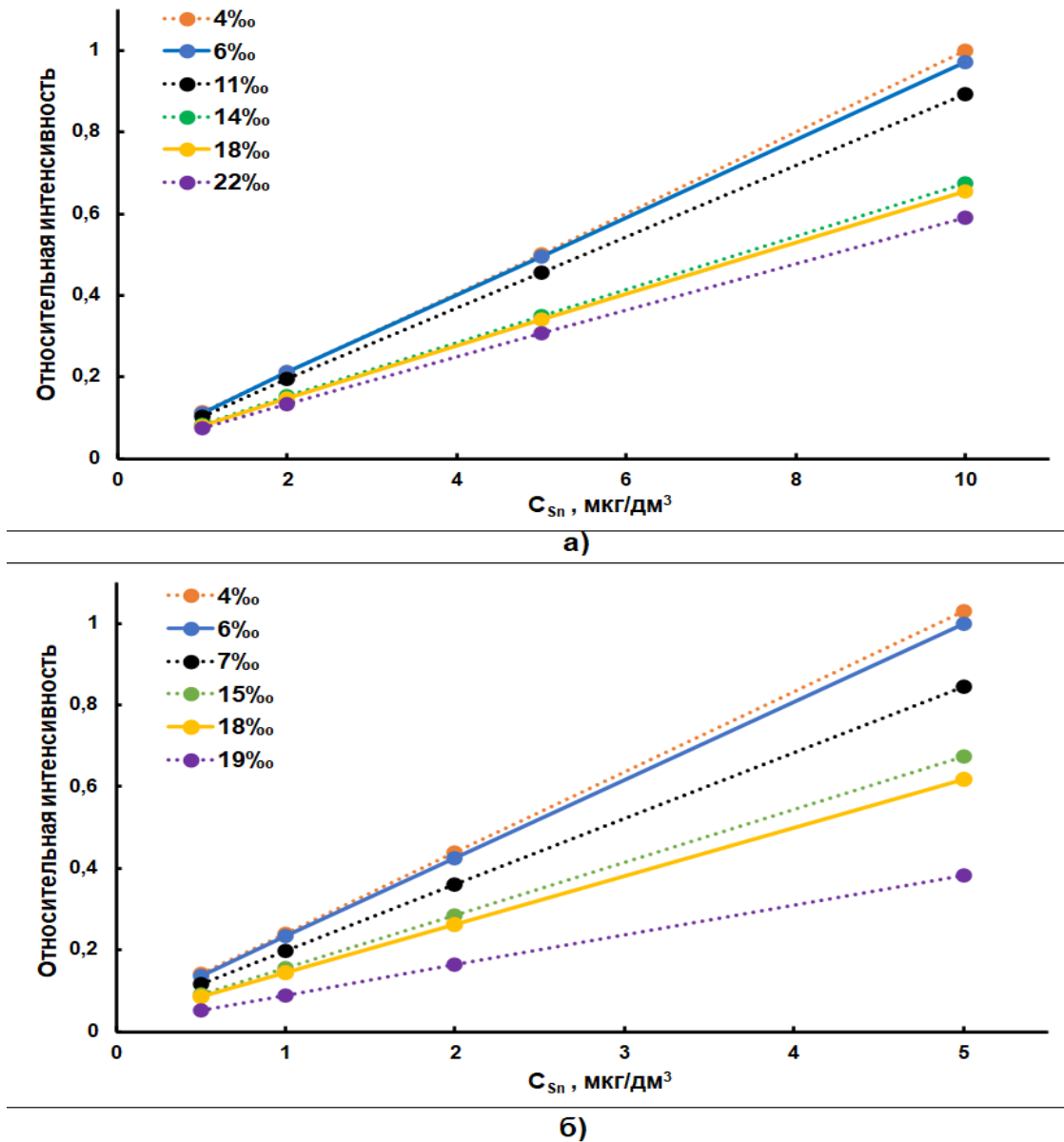


Рисунок 22 – Определение олова в модельных морских водах в диапазонах солености 4-22 ‰ (а, ИСП-АЭС) и 4-19 ‰ (б, ИСП-МС)

ИСП-АЭС определение олова в модельных морских водах с использованием градуировочных зависимостей на модельных морских водах возможно во всем интервале соленостей Азовского (от 4 ‰ до 11 ‰) и Черного (от 14 ‰ до 22 ‰) морей (рисунок 22, а). При этом использование градуировочной зависимости усредненной солености заданного диапазона концентраций каждого из объектов анализа позволяет нивелировать матричное влияние образцов, уровень минерализации которых отличен от усредненного значения.

Метод ИСП-МС в большей степени подвержен матричным влияниям [213]. В этом случае максимальная соленость образцов вод не может превышать солености построенной градуировочной зависимости – 6 ‰ и 18 ‰ (рисунок 22, б). Увеличение солености образцов на 1 ‰ от средних значений приводит к снижению AC_{Sn} до 40 %. С другой стороны, уменьшение солености образцов до 4 ‰ и 15 ‰ практически не оказывает влияния на AC_{Sn} , что позволяет получать удовлетворительные результаты в пределах установленной погрешности анализа.

Используя градуировочные зависимости с учетом усредненных значений солености вод Азовского и Черного морей возможно проведение анализа образцов, отобранных в большей части данных водных экосистем без дополнительного определения солености. Определение солености морской воды – весьма несложный процесс, и может проводиться при проведении пробоотбора [206]. Также стоит отметить, что значения солености в акваториях исследуемых водных экосистем достаточно изучены и доступны [7,9], эти данные можно также использовать при построении градуировочных зависимостей для дальнейшего ИСП-определения аналита.

С учетом всех оптимизированных условий проанализировали реальные образцы природных вод реки Кубань, Азовского и Черного морей. Правильность прямого ИСП-МС и ИСП-АЭС определения олова оценивали методом «введено-найдено». В анализируемые реальные образцы вод вводили стандартные добавки олова с концентрацией 1,0, 5,0 и 10,0 мкг/дм³. Выбор концентрации олова в добавке был обусловлен его содержаниями в исходных образцах. Результаты ИСП-МС и ИСП-АЭС определения олова в образцах пресной и морской воды получали с использованием градуировочных зависимостей, построенных на деионизованной воде, модельной пресной воде и модельной морской воде (таблица 21).

Поскольку концентрация олова во всех проанализированных образцах природных вод не превышала 5,0 мкг/дм³, то применение техники разбавления в этом случае весьма проблематично. Поэтому использовали градуировочные зависимости, построенные на модельной пресной или морской воде. Как видно из таблицы 21, содержание олова в пресной воде реки Кубань составляет 0,13 мкг/дм³.

В Азовском море концентрация олова в воде, в зависимости от места отбора проб, составила менее $0,33 \text{ мкг/дм}^3$ (ст. Тамань) и $1,8 \text{ мкг/дм}^3$ (г. Темрюк, торговый порт). В Черном море концентрация олова в образцах морской воды, отобранной в г. Новороссийске, выше и колебалась от $0,55 \text{ мкг/дм}^3$ (набережная) до $1,5 \text{ мкг/дм}^3$ (морской порт) и $2,1 \text{ мкг/дм}^3$ (зерновой терминал).

Методы дают удовлетворительные результаты точности и сходимости при определении олова в диапазоне концентраций аналита от $0,33 \text{ мкг/дм}^3$ (ИСП-МС) и $0,37 \text{ мкг/дм}^3$ (ИСП-АЭС) до 5 мкг/дм^3 в пресной воде или морской воде с низким уровнем солености (Азовское море) с использованием градуировочной зависимости на деионизованной воде. Для определения олова в морской воде с уровнем солености выше 6 ‰ при концентрации олова более $5,0 \text{ мкг/дм}^3$ методами ИСП-МС и ИСП-АЭС требуется использование градуировочной зависимости, построенной на модельной морской воде с учетом солености объекта.

Таблица 21 – Результаты определения олова в пробах воды Черного и Азовского морей, пресной воды р. Кубань

Введено олова, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³			
	ИСП-МС		ИСП-АЭС	
	по градуировочной зависимости, построенной на деионизованной воде	по градуировочной зависимости, построенной на модельной пресной или морской воде*	по градуировочной зависимости, построенной на деионизованной воде	по градуировочной зависимости, построенной на модельной пресной или морской воде*
Пресная вода (р. Кубань)				
0	0,13 ± 0,02	0,14 ± 0,02	< 0,30	< 0,30
1,0	1,16 ± 0,24	1,14 ± 0,17	0,96 ± 0,14	1,12 ± 0,17
5,0	5,23 ± 0,78	5,31 ± 0,79	5,17 ± 0,78	5,26 ± 0,79
10,0	9,92 ± 1,48	10,17 ± 1,52	10,34 ± 1,55	10,47 ± 1,57
Черное море (г. Новороссийск, зерновой терминал)				
0	<0,42	2,23 ± 0,33	0,47 ± 0,07	2,34 ± 0,35
1,0	0,67 ± 0,11	3,30 ± 0,49	1,31 ± 0,19	3,31 ± 0,35
5,0	2,87 ± 0,43	7,03 ± 1,05	3,51 ± 0,55	7,45 ± 1,12
10,0	6,28 ± 0,94	12,15 ± 1,82	7,16 ± 1,05	12,21 ± 1,84
Черное море (г. Новороссийск, порт)				
0	< 0,42	1,45 ± 0,22	0,53 ± 0,08	1,61 ± 0,25
1,0	0,75 ± 0,11	2,53 ± 0,38	1,19 ± 0,18	2,53 ± 0,38
5,0	3,63 ± 0,54	6,31 ± 0,95	3,65 ± 0,55	6,81 ± 1,02
10,0	7,31 ± 1,09	11,46 ± 1,72	6,68 ± 1,00	11,75 ± 1,76
Черное море (г. Новороссийск, набережная)				
0	< 0,42	0,63 ± 0,09	< 0,45	0,57 ± 0,09
1,0	0,83 ± 0,13	1,79 ± 0,27	0,87 ± 0,15	1,71 ± 0,26
5,0	3,86 ± 0,58	5,51 ± 0,85	3,16 ± 0,50	5,82 ± 0,87
10,0	7,94 ± 1,19	10,53 ± 1,57	6,43 ± 0,95	10,63 ± 1,59
Черное море (г. Туапсе)				
0	< 0,42	< 0,42	< 0,45	< 0,45
1,0	0,76 ± 0,11	0,89 ± 0,13	0,67 ± 0,10	1,14 ± 0,17
5,0	3,92 ± 0,59	6,51 ± 0,98	4,12 ± 0,62	5,13 ± 0,77

Продолжение таблицы 21

10,0	$7,93 \pm 1,21$	$11,60 \pm 1,71$	$7,91 \pm 1,2$	$9,91 \pm 2,94$
Азовское море (ст. Голубицкая, Темрюкский торговый порт)				
0	$0,45 \pm 0,07$	$1,75 \pm 0,26$	$0,62 \pm 0,09$	$1,83 \pm 0,28$
1,0	$0,94 \pm 0,14$	$2,93 \pm 0,44$	$0,85 \pm 0,13$	$2,96 \pm 0,45$
5,0	$4,38 \pm 0,66$	$6,65 \pm 1,00$	$3,84 \pm 0,58$	$6,81 \pm 1,02$
10,0	$6,76 \pm 1,01$	$11,58 \pm 1,74$	$6,39 \pm 0,95$	$11,97 \pm 1,81$
Азовское море (ст. Тамань)				
0	$< 0,33$	$< 0,33$	$< 0,37$	$< 0,37$
1,0	$0,87 \pm 0,13$	$1,12 \pm 0,17$	$0,72 \pm 0,11$	$1,07 \pm 0,16$
5,0	$4,22 \pm 0,61$	$6,13 \pm 0,91$	$4,51 \pm 0,67$	$4,92 \pm 0,73$
10,0	$6,43 \pm 0,92$	$11,52 \pm 1,7$	$9,10 \pm 1,37$	$10,11 \pm 1,52$

* градуировочные графики для р. Кубань строили на деионизованной воде, для Азовского моря на модельной морской воде с соленостью 6 ‰ и для Черного моря на модельной морской воде с соленостью 18 ‰

Оценивали возможности и ограничения определения олова в водах Азовского и Черного морей методами ИСП-МС и ИСП-АЭС без использования приемов предварительного разделения и концентрирования. С повышением солености морской воды снижался наклон градуировочного графика вне зависимости от используемого метода детектирования. Для нивелирования матричного влияния морской воды на аналитический сигнал олова предложено разбавление образца до 100 раз, или использование градуировочной зависимости, построенной на модельной морской воде с учетом солености объекта. В оптимизированных условиях установили пределы определения олова, составившие для модельной природной воды с соленостью 0,5 ‰ 0,06 мкг/дм³ для метода ИСП-МС и 0,32 мкг/дм³ для метода ИСП-АЭС, для модельной морской воды с соленостью 6 ‰ 0,33 и 0,37 мкг/дм³ и для модельной морской воды с соленостью 18 ‰ 0,42 и 0,45 мкг/дм³ соответственно [214].

2.11.2 Особенности ИСП-спектрометрического определения олова с генерацией гидридов в природных водах

Для нивелирования матричных помех, а также достижения высокой селективности и чувствительности анализа в аналитической практике часто применяют различные модификации ввода образцов в плазму, в частности генерацию гидридов [89,152,155,156]. В данном разделе рассмотрели вопросы, касающиеся определения неорганических форм нахождения олова с помощью генерации гидридов методами ИСП-АЭС и ИСП-МС в поверхностных природных водах реки Кубань, Азовского и Черного морей.

Оптимизировали инструментальные параметры спектрометров и условия генерации гидридов олова для получения максимального отношения аналитического сигнала олова к сигналу фона Руководствуясь инструкцией по эксплуатации приборов [134] выбрали оптимальные параметры работы приборов: мощности приборов, скорости вспомогательного и охлаждающего потоков.

Оптимизация скорости пробоподающего потока аргона, в соответствии с руководствами по эксплуатации приборов, проводится на стандартном растворе, содержащем 50 мкг/дм³ Sn и 1 % HCl. Полученные результаты оптимизации скорости пробоподающего потока для ИСП-АЭС определения представлены на рисунке 23, для ИСП-МС результаты аналогичны.

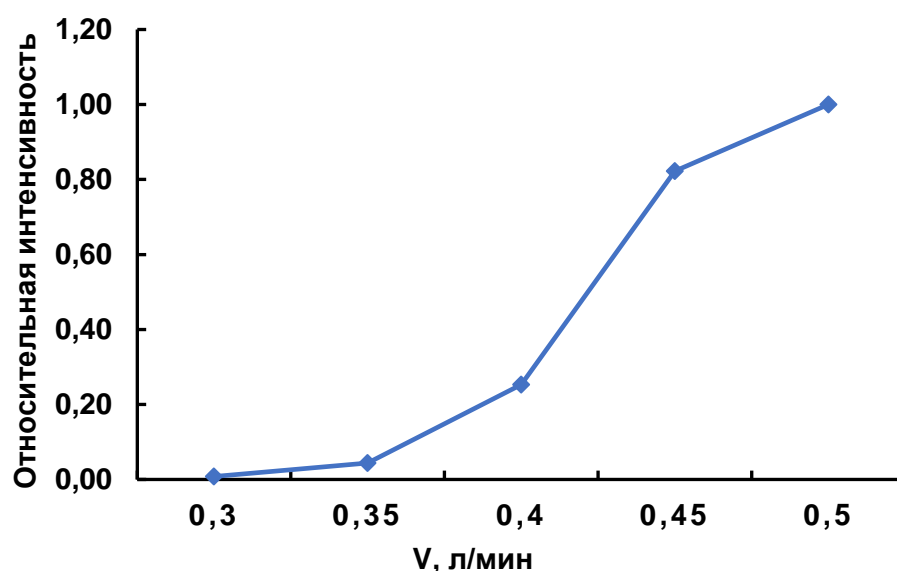
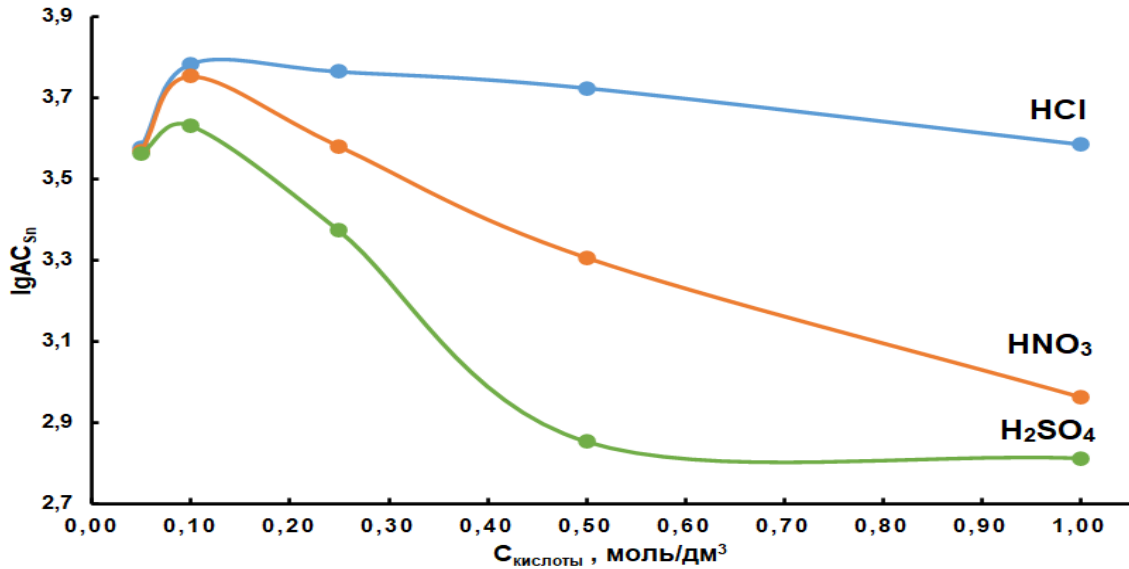


Рисунок 23 – Оптимизация скорости пробоподающего потока аргона при использовании гидридной приставки

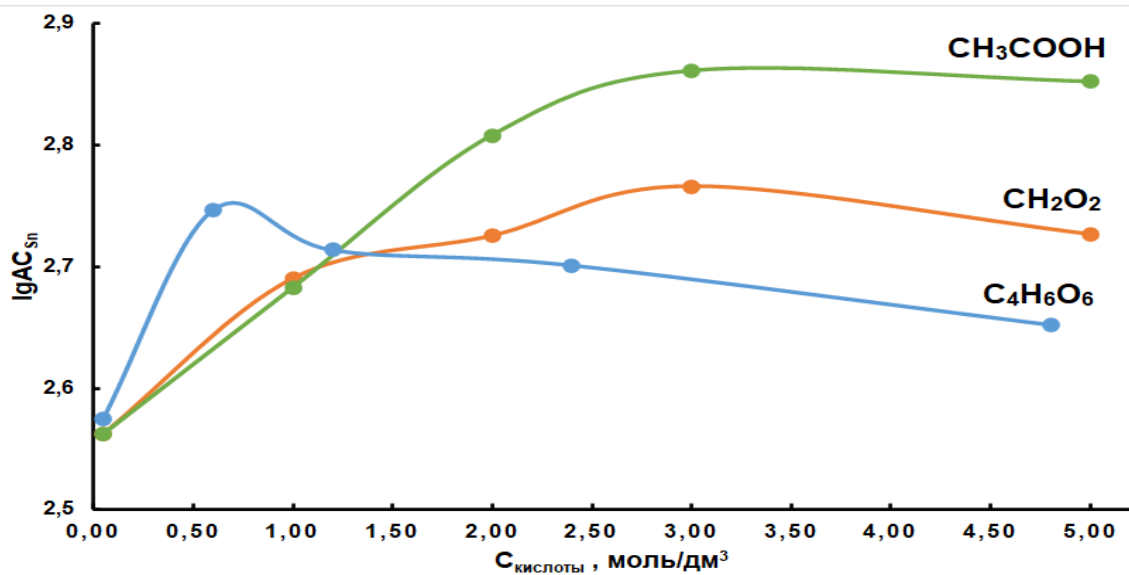
С увеличением скорости пробоподающего потока аргона повышалась и интенсивность аналитического сигнала олова. Оптимальной оказалась скорость 0,45 л/мин, поскольку более высокие ее значения приводили к тому, что используемый для разделения водной фазы пробы и содержащей гидриды газовой фазы тефлоновый фильтр достаточно быстро становился проницаемым для воды. Это снижает правильность получаемых результатов, также при скорости пробоподающего потока более 0,45 л/мин заметно снижалась стабильность работы плазмы. Оптимальные параметры работы спектрометров с учетом рекомендаций разработчиков гидридной системы приведены в таблице 9.

Генерацию гидридов проводили с использованием восстановителя – NaBH_4 , и ряда окислителей – HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , CH_2O_2 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. 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 (рисунок 24). Оптимальные концентрации окислителей выбирали с учетом литературных [89,154,162] и полученных экспериментальных данных (рисунок 25).



а)



б)

Рисунок 24 – Эффективность генерации гидридов олова с использованием растворов окислителей неорганической (0,10 М, а) и органической (3,00 М, б) природы от концентрации NaBH_4

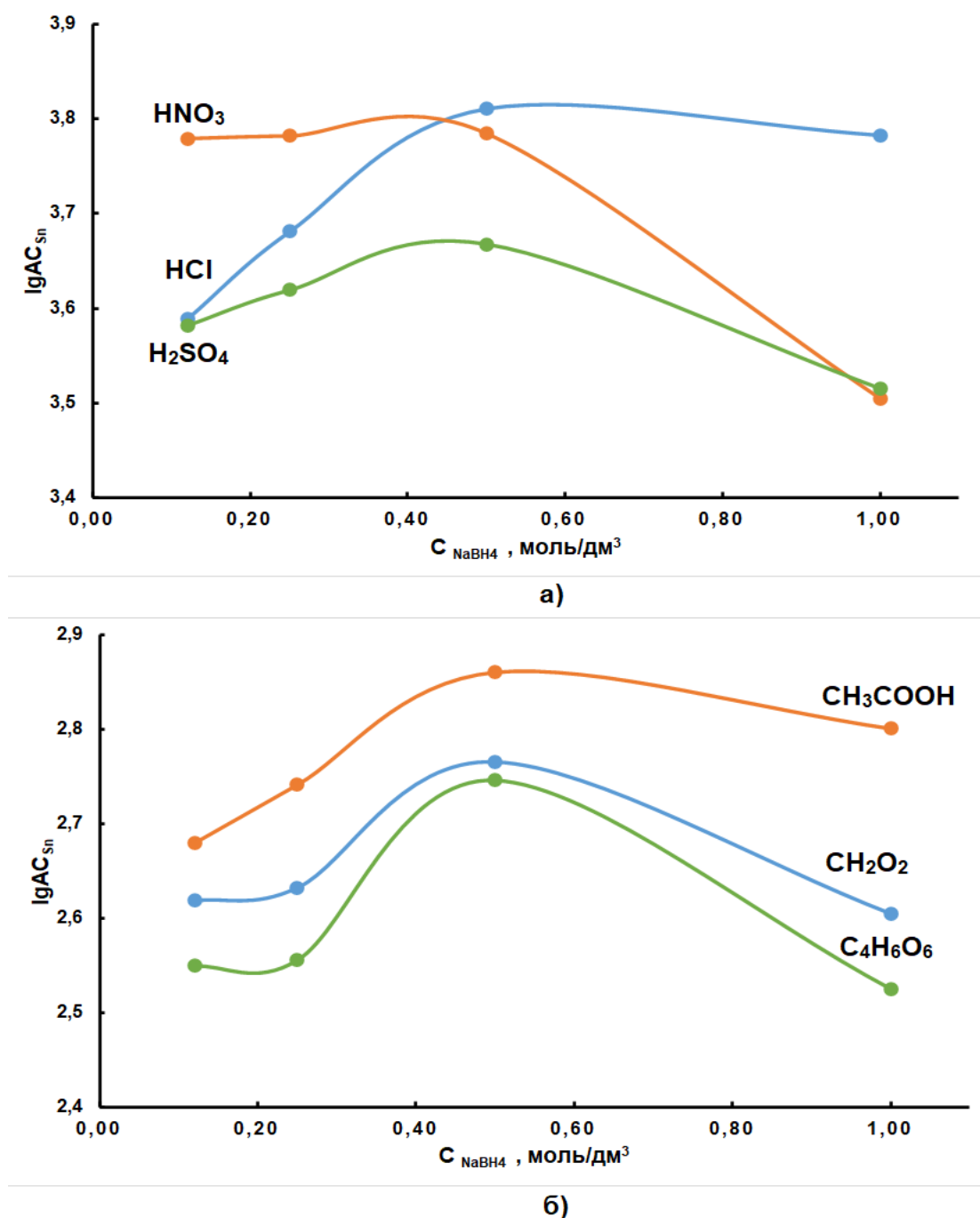


Рисунок 25 – Влияние концентрации окислителя неорганической (а) и органической (б) природы на аналитический сигнал олова

Основными параметрами гидридообразования олова являются концентрации восстановителя и окислителя, определяющие скорость и полноту протекания реакции. Анализ полученных данных показал, что HNO_3 при относительно малой ее концентрации позволяет достичь высокие значения AC_{Sn} (рисунок 24, а и 25, а). С другой стороны, применение для этих целей HNO_3 не рекомендуется [154],

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 H_2SO_4 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 (рисунок 24, б).

Анализ данных по оценке эффективности генерации гидридов олова с использованием растворов окислителей от концентрации NaBH_4 (рисунок 24) и влияния концентрации окислителя на аналитический сигнал олова (рисунок 25) показывает, что оптимальная генерация гидридов протекает с использованием смеси 0,50 М раствора NaBH_4 и 0,10 М раствора HCl . Использование раствора восстановителя большей концентрации вызывало бы нестабильность работы гидридной системы, приводящей к затуханию плазмы.

Пределы определения олова в форме его гидридов в растворах, приготовленных на деионизованной воде и модельных морских водах с различной соленостью оценивали по наименьшему аналитическому сигналу, отличавшемуся значительно от сигнала холостого опыта при доверительной вероятности $P = 0,95$ [215]. 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 [215]. Оценку PO_{Sn} проводили с использованием содержащих хлорид олова (IV) растворов.

Значения PO_{Sn} генерацией гидридов олова для обоих ИСП-спектрометрических методов практически не зависели от уровня минерализации образцов и составили $0,05 \text{ мкг/дм}^3$ для ИСП-АЭС и $0,03 \text{ мкг/дм}^3$ для ИСП-МС. Генерация гидридов с последующим ИСП-АЭС детектированием существенно

повышает чувствительность определения олова по сравнению с прямым вводом пробы, которая, по данным изготовителей прибора, составляет 3,63 мкг/дм³ [134]. PO_{Sn} прямым вводом в плазму при ИСП-МС определении аналита в воде, по данным изготовителей спектрометра, составляет 0,02 мкг/дм³ [135]. Генерация гидридов в условиях анализа растворов практически не влияет на PO_{Sn} , позволяет сохранить высокую чувствительность при анализе вод различной солености, что не удавалось достигнуть при прямом вводе пробы. Литературные данные PO_{Sn} генерацией гидридов олова методами ИСП-спектрометрии колеблются в диапазоне 0,33-7,92 мкг/дм³ [154,156,158,161].

2.11.2.1 Влияние солености морских вод на определение неорганической формы нахождения 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 и содержащих 0,05, 0,10, 0,50 и 1,00 мкг/дм³ аналита (таблица 22). Концентрацию хлорида олова (IV) выбирали с учетом реальных содержаний олова в исследуемых объектах [214]. Отдельно следует отметить, что компонентный состав модельных растворов морских вод, приготовленных по качественному составу с учетом нормативного документа [204], не предусматривает наличие переходных металлов, присутствующих в реальных морских водах и усложняющих проведение анализа [89,157].

Выделение гидридообразующих аналитов из анализируемого раствора позволяет минимизировать матричные помехи со стороны большинства элементов, не способных образовывать устойчивые летучие соединения [89]. Было изучено влияние основных макрокомпонентов морских вод на AC_{Sn} по модельным растворам вод различной солености в диапазоне концентраций аналита 0,05-1,00 мкг/дм³ (таблица 22). С учетом результатов проведенных исследований по оценке влияния солености 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 неопределенности по олову для этих методов [50,51]. Это позволило исключить учет солености образцов морских вод и строить градуировочные зависимости по растворам олова на деионизованной воде.

Таблица 22 – Влияние солености морских вод на определение неорганической формы олова генерацией гидридов ($n = 12$, $P = 0,95$)

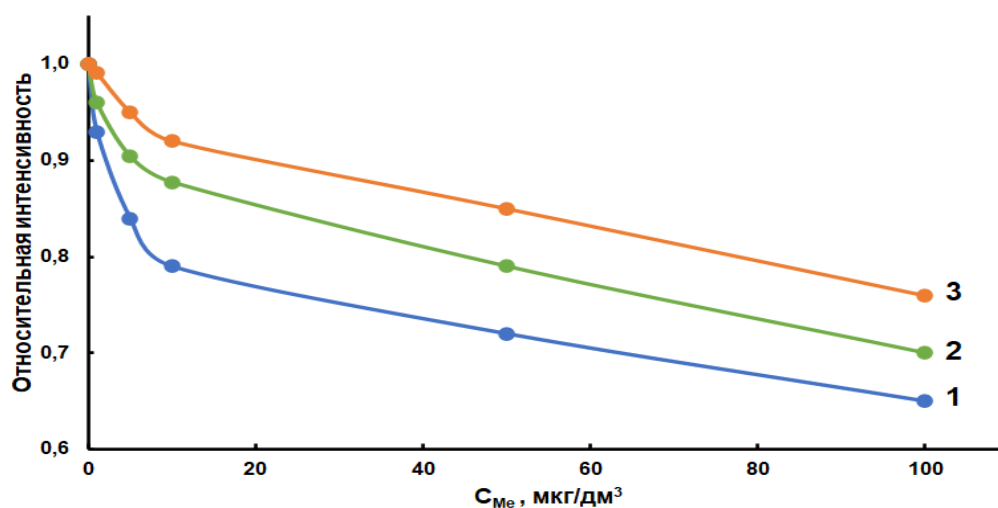
Образец	Введенная концентрация олова, мкг/дм ³	Найденная концентрация олова, мкг/дм ³	
		ИСП-МС	ИСП-АЭС
Деионизованная вода	0,05	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01
	0,10	0,09 ± 0,02	0,12 ± 0,02
	0,50	0,49 ± 0,10	0,49 ± 0,10
	1,00	1,00 ± 0,20	1,03 ± 0,20
Модельная морская вода с соленостью 6 ‰	0,05	0,05 ± 0,01	0,06 ± 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

2.11.2.2 Влияние переходных металлов на определение олова

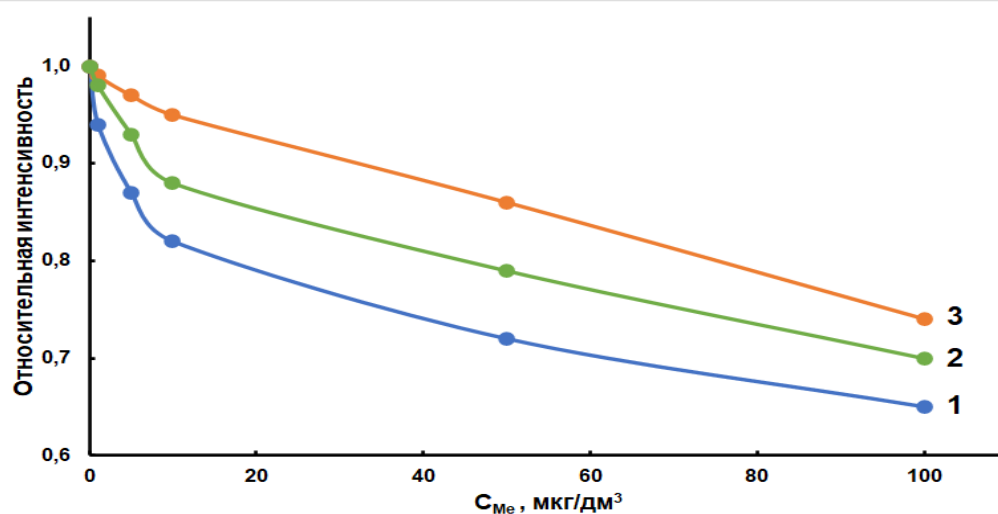
Одними из основных недостатков химической генерации гидридов являются интерференции, вызванные присутствием в анализируемых пробах переходных металлов (Ni, Co, Cu, Fe и др.) [89,157,162]. Помехи со стороны этих металлов связаны с их конкурирующим взаимодействием с NaBH₄, а также каталитическим действием на процесс разложения гидридов олова восстановленным интерферирующим металлом [157].

На данном этапе работе изучили изменение AC_{Sn} от концентраций Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ в диапазоне 1,00-100 мкг/дм³ в растворах на деионизованной воде,

содержащих $1,00 \text{ мкг/дм}^3$ неорганического олова (рисунок 26). Концентрации переходных металлов в анализируемых растворах выбирали с учетом их реального содержания в водах исследуемых морей [216]. 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 (рисунок 27).

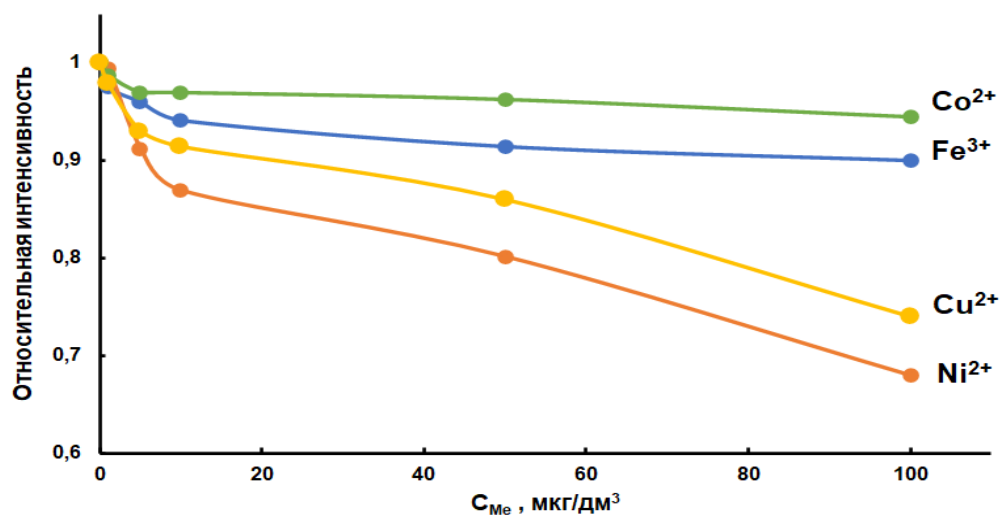


а)

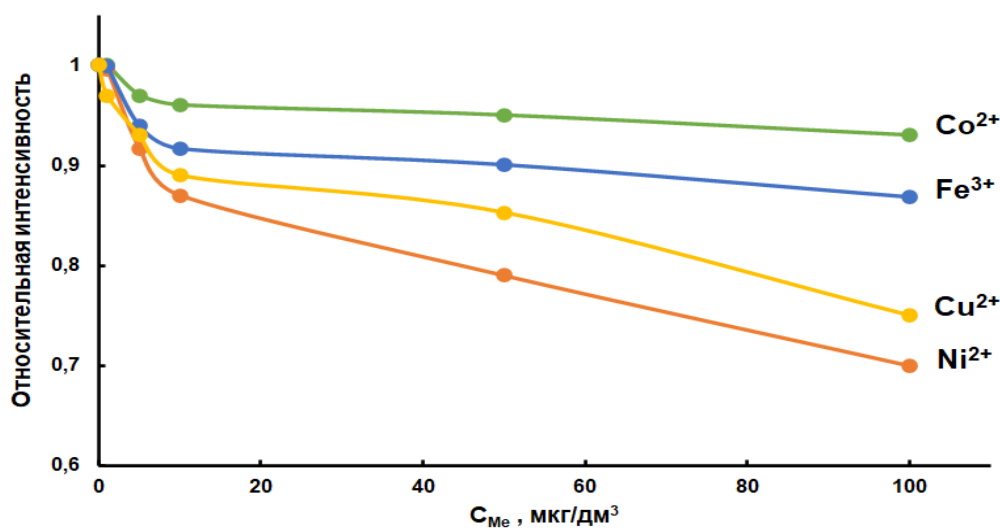


б)

Рисунок 26 – Влияние переходных металлов в растворах, содержащих $1,00 \text{ мкг/дм}^3$ неорганического олова, на деионизованной воде на АС_{Sn} при ИСП-АЭС (а) и ИСП-МС (б) определении гидридов олова



а)



б)

Рисунок 27 – 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

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 % (рисунок 26). Аддитивное воздействие суммарного содержания интерферентов практически не зависело от уровня минерализации образцов и приводило к снижению AC_{Sn} примерно на 30 % (рисунок 27). С учетом полученных данных изучили возможность применения маскирующих агентов при определении неорганического олова в морских водах, которые могли бы нивелировать эти влияния.

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 реакционноспособной формы, либо взаимодействия с интерферентом, либо совокупным воздействием [157,158,161]. L-цистеин, ЭДТА, $C_4H_6O_6$, KI, CH_4N_2S способствуют корректному определению гидридов олова за счет связывания переходных металлов, снижая вероятность протекания гидридообразования конкурирующей реакции [161].

Эффективность воздействия маскирующих агентов при определении гидридов олова методами ИСП-АЭС и ИСП-МС оценивали в образцах деионизованной воды, содержащих $1,00 \text{ мкг/дм}^3$ неорганического олова и смесь переходных металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}), концентрация каждого из которых составляла $20,0 \text{ мкг/дм}^3$ (таблица 23). 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) [161]. Диапазоны концентраций маскирующих агентов устанавливали с учетом экспериментальных и литературных данных [157,161]: ЭДТА – $0,50\text{-}2,50 \text{ мг/дм}^3$; L-цистеин – $0,50\text{-}1,25 \text{ г/дм}^3$; $C_4H_6O_6$ – $1,00\text{-}4,00 \text{ г/дм}^3$; KI – $0,05\text{-}1,00 \text{ г/дм}^3$ и CH_4N_2S – $0,50\text{-}1,25 \text{ г/дм}^3$.

Помимо оценки погрешности измерения по величине стандартного отклонения [217] проводили оценку качества полученных результатов (Test Recovery) [218].

Таблица 23 – Эффективность применения маскирующих агентов при генерации гидридов олова в образцах деионизованной воды ($n=3$, $P=0,95$)

Концентрация маскирующего агента, г/дм ³	Найденная концентрация олова, мкг/дм ³		Recovery, % (95 % < R < 105 %)	
	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
<i>ЭДТА</i>				
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
<i>L-цистеин</i>				
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
<i>C₄H₆O₆</i>				
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
<i>KI</i>				
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
<i>CH₄N₂S</i>				
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

Максимальное устранение депрессирующего влияния Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ при определении олова достигали с использованием L-цистеина с концентрацией 0,75 г/дм³ по критерию приемлемости 95 % < R < 105 % (таблица 23). 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 Sn⁴⁺ [148]. Использование L-цистеина помимо устранения химических помех со стороны переходных металлов способно модифицировать реакционную систему NaBH₄-Sn

за счет образования более реакционноспособных комплексов олова, а также стабилизации раствора аналита, что повышает эффективность образования станнана и увеличивает AC_{Sn} [161,178].

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/дм³ и добавкой растворов переходных металлов (по 20,0 мкг/дм³ Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ и Fe³⁺) (рисунок 28). Уровень содержания переходных металлов в градуировочных растворах соответствовал их реальным содержаниям в водах Азовского и Черного морей [216]. 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 (рисунок 28, г). Введение в раствор L-цистеина позволило устранить влияние переходных металлов, и не влияло на результаты определения олова (рисунок 28, а, б, в).

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.

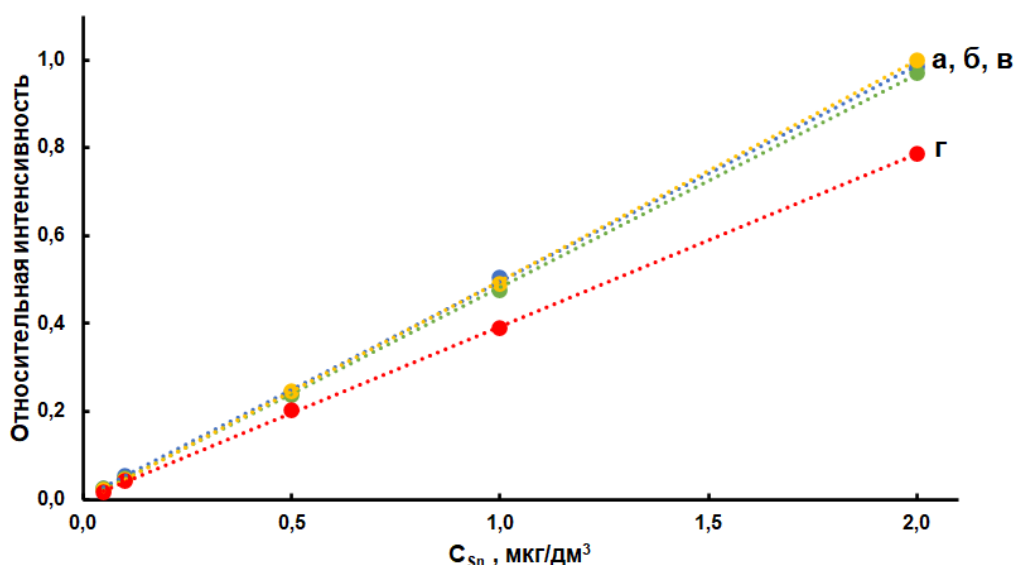


Рисунок 28 – Градуировочные зависимости для ИСП-АЭС определения гидридов олова в растворах на деионизованной воде с: хлоридом олова (IV) (а); L-цистеином и хлоридом олова (IV) (б); L-цистеином, хлоридом олова (IV) и переходными металлами (в) и хлоридом олова (IV) и переходными металлами (г)

Апробацию разработанной схемы определения олова методами ИСП-МС и ИСП-АЭС проводили на реальных образцах вод Азовского (ст. Тамань) и Черного (г. Туапсе) морей (таблица 24). Правильность определения олова оценивали методом добавок. Выбор концентрации олова в добавке был обусловлен его реальными содержаниями в исходных образцах.

Таблица 24 – Определение олова в образцах вод Азовского и Черного морей ($n = 3$, $P = 0,95$)

Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³			
	Азовское море, ст. Тамань		Черное море, г. Туапсе	
	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Прямое определение				
Исходный образец воды	< 0,33	< 0,37	< 0,42	< 0,45
1,0	1,09 ± 0,22	1,12 ± 0,22	1,24 ± 0,24	1,27 ± 0,25
5,0	5,15 ± 1,03	5,13 ± 1,03	5,23 ± 1,05	5,25 ± 1,05
10,0	10,2 ± 2,1	10,2 ± 2,1	10,2 ± 2,1	10,3 ± 2,1
Гидридная генерация				
Исходный образец воды	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,23 ± 0,05	0,24 ± 0,05
0,10	0,25 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,32 ± 0,07	0,34 ± 0,07
0,20	0,36 ± 0,07	0,35 ± 0,07	0,43 ± 0,09	0,42 ± 0,09
0,50	0,64 ± 0,15	0,63 ± 0,15	0,71 ± 0,15	0,74 ± 0,15

Проведена оптимизация условий генерации гидридов олова с последующим его определением методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Использование генерации гидридов позволило нивелировать помехи со стороны макрокомпонентов морских вод и повысить чувствительность определения олова. При изучении матричного влияния микрокомпонентов 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, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, KI, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), из которых наибольшую эффективность показал L-цистеин. В оптимизированных условиях анализа установлены пределы определения неорганического олова в модельных водах, составившие вне зависимости от уровня солености 0,05 и 0,03 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно [219].

2.12 Особенности определения суммарного содержания олова в природных водах различной солености

Большинство неорганических соединений олова нетоксичны, но в процессе протекания биогеохимических реакций могут переходить в характеризующиеся высокой токсичностью ООС для живых организмов [1]. Поэтому для комплексной оценки уровня загрязнения водных экосистем важным является определение суммарного содержания олова в воде [154].

При изучении особенностей ИСП-спектрометрического определения олова в водах Черного и Азовского морей было отмечено, что в присутствии ООС аналитический сигнал олова не пропорционален росту суммарного содержания аналита. В связи с этим актуальным является проведение исследований по определению суммарного содержания олова, находящегося в различных формах (неорганической и органической) в водах различной солености с использованием методов ИСП-спектрометрии при прямом вводе образцов и генерацией гидридов.

2.12.1 Определение суммарного содержания олова в природных водах различной солености методами ИСП-спектрометрии при прямом вводе пробы

Для установления особенностей детектирования оловоорганических соединений в модельных образцах вод провели исследования влияния ООС на AC_{Sn} при ИСП-спектрометрическом определении. Изначально методами ИСП-АЭС и ИСП-МС проводили определение олова в неорганической и органической форме без пробоподготовки: анализировали растворы на деионизованной воде с добавками хлорида олова (IV) и ООС (ТВТ, ТеВТ, ТМТ, МРТ) с концентрациями 1,00, 5,00 и 10,0 мкг/дм³ в пересчете на олово. Также проводили анализ образцов на деионизованной воде, приготовленных в стехиометрических отношениях по олову, с добавками хлорида олова (IV) и ООС (рисунок 29). Размеры добавок выбирали с учетом ПДК для ООС в водах [33], а также уровнем содержания неорганического олова в водах Азовского и Черного морей [214].

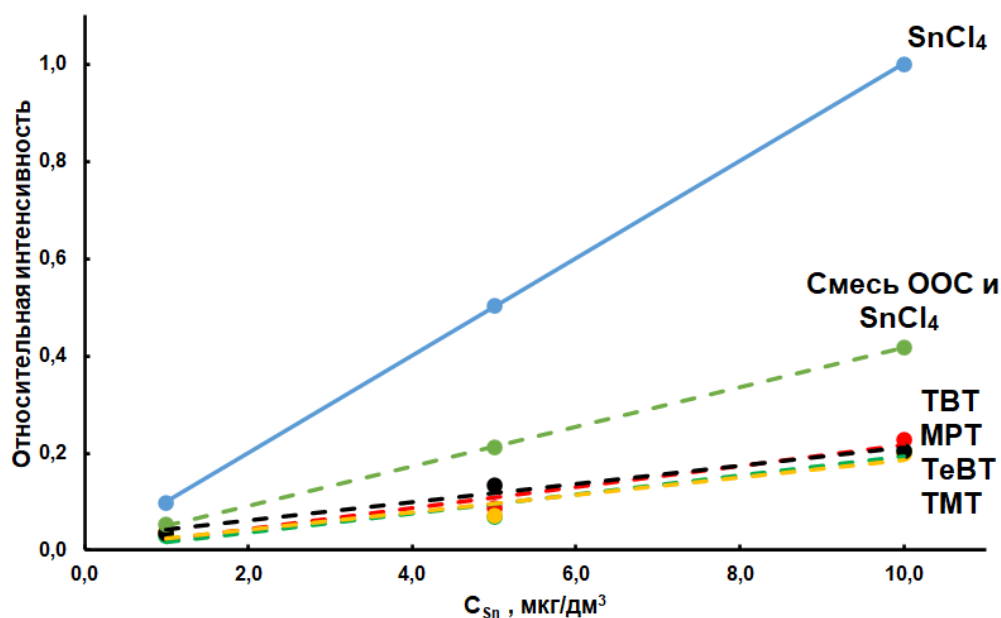


Рисунок 29 – Градуировочные зависимости для определения олова в различных формах его нахождения методом ИСП-АЭС без пробоподготовки

Зависимости AC_{Sn} от концентрации аналита в различных формах его нахождения при прямом вводе пробы приведены для ИСП-АЭС определения олова (рисунок 29). Полученные для ИСП-МС определения олова в исследуемом диапазоне концентраций градуировочные зависимости аналогичны.

Удовлетворительная сходимость данных ИСП-спектрометрического определения неорганической формы олова подтверждает, что анализ воды прямым вводом аналита в спектрометр без проведения стадии пробоподготовки возможен в отсутствие ООС. Значительные снижения аналитического сигнала олова наблюдали при анализе содержащих ООС вод (более чем на 80 %). Заниженные значения AC_{Sn} получали также в случае анализа вод, содержащих одновременно хлорид олова (IV) и ООС (рисунок 29). В определенной степени данный факт можно объяснить высокой термической устойчивостью ООС [196-198]. Так, трибутилолово хлорид по данным [196] кипит без разложения выше 170 °С, триметилолово хлорид – 154 °С [197], а тетрабутилолово – 145 °С [198]. Для сравнения можно привести данные по кипению хлорида олова (IV) – 114,15 °С [220]. Основным способом устранения влияния органической матрицы ООС на AC_{Sn} в таком случае видится предварительная подготовка пробы, позволяющая разрушить термически стойкую матрицу ООС.

Для определения суммарного содержания олова проводили оптимизацию условий перевода ООС в неорганическую форму. При этом были учтены литературные данные по СВЧ-минерализации вод [187-189], а также рекомендации разработчиков микроволновой системы [195]. Результаты исследования по устранению влияния ООС на AC_{Sn} с использованием СВЧ-минерализации с применением различных комбинаций окислительных смесей приведены в таблице 25. Эффективность вскрытия различных схем оценивали на модельных образцах вод различной солености, содержащих смесь ООС с добавкой 5,00 мкг/дм³ (1,25 мкг/дм³ ТВТ + 1,5 мкг/дм³ ТеВТ + 1,25 мкг/дм³ ТМТ + 1,25 мкг/дм³ МРТ) в пересчете на неорганическое олово. Анализ проводили прямым определением олова методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Помимо оценки погрешности измерения по

величине стандартного отклонения [217] проводили оценку качества полученных результатов (Test Recovery) [218].

Таблица 25 – Эффективность схем СВЧ-пробоподготовки образцов вод различной солености, содержащих 5,00 мкг/дм³ смеси ООС в пересчете на олово ($n = 3$, $P = 0,95$)

Схема	Введенная концентрация олова, мкг/дм ³	Определяемая концентрация олова, мкг/дм ³		Recovery, % (Критерии приемлемости: 95 % < R < 105 %)	
		ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Деионизованная вода					
Без окислителя	5,00	2,21 ± 0,30	1,52 ± 0,25	44	30
Схема 1		3,92 ± 0,60	3,41 ± 0,50	78	68
Схема 2		4,90 ± 0,80	5,06 ± 0,70	98	101
Схема 3		4,75 ± 0,70	4,92 ± 0,70	95	98
Схема 4		4,82 ± 0,70	4,18 ± 0,60	96	84
Схема 5		5,42 ± 0,80	5,31 ± 0,80	108	106
Схема 6		5,07 ± 0,70	3,62 ± 0,50	101	72
Модельные растворы с соленостью воды 6 ‰					
Без окислителя	5,00	2,18 ± 0,30	1,46 ± 0,20	44	29
Схема 1		3,76 ± 0,60	3,33 ± 0,50	75	67
Схема 2		4,74 ± 0,70	4,86 ± 0,70	95	97
Схема 3		4,69 ± 0,70	4,71 ± 0,70	94	94
Схема 4		4,44 ± 0,70	4,23 ± 0,60	89	85
Схема 5		4,88 ± 0,70	4,91 ± 0,70	98	98
Схема 6		4,83 ± 0,70	4,72 ± 0,70	97	94
Модельные растворы с соленостью воды 18 ‰					
Без окислителя	5,00	2,32 ± 0,40	1,74 ± 0,25	46	35
Схема 1		3,56 ± 0,50	3,74 ± 0,60	71	75
Схема 2		4,83 ± 0,70	4,81 ± 0,70	97	96
Схема 3		4,76 ± 0,70	4,79 ± 0,70	95	96
Схема 4		4,63 ± 0,70	4,71 ± 0,70	93	94
Схема 5		4,89 ± 0,70	4,94 ± 0,70	98	99
Схема 6		4,41 ± 0,70	4,52 ± 0,70	88	90

Наилучшие результаты разложения при критерии приемлемости 95 % < R < 105 % достигали с использованием окислительной смеси на основе азотной кислоты – схема 2 (таблица 25). Схемы СВЧ-разложения образцов 3 и 5

также позволяют получить удовлетворительные результаты в диапазоне приемлемости 90 %-110 % и могут быть использованы для анализа.

Для определения суммарного содержания олова после СВЧ-разложения строили градуировочные графики на модельных образцах вод различной солености, приготовленных на растворах смеси ООС и хлорида олова (IV) с концентрациями в диапазонах 1,00-10,0 мкг/дм³ и 0,50-5,00 мкг/дм³ по олову методами ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно (рисунок 30).

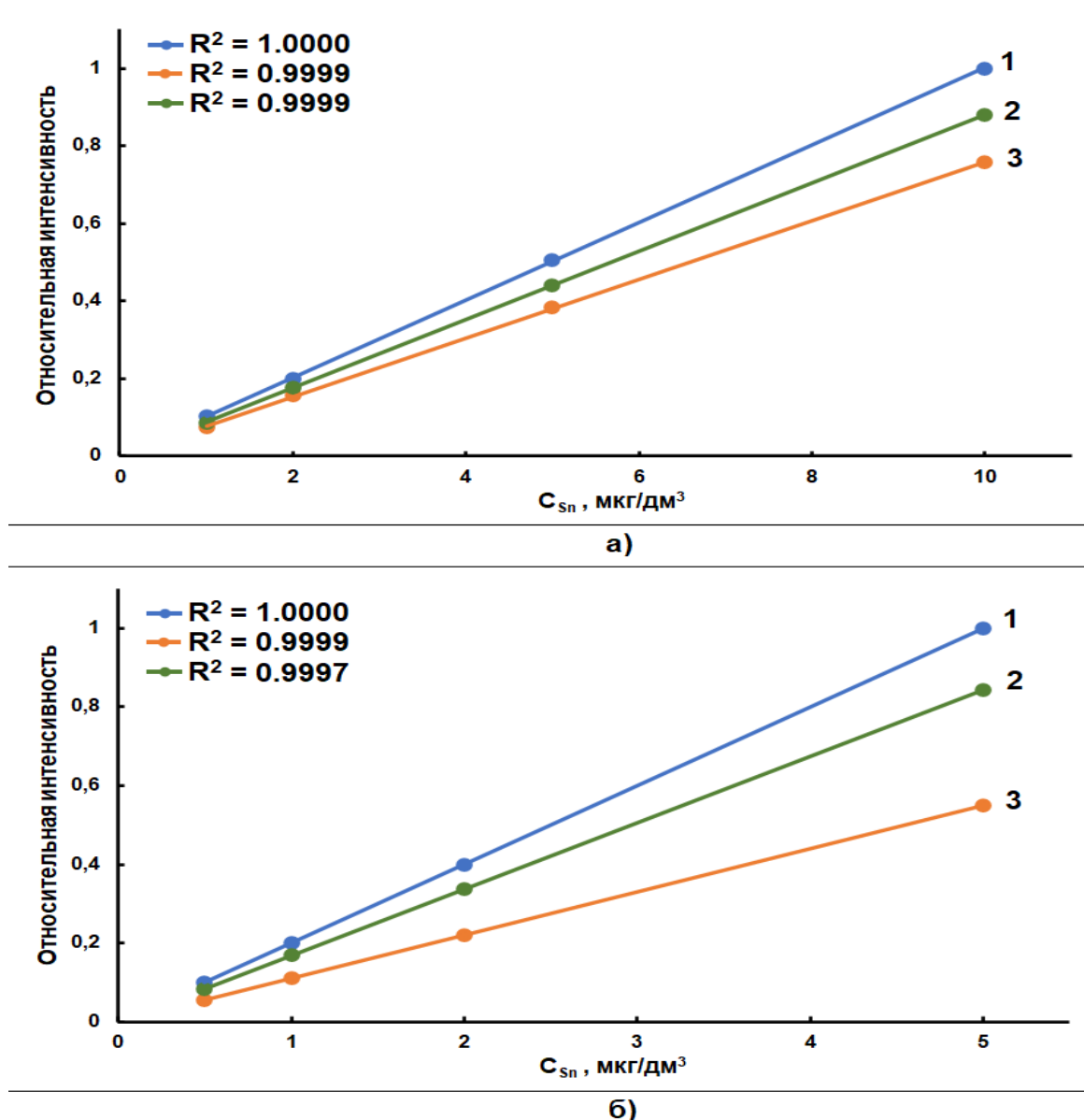


Рисунок 30 – Градуировочные зависимости для определения олова методами ИСП-АЭС (а) и ИСП-МС (б) в деионизованной воде (1), модельных морских водах с соленостью 6 ‰ (2) и 18 ‰ (3) после СВЧ-минерализации

Пропорциональный рост AC_{Sn} с повышением концентрации исследуемых соединений (рисунок 30) подтверждает полноту разложения ООС в исследуемом диапазоне концентраций аналитов в водах с различной соленостью. После СВЧ-разложения образцов наблюдали снижение наклона градуировочного графика в зависимости от уровня минерализации растворов, поэтому градуировочные графики строили на модельных морских водах соответствующей солености.

В оптимизированных условиях анализа оценивали пределы определения олова в растворах, приготовленных на деионизованной воде и модельных морских водах с различной соленостью после СВЧ-минерализации по схеме 2. Значения $ПО_{Sn}$ 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 [215].

Значения $ПО_{Sn}$ по предложенной схеме анализа для ИСП-АЭС в образцах вод с соленостью 6 ‰ и 18 ‰ составили 0,56 и 0,60 мкг/дм³, соответственно. Отсутствие солевого фона в образцах на деионизованной воде позволяет определять аналит на уровне 0,50 мкг/дм³. При ИСП-МС определении аналита значения $ПО_{Sn}$ также возрастали с повышением минерализации воды и составили 0,09 мкг/дм³ (деионизованная вода), 0,47 мкг/дм³ (модельная морская вода с соленостью 6 ‰) и 0,52 мкг/дм³ (модельная морская вода с соленостью 18 ‰).

Учитывая тот факт, что температура кипения хлорида олова (IV) составляет 114,15 °С [220], т.е. ниже температуры СВЧ-минерализации по изученным схемам, рассмотрели влияние условий минерализации по схеме 2 на $ПО_{Sn}$ в диапазоне температур от 100 до 115 °С (таблица 26).

Таблица 26 – PO_{Sn} в условиях СВЧ-минерализации образцов воды при различных температурах

Анализируемый объект	PO_{Sn} , мкг/дм ³					
	ИСП-АЭС			ИСП-МС		
	100 °С	110 °С	115 °С	100 °С	110 °С	115 °С
Деионизованная вода	0,32	0,37	0,46	0,03	0,05	0,06
Модельные растворы с соленостью воды 6 ‰	0,40	0,45	0,54	0,37	0,43	0,47
Модельные растворы с соленостью воды 18 ‰	0,47	0,52	0,60	0,45	0,50	0,52

Как видно из таблицы 26, при СВЧ-минерализации при 100 °С PO_{Sn} такой же, как и при анализе вод без стадии микроволновой подготовки образца. При температурах, близких к температуре кипения хлорида олова (IV) – 110 и 115 °С, значения PO_{Sn} возрастают, что говорит о возможной частичной потере аналита при СВЧ-минерализации и необходимости внесения поправок в условия вскрытия проб, изложенных в рекомендациях авторов [187-189] и разработчиков микроволновой системы [195].

2.12.2 Определение суммарного содержания олова в природных водах различной солености методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов

Одним из способов дериватизации ООС при их газохроматографическом определении является гидридная генерация $NaBH_4$, позволяющая переводить термостабильные ООС в летучие соединения [64,76]. В связи с этим были проведены исследования по возможности количественного выделения исследуемых ООС из растворов деионизованной воды техникой генерации гидридов с последующим ИСП-спектрометрическим детектированием.

Первоначально проводили генерацию гидридов олова в неорганической и органической формах без проведения СВЧ-минерализации. Анализировали растворы на деионизованной воде с добавками индивидуальных соединений

хлорида олова (IV), ТВТ, ТеВТ, ТМТ, МРТ 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 (рисунок 31). Размеры добавок соответствовали установленным ранее содержаниям олова в водах Азовского и Черного морей [214,221]. Зависимости AC_{Sn} от концентрации аналита в различных формах его нахождения приведены на рисунке 31 при ИСП-АЭС определении гидридов олова.

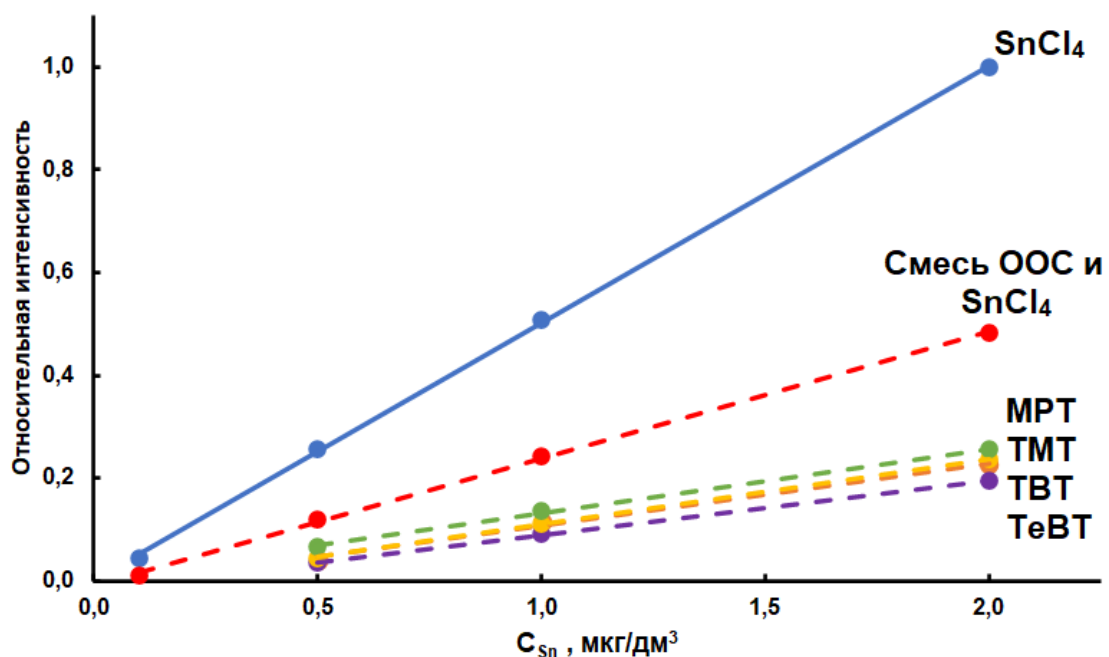


Рисунок 31 – Градуировочные зависимости на деионизованной воде для ИСП-АЭС определения олова в различных формах его нахождения без пробоподготовки с генерацией гидридов

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 (рисунок 31). Анализ растворов в деионизованной 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. Возможное занижение результатов детектирования гидридов олова в вещественной форме ООС с ИСП-спектрометрическим окончанием могут быть также связаны с образованием не достигающих плазмы труднолетучих соединений олова в процессе пробоподготовки [88,222]. 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) (рисунок 31). Для устранения влияния ООС в морских водах требуется СВЧ-минерализация для их перевода в неорганическую форму олова.

Поскольку условия генерации гидридов специфичны, то оценивали ее совместимость с предложенными схемами разложения: анализировали модельные образцы вод различной солености, содержащие смесь ООС в стехиометрическом соотношении с суммарной концентрацией $1,00 \text{ мкг/дм}^3$ в пересчете на олово. Эффективность использованных схем СВЧ-минерализации образцов вод различной солености приведена в таблице 27. Качество полученных результатов оценивали с помощью Test Recovery.

Значения критерия для всех 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. При этом данные [221] свидетельствует о полноте разложения всех ООС, особенно с использованием окислительной системы на основе азотной кислоты, которую использовали в дальнейших исследованиях.

Таблица 27 – Эффективность схем СВЧ-минерализации образцов вод различной солености ($n = 3$, $P = 0,95$). Введенная концентрация олова $1,00 \text{ мкг/дм}^3$

Схема	Определяемая концентрация олова, мкг/дм^3		Recovery, % (Критерии приемлемости: $95 \% < R < 105 \%$)	
	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
<i>Деионизованная вода</i>				
Без окислителя	$0,26 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,04$	26	19
$1,2 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 0,6 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$	$0,44 \pm 0,09$	$0,26 \pm 0,05$	44	26
$5,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$	$0,53 \pm 0,10$	$0,42 \pm 0,07$	53	42
$4,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 1,0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$	$0,48 \pm 0,10$	$0,37 \pm 0,08$	48	37
$2,5 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$	$0,41 \pm 0,08$	$0,30 \pm 0,06$	41	30
$3,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 2,0 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$	$0,51 \pm 0,10$	$0,39 \pm 0,08$	51	39
$1,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 4,0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$	$0,43 \pm 0,09$	$0,26 \pm 0,05$	43	26
<i>Модельные растворы с соленостью воды 6 ‰</i>				
Без окислителя	$0,23 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,03$	23	18
$1,2 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 0,6 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$	$0,46 \pm 0,09$	$0,29 \pm 0,06$	46	29
$5,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$	$0,52 \pm 0,10$	$0,50 \pm 0,09$	52	50
$4,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 1,0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$	$0,51 \pm 0,10$	$0,46 \pm 0,10$	51	46
$2,5 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$	$0,42 \pm 0,08$	$0,33 \pm 0,07$	42	33
$3,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 2,0 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$	$0,50 \pm 0,10$	$0,42 \pm 0,08$	50	42
$1,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 4,0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$	$0,44 \pm 0,09$	$0,22 \pm 0,04$	44	22
<i>Модельные растворы с соленостью воды 18 ‰</i>				
Без окислителя	$0,22 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,04$	22	21
$1,2 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 0,6 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$	$0,45 \pm 0,09$	$0,23 \pm 0,05$	45	23
$5,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$	$0,55 \pm 0,10$	$0,50 \pm 0,09$	55	50
$4,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 1,0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$	$0,51 \pm 0,10$	$0,42 \pm 0,08$	51	42
$2,5 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$	$0,49 \pm 0,10$	$0,31 \pm 0,06$	49	31
$3,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 2,0 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$	$0,53 \pm 0,10$	$0,47 \pm 0,10$	53	47
$1,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 4,0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$	$0,46 \pm 0,09$	$0,29 \pm 0,06$	46	29

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 [182]. Это подтвердили экспериментальные данные по влиянию концентрации окислителя на аналитический сигнал олова при оптимизации работы гидридной системы (рисунок 25, а). 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-спектрометрии с генерацией гидридов (таблица 28).

Таблица 28 – Определение суммарного содержания олова в водах различной солености с ООС генерацией гидридов методами ИСП-спектрометрии после СВЧ-минерализации ($n = 3, P = 0,95$)

Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³		
	Деионизованная вода	Модельная вода с соленостью 6 ‰	Модельная вода с соленостью 18 ‰
ИСП-АЭС			
0,10	0,09 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,08 ± 0,02
0,50	0,47 ± 0,10	0,68 ± 0,15	0,49 ± 0,10
1,00	0,98 ± 0,20	0,94 ± 0,25	0,92 ± 0,20
5,00	4,95 ± 1,00	4,92 ± 1,00	4,89 ± 1,10
ИСП-МС			
0,10	0,09 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,07 ± 0,01
0,50	0,47 ± 0,08	0,44 ± 0,10	0,45 ± 0,10
1,00	0,98 ± 0,20	0,93 ± 0,30	0,91 ± 0,20
5,00	4,96 ± 1,00	4,94 ± 1,10	4,86 ± 0,90

Введение в стадию пробоподготовки операции перерастворения минерализата позволило устранить влияние избыточного количества азотной кислоты, используемой при СВЧ-минерализации ООС, мешающее восстановлению олова и образованию гидридов в оптимизированных условиях (таблица 28). Нивелирование влияния матрицы позволило определять суммарное содержание олова в образцах вод различной солености во всем исследуемом диапазоне концентраций аналита ИСП-спектрометрическими методами.

В анализируемые образцы после стадий пробоподготовки целесообразно вносить установленное количество L-цистеина (0,75 г/дм³), что позволит

нивелировать химические помехи со стороны переходных металлов, а также стабилизировать растворы аналита [161,178]. 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-спектрометрическими методами, в другие перед детектированием вносили 0,75 г/дм³ L-цистеина (таблица 29). Стабильность растворов аналита после СВЧ-минерализации оценивали по прецизионности и точности получаемых результатов анализа [223] которые определяли по относительному стандартному отклонению и доверительному интервалу, а также по Test Recovery.

Таблица 29 – Влияние L-цистеина на стабильность определения олова после СВЧ-минерализации в растворах на основе деионизованной воды ($P = 0,95, n = 15$)

Введено, мкг/дм ³	Доверительный интервал, мкг/дм ³		Recovery, %		Относительное стандартное отклонение, %	
	<i>ИСП-АЭС</i>	<i>ИСП-МС</i>	<i>ИСП-АЭС</i>	<i>ИСП-МС</i>	<i>ИСП-АЭС</i>	<i>ИСП-МС</i>
Растворы на деионизованной воде 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
Растворы на деионизованной воде 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

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.

При определении олова методами ИСП-АЭС и ИСП-МС при прямом вводе пробы в анализируемые реальные образцы вод вводили стандартные добавки смеси хлорида олова (IV) и ООС в стехиометрическом соотношении с суммарными содержаниями аналита 1,00, 2,00, 5,00 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и 0,50, 1,00, 2,00 мкг/дм³ для ИСП-МС. Определение суммарного содержания олова в образцах вод Азовского и Черного морей проводили с использованием графического способа метода добавок при доверительной вероятности $P = 0,95$ и количестве параллельных повторений $n = 3$ (рисунок 32). Суммарное содержание олова в образцах вод Азовского и Черного морей определяли по величине отрезка на оси абсцисс, отсекаемого прямой на графике зависимости AC_{Sn} от концентрации добавки.

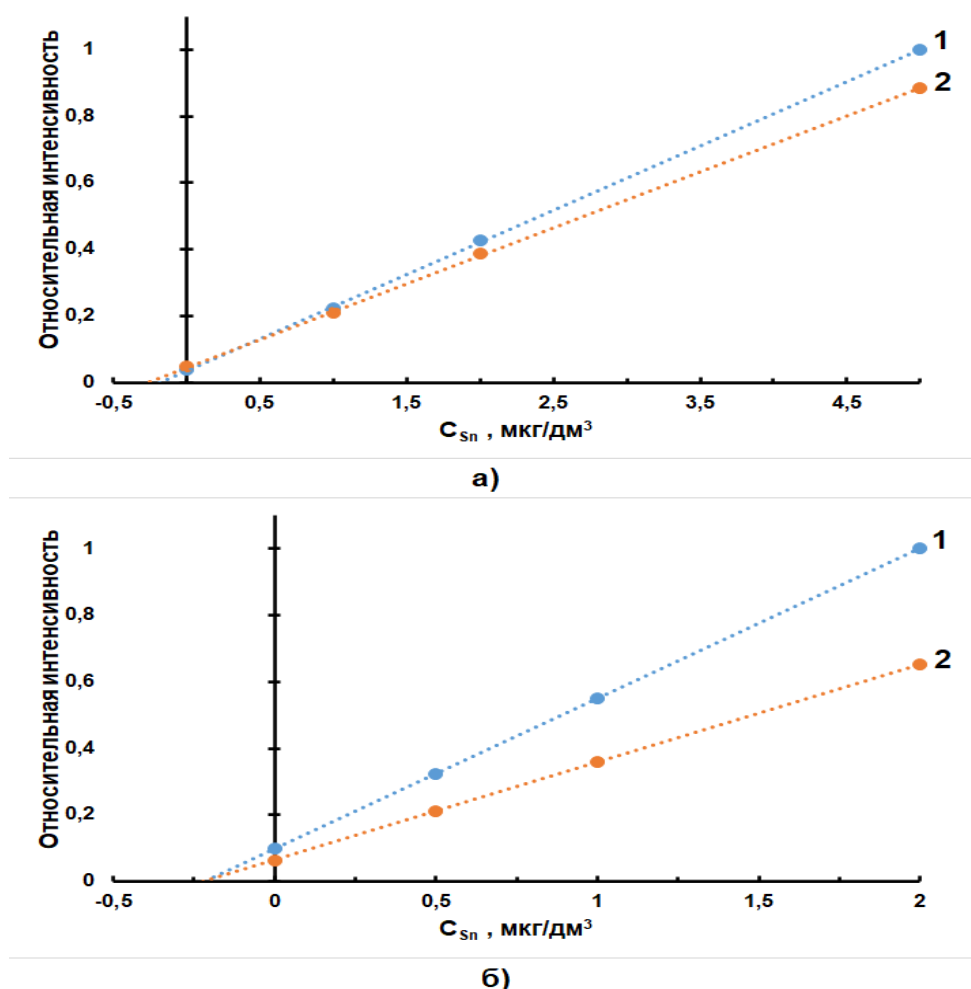


Рисунок 32 – Графическое представление определения суммарного содержания олова в водах Азовского (1) и Черного (2) морей методами ИСП-АЭС (а) и ИСП-МС (б) по методу добавок

Суммарные содержания олова в проанализированных образцах, полученные обоими спектрометрическими методами (рисунок 32), оказались близки и составили 0,20 и 0,23 мкг/дм³ для вод Азовского и Черного морей, соответственно. Удовлетворительная сходимость результатов анализов после СВЧ-минерализации вод наблюдается при ИСП-АЭС определении суммарного содержания олова в диапазоне от 0,45 до 10,0 мкг/дм³, а для ИСП-МС в диапазоне от 0,40 до 5,00 мкг/дм³.

Применение методов ИСП-спектрометрии 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 на порядок выше по чувствительности по сравнению с прямым вводом испытуемого образца. С учетом этого предприняли попытку оценить возможное 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 (таблица 30).

Концентрации неорганического и суммарного содержания олова в образцах, полученные обоими спектрометрическими методами (таблица 30), оказались практически равны 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 (рисунок 32). Полученные данные еще раз подтверждают

сделанный ранее вывод о том, что в водах Азовского и Черного морей олово присутствует в неорганической форме.

Таблица 30 – Определение олова в образцах вод Азовского и Черного морей методом добавок ($n = 3, P = 0,95$)

Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³			
	<i>Азовское море</i>		<i>Черное море</i>	
	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Неорганическая форма нахождения олова (без СВЧ-минерализации)				
Исходный образец воды	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,23 ± 0,05	0,24 ± 0,05
0,10	0,25 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,32 ± 0,07	0,34 ± 0,07
0,20	0,36 ± 0,07	0,35 ± 0,07	0,43 ± 0,09	0,42 ± 0,09
0,50	0,64 ± 0,15	0,63 ± 0,15	0,71 ± 0,15	0,74 ± 0,15
Суммарное содержание олова (после СВЧ-минерализации)				
Исходный образец воды	0,17 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,25 ± 0,05	0,23 ± 0,05
0,10	0,26 ± 0,05	0,25 ± 0,05	0,35 ± 0,07	0,32 ± 0,07
0,20	0,36 ± 0,07	0,36 ± 0,07	0,44 ± 0,09	0,41 ± 0,09
0,50	0,65 ± 0,15	0,63 ± 0,15	0,73 ± 0,15	0,73 ± 0,15

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. 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 [221].

2.13 Возможности и ограничения отдельного определения форм олова в природных водах различной солености

Важным этапом при определении олова является дифференциация соединений в зависимости от их природы (неорганической и органической), поскольку это определяет их токсичность по отношению к организмам. Применение ИСП-спектрометрии для отдельного определения органических и неорганических форм олова в морских водах возможно только после их предварительного разделения. В данной части работы рассмотрены различные подходы для разделения органического и неорганического олова в матрице поверхностных вод. Изучены вопросы, связанные с оптимизацией условий жидкостного и твердофазного разделения аналитов.

2.13.1 Оценка возможности разделения аналитов осаждением из водных сред

Возможность осаждения оловоорганических соединений галогенидами из водной среды. Константы устойчивости фторорганических комплексных соединений олова в водных растворах в среднем составляют $\sim 4,5 \cdot 10^2$ [17,224]. При этом галогениды олова (IV) хорошо растворимы в воде [14]. Принимая во внимание средние содержания аналита в водах Азовского и Черного морей (менее $1,00 \text{ мкг/дм}^3$) и стехиометрию комплексообразования, концентрация олова в водной фазе после осаждения ООС должна быть ниже $0,001 \text{ мкг/дм}^3$, т.е. ниже ПДК для всех исследуемых аналитов [33]. Исходя из этого посыла, можно предположить селективное и количественное разделение неорганических и органических форм олова в исследуемых образцах вод.

Возможность перевода ООС в малодиссоциированную форму изучали с использованием растворов аналитов на деионизованной воде, содержащих $1,00 \text{ мкг/дм}^3$ хлорида олова (IV); смеси ООС ($0,25 \text{ мкг/дм}^3$ ТВТ + $0,25 \text{ мкг/дм}^3$ ТеВТ + $0,25 \text{ мкг/дм}^3$ ТМТ + $0,25 \text{ мкг/дм}^3$ МРТ); смеси ООС с хлоридом олова (IV)

(0,20 мкг/дм³ SnCl₄ + 0,20 мкг/дм³ ТВТ + 0,20 мкг/дм³ ТеВТ + 0,20 мкг/дм³ ТМТ + 0,20 мкг/дм³ МРТ). С учетом содержания аналита в водах Азовского и Черного морей [214,221] суммарная добавка раствора аналита в пересчете на олово во всех растворах составляла 1,00 мкг/дм³. Осаждение аналитов проводили фторидом и йодидом калия в концентрациях осадителей от 1,0 мкг/дм³ до 4,0 г/дм³ в пересчете на фторид- и иодид-ионы. Навески солей вносили в исследуемые растворы и перемешивали до их полного растворения. Для оптимизации условий осаждение проводили при комнатной температуре, а также нагревом исследуемых растворов до 95 °С. Время образования осадков варьировали в диапазоне 1-30 мин.

Первоначально возможное образование комплекса в виде осадка оценивали визуально по мере увеличения в исследуемом растворе концентрации фторидов при комнатной температуре. Параллельно аналогичные растворы после внесения в них фтористого калия нагревали до 95 °С для повышения выхода реакции. Во всем рассматриваемом диапазоне концентрации фторидов в обоих случаях в течение 1-30 мин выпадение осадка не наблюдали. Однако при внесении в образцы избытка фторидов (0,5-4,0 г/дм³) отмечали помутнение исследуемых растворов, не исчезающее при нагревании, что может свидетельствовать о получении коллоидной фазы ООС. Тем не менее, после центрифугирования при 1500 об/с полученных растворов, визуальное разделение фаз не происходило.

Замена ионного окружения ООС фторидами в исследуемом диапазоне концентрации аналитов также не приводила к изменению содержания олова в растворе, о чем свидетельствовали данные ИСП-спектрометрического определения (таблица 31). На выпадение осадка повышенные концентрации неорганического олова фториды также не оказывали влияния.

С учетом литературных данных [225] можно также предположить, что иодиды могут образовать малодиссоциирующие соединения с ООС. Проведенные экспериментальные исследования, визуальная оценка образования осадка в растворах, а также результаты анализа методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов после центрифугирования и СВЧ-минерализации полученных растворов показали аналогичные результаты, что и со фторидами (таблица 31).

Возможно, связывание ООС галогенидами с образованием осадков имеет место в условиях высоких концентраций ООС. Косвенным подтверждением этому являются значения констант устойчивости фторорганических комплексных соединений олова в водных растворах, которые в среднем составляют $\sim 4,5 \cdot 10^2$ [17,224].

Возможность осаждения хлорида олова (IV) водным раствором аммиака. Для осаждения хлоридов олова в виде α -оловянной кислоты использовали водные растворы аммиака и хлорида железа (III) [226]. В исследуемые растворы аналитов вносили хлорид железа (III) эквивалентно содержанию олова, разбавляли до 100 см³ деионизованной водой, и нагревали полученный раствор до 95 °С. Затем вносили 100 см³ разбавленного раствора аммиака (соотношение аммиака к деионизованной воде 1:4) и кипятили 30 с, после чего растворы охлаждали до комнатной температуры. Отбирали аликвоты в объеме 15 см³ из верхней части раствора, которые центрифугировали при 1500 об/с. Образцы переносили в тefлоновые автоклавы, добавляли 1,7 см³ азотной кислоты, для разложения ООС проводили СВЧ-минерализацию пробы при температуре не выше 165 °С, давлении 5,5 МПа в течение 10 мин. Минерализаты упаривали до влажных солей, перерастворяли в деионизованной воде и в растворы вносили 0,75 г/дм³ L- цистеина.

Возможность получения осадка оценивали в аналогичных условиях, что и при осаждении ООС галогенидами. При визуальном контроле образования нерастворимого соединения олова не наблюдали. Это подтвердили также результаты оценки содержания олова методами ИСП-МС и ИСП-АЭС с генерацией гидридов после центрифугирования растворов (таблица 31).

С помощью описанных способов осаждения различных форм олова неорганические и органические формы нахождения олова не определяются. По-видимому, это связано с низкими концентрациями аналитов, при которых их количественное осаждение затруднительно. Кроме того, в условиях высокого уровня минерализации морских вод (концентрация хлоридов $\sim 6-20$ г/кг [7,9])

обеспечение конкурирующей реакции изменения хлоридного ионного окружения ООС на фторидный или иодидный маловероятен.

Таблица 31 – Определение олова в различных формах его нахождения после внесения в раствор различных осадителей

Добавка различных соединений олова в пересчете на олово, мкг/дм ³	Определяемая концентрация аналита, мкг/дм ³		
	Концентрация ионов, г/дм ³	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Осаждение ООС фторидами			
Смесь ООС – 1,0 мкг/дм ³	0,5	0,93 ± 0,20	0,95 ± 0,20
	1,0	0,94 ± 0,20	0,94 ± 0,20
	2,0	0,95 ± 0,20	0,90 ± 0,20
	3,0	0,93 ± 0,20	0,91 ± 0,20
Смесь хлорида олова (IV) и ООС – 1,0 мкг/дм ³	0,5	0,91 ± 0,20	0,89 ± 0,20
	1,0	0,93 ± 0,20	0,92 ± 0,20
	2,0	0,89 ± 0,20	0,87 ± 0,20
	3,0	0,92 ± 0,20	0,88 ± 0,20
Осаждение ООС иодидами			
Смесь ООС – 1,0 мкг/дм ³	0,5	0,95 ± 0,20	0,94 ± 0,20
	1,0	0,94 ± 0,20	0,97 ± 0,20
	2,0	0,96 ± 0,20	0,93 ± 0,20
Смесь хлорида олова (IV) и ООС – 1,0 мкг/дм ³	0,5	0,94 ± 0,20	0,94 ± 0,20
	1,0	0,95 ± 0,20	0,97 ± 0,20
	2,0	0,93 ± 0,20	0,95 ± 0,20
Осаждение Sn ⁴⁺ водным раствором аммиака и хлоридом железа (III)			
Хлорид олова (IV) – 1,0 мкг/дм ³	–	0,91 ± 0,20	0,88 ± 0,20
Смесь хлорида олова (IV) и ООС – 1,0 мкг/дм ³	–	0,94 ± 0,20	0,92 ± 0,20

2.13.2 Применение жидкость-жидкостной экстракции для разделения форм олова в водах различной солености

Выделение ООС из водных растворов жидкость-жидкостной экстракцией, как правило, проводят с помощью неполярных и малополярных растворителей, среди которых наиболее распространены дихлорметан и гексан, обеспечивающие хорошее извлечение и быстрое разделение фаз по сравнению с другими растворителями [4,96,97,99,101]. В связи с чем для разделения неорганических и органических форм олова первоначально были использованы эти два экстрагента.

Для дифференциации ООС и неорганической формы олова использовали возможность экстракции оловоорганических соединений из вод дихлорметаном и гексаном [4,96,97,99,101]. Проводили исследования по оптимизации разделения в зависимости от объема экстрагента (рисунки 33, а, 34, а) и времени экстракции (рисунки 33, б, 34, б) на растворах деионизованной воды, содержащих ООС и хлорид олова (IV). Для этого проводили экстракцию образцов индивидуальных ООС (ТВТ, ТеВТ, ТМТ и МРТ) и хлорида олова (IV). Добавка аналитов составила 1,00 мкг/дм³ в пересчете на олово для каждого соединения. Содержание олова в водной фазе после ЖЖЭ и СВЧ-минерализации образцов устанавливали методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов; на рисунках 33 и 34 представлены зависимости для ИСП-МС определения, поскольку для ИСП-АЭС они аналогичны.

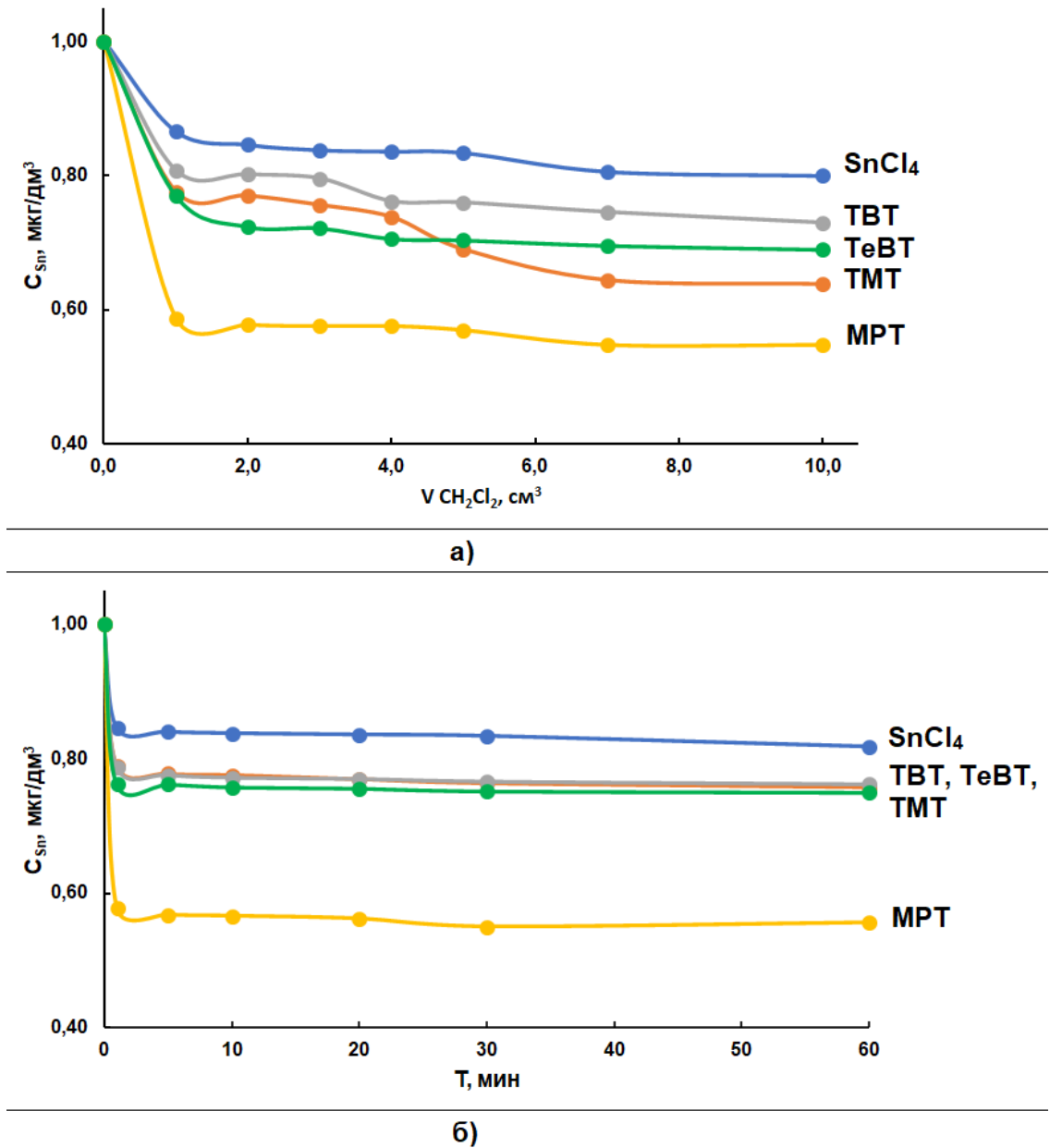


Рисунок 33 – Эффективность извлечения хлорида олова (IV) и оловоорганических соединений из деионизованной воды в зависимости от объема дихлорметана (а) и продолжительности экстракции (б)

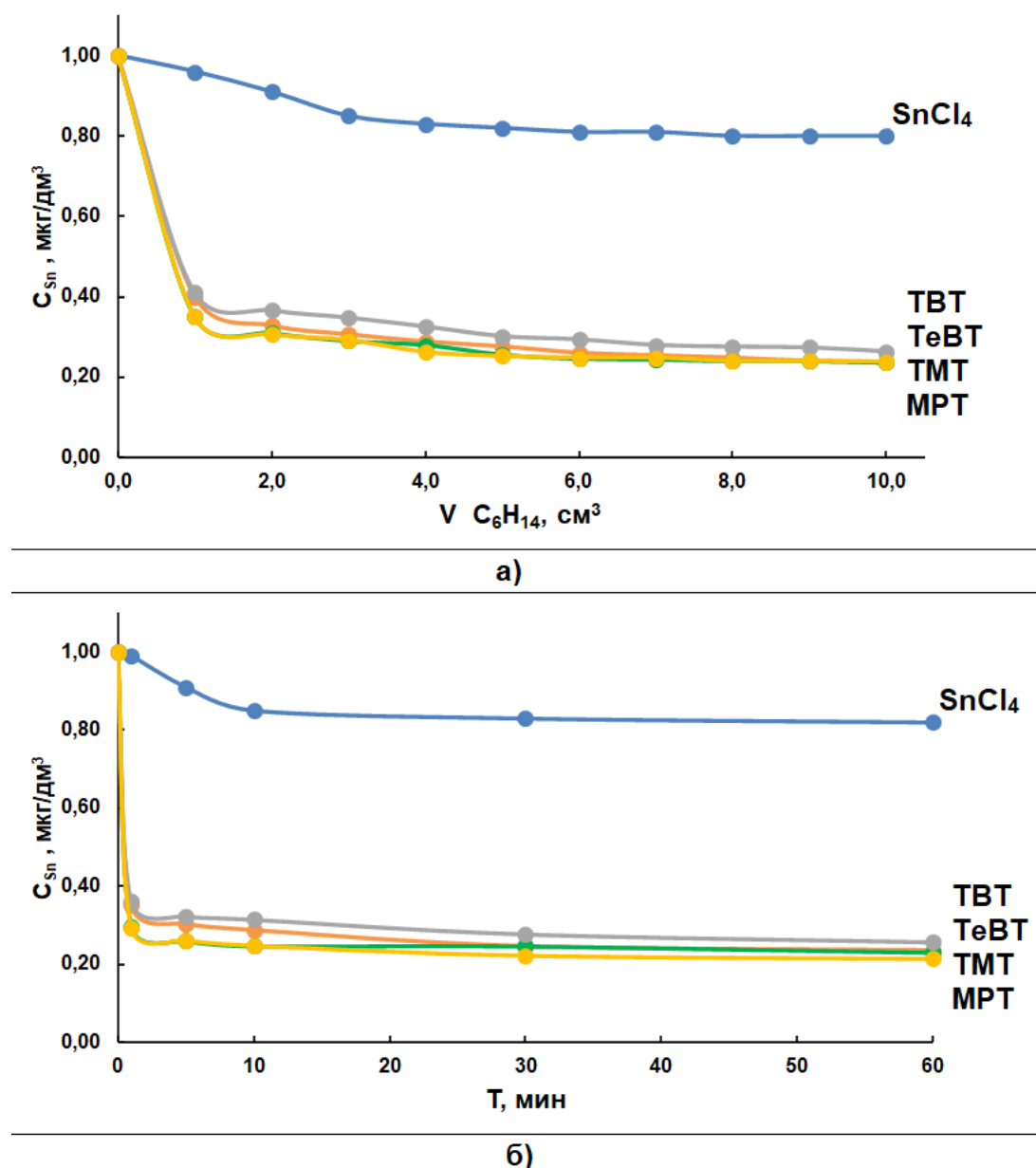


Рисунок 34 – Эффективность извлечения хлорида олова (IV) и оловоорганических соединений из деионизованной воды в зависимости от объема гексана (а) и продолжительности экстракции (б)

Как видно из рисунков 33 и 34, с увеличением объемов экстрагентов и времени экстракции наблюдается более эффективное извлечение ООС из исследуемых растворов. Дихлорметан извлекает ООС (рисунок 33) на уровне 25 % для ТВТ, ТеВТ и ТМТ и около 45 % для МРТ. Низкая эффективность экстракции, вероятно, связана с относительно высокой растворимостью дихлорметана в воде (1,60 % при 20 °С) [227]. Кроме того, с увеличением полярности растворителя

увеличивается количество соэкстрагируемых веществ, что приводит к уменьшению селективности извлечения [228]. С этим, вероятно, связана и достаточно высокая степень извлечения неорганического олова (15-20 %).

При использовании экстракции гексаном можно извлечь до 80 % каждого из ООС (рисунок 34). Большая эффективность извлечения аналитов обусловлена более низкой растворимостью экстрагента в воде (0,014 % при 20 °С) [227], а также его меньшей полярностью по сравнению с дихлорметаном [55], вследствие чего возможно более селективное извлечение ООС из водных растворов. Кроме того, при использовании гексана уровень извлекаемого неорганического олова также меньше, чем в случае дихлорметана (10-15 %). Поэтому оптимальными условиями для эффективного извлечения ООС из растворов деионизованной воды с помощью ЖЖЭ является 10 минутная экстракция аналитов 5,0 см³ гексана (рисунок 34).

По литературным данным [55] внесение в анализируемые растворы хлорида натрия за счет высаливания способно увеличить степень извлечения ООС из водных растворов. Поэтому проводили ступенчатую экстракцию гексаном (5,0 см³ экстрагента при десятиминутном перемешивании раствора) растворов на деионизованной воде и модельных морских вод с соленостью 6 ‰ и 18 ‰. Анализируемые растворы содержали индивидуальные соединения олова, а также их смеси: смесь ООС (ТВТ, ТеВТ, ТМТ и МРТ) и смесь ООС с хлоридом олова (IV), аналиты в которых взяты в стехиометрическом соотношении по олову, с общей добавкой 1,00 мкг/дм³ в пересчете на олово (рисунок 35). Содержание аналита в водной фазе после экстракции и последующей СВЧ-минерализации устанавливали методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов, на рисунке 35 представлены зависимости для метода ИСП-МС определения, поскольку для метода ИСП-АЭС они аналогичны.

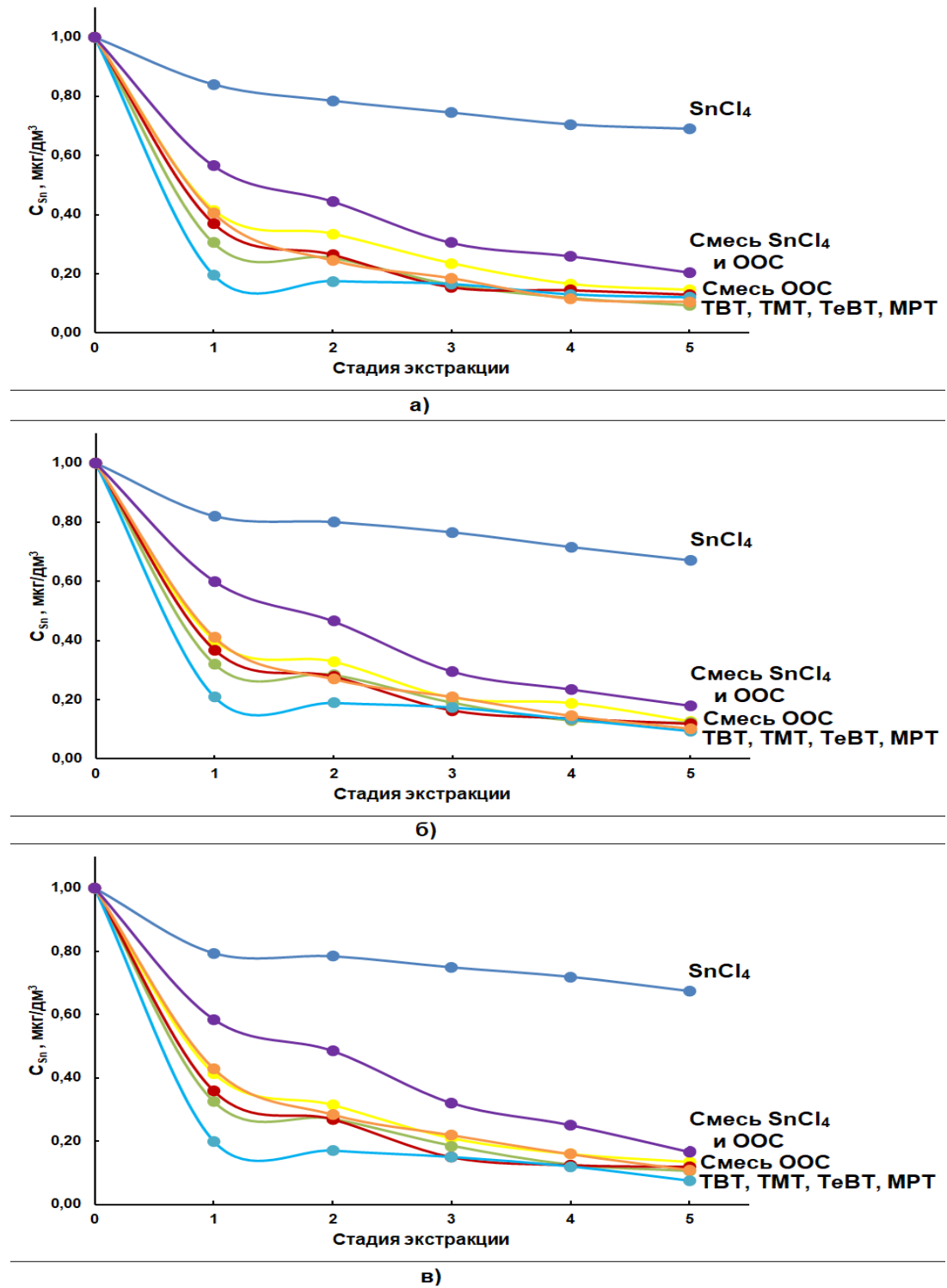


Рисунок 35– Извлечение олова гексаном из растворов деионизованной воды (а), модельных морских вод с соленостью 6 ‰ (б) и 18 ‰ (в), содержащих индивидуальные соединения олова, а также смесь ООС и смесь ООС с хлоридом олова (IV)

Изменение уровня минерализации анализируемых растворов не влияет на эффективность извлечения ООС и неорганического олова (рисунок 34). При этом проведение более трех стадий экстракции гексаном нецелесообразно, поскольку с повышением степени извлечения ООС происходит увеличение степени извлечения и хлорида олова (IV) в органическую фазу. При использовании одной стадий десятиминутной экстракции 5,0 см³ гексана содержание неорганического олова в водной фазе уменьшается в среднем до 15 %, а при трех стадиях – до 20 %, в то время как степень извлечения ООС в обоих случаях не превышает 90 % (рисунок 35).

Таким образом, селективная ЖЖЭ ООС в присутствии неорганических соединений олова затруднительна. Авторы [55] исключают такую возможность, и предлагают вводить поправки на «экстрагируемое гексаном олово», с учетом соэкстракции в органическую фазу неорганической формы олова вместе с ООС. Здесь проблемным станет возможность анализа реальных проб с неизвестными содержаниями вещественных химических форм нахождения олова и способа учета соэкстракции. Жидкость-жидкостная экстракция позволяет извлечь не более 90 % ООС, что, по-видимому, может связано с дуалистическим механизмом взаимодействия ООС с экстрагентами. Оловоорганические соединения могут извлекаться из водных растворов как за счет неполярных взаимодействий, так и за счет наличия противоионов и связанных с ними лигандов [2]. Поэтому часто ЖЖЭ проводят с кислотным компонентом (уксусная кислота, соляная кислота), а также комплексообразующими агентами (обычно карбаматы или трополон), позволяющими увеличить селективность извлечения ООС за счет изменения свойств системы [2]. Однако эти подходы также имеют свои ограничения, например комплексообразователи нельзя применять в условиях низкого pH, а также они повышают растворимость соэкстрагируемых соединений [2,4].

2.13.3 Применение твердофазного разделения для дифференциации форм олова в природных водах различной солености

Твердофазная экстракция – распространенный способ подготовки проб, позволяющий разделять и концентрировать аналиты из различных водных матриц [229]. Удобство и селективность твердофазного разделения – одни из основных ее преимуществ по сравнению с жидкостной экстракцией [48].

Твердофазное разделение соединений олова проводили на растворах деионизованной воды, содержащих $1,00 \text{ мкг/дм}^3$ хлорида олова (IV), а также смеси ООС с суммарной концентрацией аналита $1,00 \text{ мкг/дм}^3$ ($0,25 \text{ мкг/дм}^3$ ТВТ + $0,25 \text{ мкг/дм}^3$ ТеВТ + $0,25 \text{ мкг/дм}^3$ ТМТ + $0,25 \text{ мкг/дм}^3$ МРТ) в пересчете на олово. Первоначально устанавливали наиболее подходящие сорбенты, не сорбирующие неорганическое олово, но удерживающие ООС (рисунок 36). После СВЧ-минерализации всех полученных растворов аналит определяли методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов, полученные зависимости (рисунок 36) для методов ИСП-МС и ИСП-АЭС аналогичны. Значения pH растворов, пропускаемых через сорбент, находились в диапазоне 4-5, что соответствует значениям для деионизованной воды.

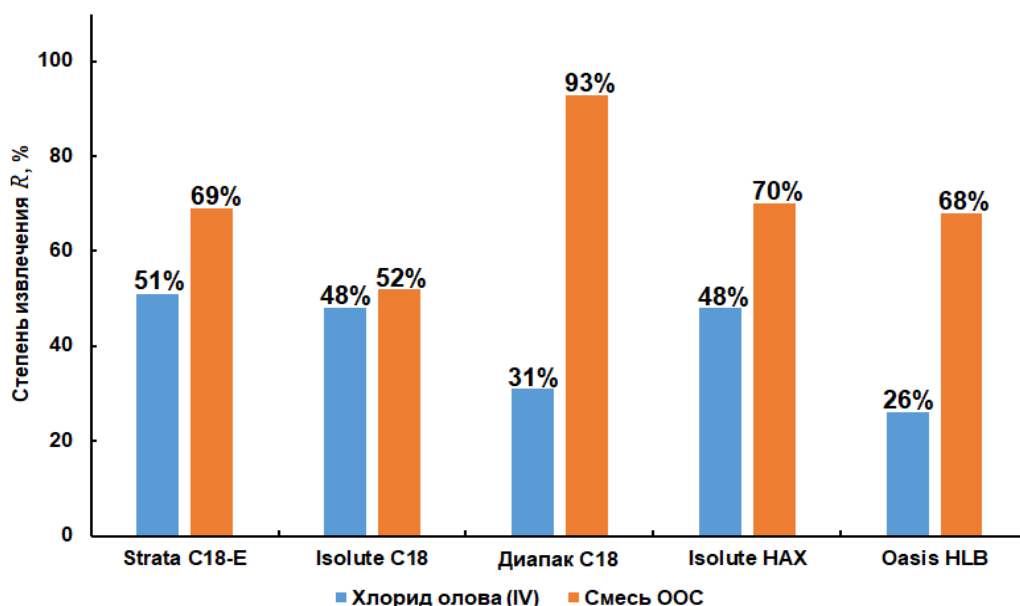


Рисунок 36 – Степень извлечения оловоорганических соединений и хлорида олова (IV) из деионизованной воды различными сорбентами при pH 4-5

Сорбенты Strata C18-E, Isolute C18 и Isolute HAX (C8) позволяют извлечь из модельных образцов вод при pH 4-5 от 50 до 70 % ООС, при этом степень извлечения неорганической формы олова для них составляет 50 % (рисунок 36). В этих условиях сорбенты Диапак C18 и Oasis HLB в большей мере удовлетворяют условию наименьшего удерживания неорганического олова и наибольшего для ООС.

Природу удерживания неорганической формы олова на всех рассматриваемых сорбентах можно объяснить механизмом их взаимодействия с аналитами. Неорганические соединения четырехвалентного олова легко гидролизуются, в кислых средах образуются обладающие преимущественно анионообменными свойствами гидраты (pH 4-5) [230]. Неорганическое олово может удерживаться на рассматриваемых сорбентах, имеющих в своей структуре функциональные группы, например, силанольные, обуславливающие вторичное анионообменное взаимодействие с аналитами. Моно, ди- и тризамещенные ООС при pH 4-5 также могут гидролизываться и существовать в катионной форме [231]. Можно утверждать, что величина pH анализируемых растворов имеет первостепенное значение при твердофазном разделении химических (неорганической и органической) форм нахождения олова, и обуславливает механизм их сорбции.

Сорбент Диапак C18 из анализируемых проб извлекал около 90 % ООС и до 30 % неорганической формы олова (рисунок 36). Картридж Oasis HLB на основе полимерного сорбента позволяет снизить степень извлечения неорганического олова до 25 %, но одновременно снижается и степень извлечения ООС до 75 %. Представлял интерес изучить степени извлечения ООС и неорганической формы олова этими сорбентами в широком диапазоне pH.

Экспериментальные исследования сорбционных свойств Диапак C18 и картриджа Oasis HLB изучали в диапазоне от 2,0 до 12,0 ед. pH на модельных образцах вод, которые содержали 1,00 мкг/дм³ хлорида олова (IV), а также смесь ООС (0,25 мкг/дм³ ТВТ + 0,25 мкг/дм³ ТеВТ + 0,25 мкг/дм³ ТМТ + 0,25 мкг/дм³ МРТ) с концентрацией в пересчете на олово 1,00 мкг/дм³ (рисунок 37). Смещение

в область низких значений рН проводили соляной кислотой, в щелочную область – водным раствором аммиака. Полученные растворы пропускали через сорбенты Диапак С18 и Oasis HLB, водную фазу подвергали СВЧ-минерализации, затем определяли в ней концентрацию олова методами ИСП-МС и ИСП-АЭС с генерацией гидридов.

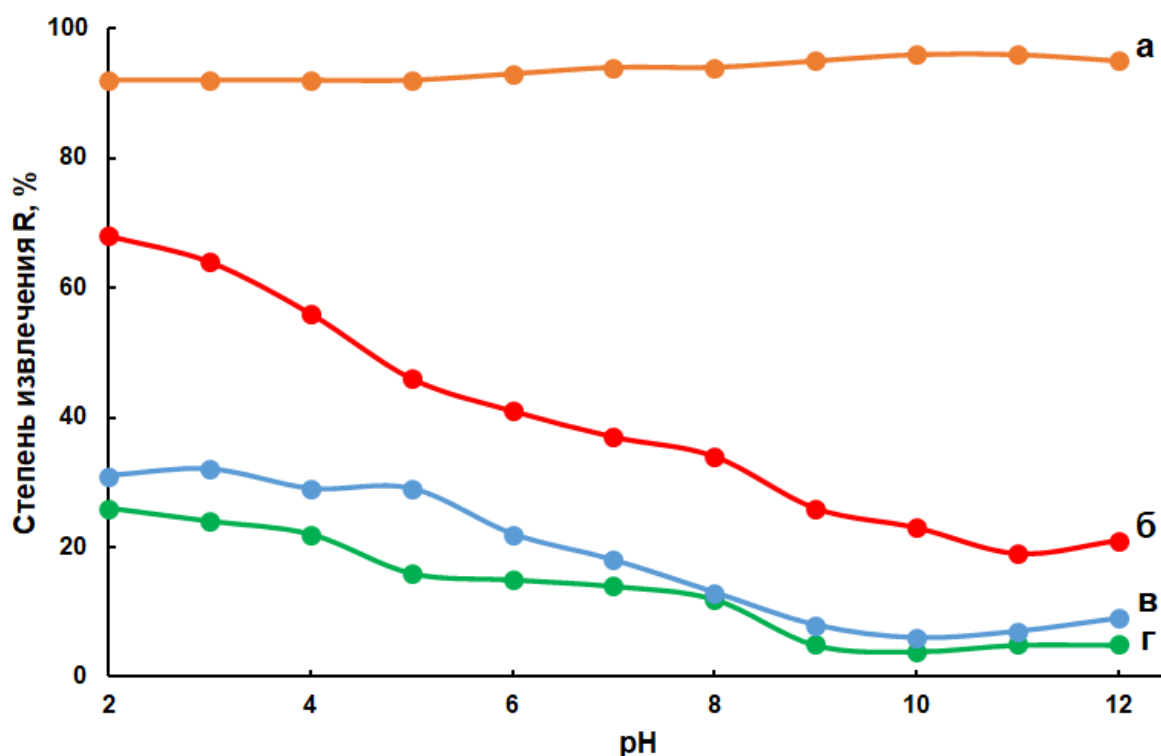


Рисунок 37 – Влияние рН на степень извлечения смеси ООС сорбентами Диапак С18 (а), Oasis HLB (б) и хлорида олова (IV) сорбентами Oasis HLB (в), Диапак С18 (г)

При использовании сорбента Диапак С18 при рН 9-12 наблюдали степени извлечения для ООС более 95 % и менее 5 % для неорганической формы олова (рисунок 37, а и г). Для сорбента Oasis HLB смещение в щелочную область приводит к снижению степени извлечения не только неорганического олова (рисунок 37, в), но и ООС (рисунок 37, б). Это, по-видимому, связано не столько с химическими формами нахождения аналитов, участвующими в сорбции, сколько с полимерной основой картриджей Oasis HLB, которая в этих условиях менее селективно удерживает ООС [200].

В оптимизированных условиях (pH 10) сравнивали степени извлечения рассматриваемыми картриджами аналитов из модельных образцов на деионизованной воде, содержащих 0,20 мкг/дм³ хлорида олова (IV), 0,20 мкг/дм³ ТВТ, 0,20 мкг/дм³ ТеВТ, 0,20 мкг/дм³ ТМТ и 0,20 мкг/дм³ МРТ, с суммарной концентрацией аналита – 1,00 мкг/дм³ (рисунок 38).

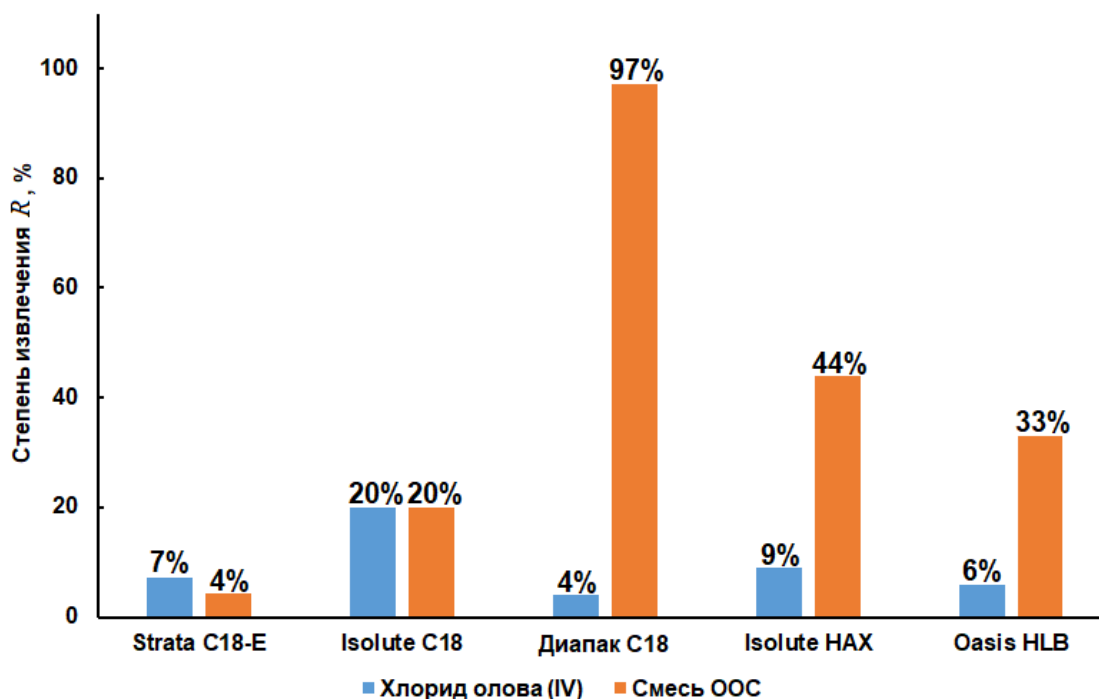


Рисунок 38 – Степени извлечения ООС и хлорида олова (IV) различными сорбентами в оптимизированных условиях разделения химических форм олова (pH 10)

Другие картриджи на основе силикагелевых сорбентов, кроме Диапак C18, ограничены для работы диапазоном pH (2-9 ед.) [232]. При больших значениях pH происходит разрушение сорбентов, меняются их сорбционные свойства, что ограничивает их использование для разделения органических и неорганических форм олова.

Для подтверждения возможности селективного твердофазного разделения химических форм олова на сорбенте Диапак C18 из матрицы морских вод анализировали модельные образцы с различной соленостью при pH 10, содержащие хлорид олова (IV), а также смесь ООС (рисунок 39). Размеры добавок хлорида олова (IV), а также смеси ООС составляли 0,50, 1,00 и 2,00 мкг/дм³ в

пересчете на олово. Концентрацию олова в анализируемых растворах определяли методами ИСП-МС и ИСП-АЭС с генерацией гидридов олова после СВЧ-минерализации образцов.

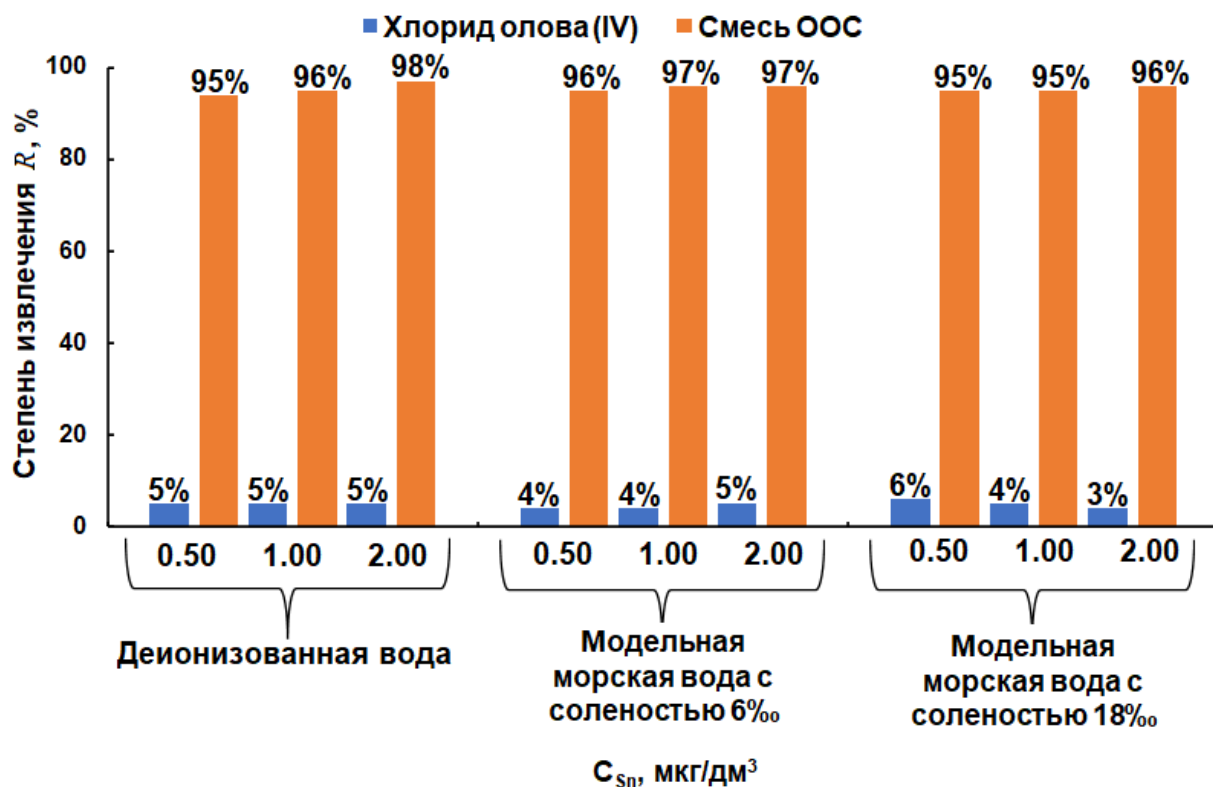


Рисунок 39 – Степень извлечения ООС и хлорида олова (IV) сорбентом Диапак С18 в оптимизированных условиях разделения форм олова (рН 10) в деионизованной и модельных морских водах

Сорбент Диапак С18 селективно разделил химические формы олова как в деионизованной воде, так и модельных морских водах с соленостью 6 ‰ и 18 ‰ (рисунок 39). Для всех проанализированных модельных образцов вод степень извлечения суммарного содержания органической формы олова составила более 95 %, а неорганической – менее 5 %, что показывает эффективное селективное разделение форм аналита в водных матрицах с различной соленостью.

В реальных образцах морских вод оловоорганические соединения, как правило, менее распространены, чем неорганическая форма олова вследствие

различных биогеохимических процессов, приводящих либо к разрушению ООС, либо поглощению их биотой, либо их седиментации [2,4]. Вследствие чего содержания органической формы аналита будут меньше, чем неорганического олова, или их не будет вовсе, что доказывают полученные ранее результаты по суммарному содержанию олова в водах Азовского и Черного морей [214,219,221]. Исходя из этого, была оценена возможность селективного твердофазного разделения химических форм нахождения олова на сорбенте Диапак С18 в растворах, содержащих различные концентрации неорганической формы олова относительно ООС. Для этого методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов анализировали растворы на деионизованной воде при рН 10, содержащие неорганическую форму олова и ООС в различных соотношениях (таблица 32).

Как видно из таблицы 32, изменение соотношения форм нахождения аналитов различной природы в анализируемых образцах не приводит к изменению эффективности их разделения на сорбенте Диапак С18. Это связано с тем, что неорганическая форма олова не удерживается на рассматриваемом сорбенте и не изменяет его сорбционные свойства. В свою очередь, эффективность сорбции ООС на Диапак С18 остается неизменной как при низких концентрациях аналитов (таблица 3), так и при относительно высоких (рисунок 39), что доказывает достаточную сорбционную емкость Диапак С18 во всем рассматриваемом диапазоне содержаний аналитов (0,05-2,00 мкг/дм³).

Таблица 32 – Определение неорганической формы олова после твердофазного отделения от взятых в различных соотношениях ООС в растворах на деионизованной воде ($n = 3, P = 0,95$)

Добавка неорганической формы олова, мкг/дм ³	Добавка ООС в пересчете на олово, мкг/дм ³	Соотношение неорганической формы олова к ООС	Найденное содержание олова, мкг/дм ³	
			ИСП-МС	ИСП-АЭС
0,05	0,20	1:4	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01
0,05	0,05	1:1	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01
0,10	0,05	2:1	0,10 ± 0,02	0,11 ± 0,02
0,25	0,05	5:1	0,24 ± 0,05	0,26 ± 0,05
0,50	0,05	10:1	0,51 ± 0,10	0,48 ± 0,10

С учетом полученных результатов проведенных исследований по оптимизации описанных схем определения суммарного содержания олова в поверхностных водах различной солености предложена схема определения органической и неорганической форм аналита при их совместном присутствии (рисунок 40). Для этого суммарное содержание олова в образцах вод устанавливали методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов после их СВЧ-минерализации термостабильных ООС и перевода их в неорганическое олово. Для ИСП-спектрометрического определения неорганической формы аналита в образцах природных вод необходимы предварительное разделение органической от неорганической форм с применением сорбента Диапак С18 при рН 10 и последующая СВЧ-минерализация раствора. Содержание ООС в водах определяется затем по разности суммарного содержания олова и концентрации его неорганических форм.



Рисунок 40– Схема определения различных химических форм олова методами ИСП-спектрометрии

Для подтверждения правильности селективного твердофазного разделения химических форм олова при их совместном присутствии в модельных образцах вод, а также определения суммарного содержания ООС, анализировали образцы различной солености, содержащие смесь хлорида олова (IV) и ООС (тетрабутилолово, трибутилолово хлорид, триметилолово хлорид, монофенилолово трихлорид) (таблица 33). Концентрации аналитов в добавках были эквивалентными и составили 0,25, 0,50 и 1,00 мкг/дм³ в пересчете на олово. Суммарное содержание аналита, а также концентрацию его неорганической формы в анализируемых растворах устанавливали методами ИСП-МС и ИСП-АЭС с генерацией гидридов. Суммарное содержание оловоорганических соединений определяли по разнице найденных значений содержаний олова (суммарного и неорганического) (таблица 33).

Таблица 33 – Определение суммарного содержания оловоорганических соединений в водах с различной соленостью*
(n = 3, P = 0,95)

Введено в пересчете на олово, мкг/дм ³	<i>ИСП-МС</i>			<i>ИСП-АЭС</i>		
	суммарное содержание олова, мкг/дм ³	содержание неорганического олова, мкг/дм ³	суммарное содержание ООС, мкг/дм ³	суммарное содержание олова, мкг/дм ³	содержание неорганического олова, мкг/дм ³	суммарное содержание ООС, мкг/дм ³
<i>Деионизованная вода</i>						
0,25	0,25 ± 0,05	0,04 ± 0,01	0,21 ± 0,04	0,25 ± 0,05	0,05 ± 0,01	0,20 ± 0,04
0,50	0,48 ± 0,10	0,09 ± 0,02	0,39 ± 0,08	0,51 ± 0,10	0,10 ± 0,02	0,41 ± 0,08
1,00	1,01 ± 0,20	0,21 ± 0,04	0,80 ± 0,15	1,05 ± 0,20	0,22 ± 0,04	0,83 ± 0,15
<i>Модельная морская вода, соленость 6 ‰</i>						
0,25	0,24 ± 0,05	0,05 ± 0,01	0,19 ± 0,04	0,26 ± 0,05	0,05 ± 0,01	0,21 ± 0,04
0,50	0,51 ± 0,10	0,11 ± 0,02	0,40 ± 0,08	0,54 ± 0,10	0,11 ± 0,02	0,43 ± 0,08
1,00	1,01 ± 0,20	0,19 ± 0,04	0,82 ± 0,15	0,99 ± 0,20	0,19 ± 0,04	0,80 ± 0,15
<i>Модельная морская вода, соленость 18 ‰</i>						
0,25	0,26 ± 0,05	0,04 ± 0,01	0,22 ± 0,04	0,26 ± 0,05	0,06 ± 0,01	0,20 ± 0,04
0,50	0,50 ± 0,10	0,10 ± 0,02	0,40 ± 0,08	0,49 ± 0,10	0,09 ± 0,02	0,40 ± 0,08
1,00	0,99 ± 0,20	0,20 ± 0,04	0,79 ± 0,15	1,00 ± 0,20	0,21 ± 0,04	0,79 ± 0,15

* Соотношения ООС, хлорида олова (IV) в растворе на основе деионизованной воды, содержащей хлорид олова (IV), тетрабутилолово, трибутилолово хлорид, триметилолово хлорид и монофенилолово трихлорид, эквимольное

Как видно из таблицы 33, сорбент Диапак С18 в оптимизированных условиях разделения (рН 10) позволяет разделить химические (неорганическую и органическую) формы олова при их совместном присутствии в анализируемом растворе. Установленные условия твердофазного разделения позволяют определять суммарное содержание ООС в образцах природных вод с различной солености по разнице суммарного содержания аналита и неорганической формы олова

Дифференциация химических форм олова в модельных образцах вод с различной степенью солености возможна с использованием твердофазного разделения. При рН 10 силикагелевый сорбент Диапак С18 количественно извлекает органическую форму олова из вод с различной соленостью. Разработана методика ИСП-спектрометрического определения суммарного содержания ООС в водах различной солености по разнице суммарного содержания и неорганической формы олова. Для определения суммарного содержания аналита проводят СВЧ-минерализацию образца воды, а концентрацию неорганического олова устанавливают после его твердофазного отделения от оловоорганических соединений. Нижние границы определяемых концентраций ООС составили 0,03 и 0,05 мкг/дм³ для методов ИСП-МС и ИСП-АЭС соответственно [233].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность прямого спектрометрического определения олова в водах Азовского и Черного морей, характеризующихся разной степенью солености, позволяющая детектировать аналит от $0,33 \text{ мкг/дм}^3$ (ИСП-МС), $0,37 \text{ мкг/дм}^3$ (ИСП-АЭС) до 5 мкг/дм^3 . При прямом ИСП-МС и ИСП-АЭС определении олова с концентрацией более 5 мкг/дм^3 в морской воде с уровнем солености выше 6 ‰ для анализа требуется градуировочная зависимость, построенная на близкой по солености к анализируемому объекту воде.

2. Предложена методика определения монобутилолова и монофенилолова в морской воде, включающая их дериватизацию, экстракцию дериватов гексаном и анализ методом газовой хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием в режиме мониторинга выбранных реакций. Для надежной идентификации аналитов использовали 3 характеристичных перехода, определены соотношения интенсивностей между ними. Установлены пределы обнаружения обоих аналитов, составившие $0,3 \text{ нг/дм}^3$, пределы их определения – $1,0 \text{ нг/дм}^3$, а также линейный диапазон определения (1-100 нг/дм^3).

3. Рассмотрена возможность ИСП-спектрометрического определения суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей. Устранение мешающего матричного влияния различных химических форм олова в воде осуществляли СВЧ-минерализацией анализируемых образцов, в оптимизированных условиях которой обеспечивался перевод всех форм его нахождения в неорганическую форму. После СВЧ минерализации PO_{Sn} методами ИСП-АЭС и ИСП-МС составили $0,41$ и $0,05 \text{ мкг/дм}^3$ в деионизованной воде, $0,44$ и $0,35 \text{ мкг/дм}^3$ в модельной морской воде с соленостью 6 ‰, $0,47$ и $0,45 \text{ мкг/дм}^3$ в модельной морской воде с соленостью 18 ‰, соответственно. В образцах вод Азовского и Черного морей суммарные содержания олова составили $0,20$ и $0,23 \text{ мкг/дм}^3$, соответственно.

4. Рассмотрена возможность определения суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с использованием техники генерации гидридов. Установлены пределы определения неорганического олова в водных системах, составившие, вне зависимости от уровня солености, 0,05 и 0,03 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно. Для ИСП-спектрометрического определения аналита с генерацией гидридов в содержащей оловоорганические соединения воде 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 0,17 и 0,24 мкг/дм³, соответственно.

5. Предложена схема ИСП-спектрометрического определения суммарного содержания, а также химических (органических и неорганических) форм олова в водных объектах. Схема включала определение неорганического олова после твердофазного отделения ООС сорбентом Диапак С18 при рН 10. Суммарное содержание аналита устанавливали СВЧ-минерализацией всех его химических форм в пробах воды в неорганическую, последующей генерацией гидридов и детектированию методами ИСП-спектрометрии. Суммарное содержание ООС определяли по разнице между суммарным содержанием аналита и концентрацией неорганического олова. Предложенная схема позволяет определять суммарное содержание ООС до 0,03 и 0,05 мкг/дм³ в природных водах с различной соленостью методами ИСП-МС и ИСП-АЭС соответственно, что находится ниже установленных значений ПДК для большинства ООС, подлежащих экоаналитическому контролю.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Cima, F. Tin: Environmental pollution and health effects / F. Cima // *Encyclopedia of environmental health*. – 2011. – P. 351-359.
2. Oliveira, R. C. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review / R. C. Oliveira, R. E. Santelli // *Talanta*. – 2010. – Vol. 82. – № 1. – P. 9-24..
3. Determination of tin species in environmental samples / M. J. F. Leroy, P. Quevauviller, O. F. X. Donard, M. Astruc // *Pure and Applied Chemistry*. – 1998. – Vol. 70. – № 10. – P. 2051-2064.
4. Trends in the analysis and monitoring of organotins in the aquatic environment / R. F. Cole, G. A. Mills, R. Parker [et al.] // *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 8. – P. 1-11.
5. International Marine Organization // *Anti-fouling systems*. – 2002. - URL: <https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Anti-fouling.aspx> (дата обращения 30.06.2022).
6. Kosyan, R. D. Modern state and dynamics of the Sea of Azov coasts / R. D. Kosyan, M. V. Krylenko // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2019. – Vol. 224. – P. 314-323.
7. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. – Том 5. Азовское море. – СПб.: Гидрометеиздат. – 1991. – 235 с.
8. Poulos, S. E. The Mediterranean and Black Sea marine system: An overview of its physico-geographic and oceanographic characteristics / S. E. Poulos // *Earth-Science Reviews*. – 2020. – Vol. 200. – P. 103004.
9. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. – Том 4. Черное море. Гидрометеорологические условия. – СПб. : Гидрометеиздат. – 1991. – 429 с.
10. Коробкин, В. И. Экология и охрана окружающей среды. 2-е издание: учебное пособие / В. И. Коробкин, Л. В. Передельский. – Москва : Проспект, 2017. – 277 с.

11. Российская Федерация. О государственном экологическом мониторинге (государственном мониторинге окружающей среды) и государственном фонде данных государственного экологического мониторинга. Постановление Правительства Российской Федерации от 9 августа 2013 года № 681. – Москва, 2013. – 12 с.

12. Российская Федерация. Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 года № 1316-р. – Москва, 2015. – 21 с.

13. Determination of total tin and organotin compounds in shellfish by ICP-MS / Z.-H. Yu, J.-Q. Sun, M. Jing [et al.] // *Food Chemistry*. – 2010. – Vol. 119. – P. 364-367.

14. Спиваковский, В. Б. Аналитическая химия олова / В. Б. Спиваковский. – Москва : Наука, 1975. – 462 с.

15. Howell, P. D. World Health Organization. Chemical safety team & International programme on chemical safety. Tin and inorganic tin compounds / Howell P. D., Watts P. – Geneva : World Health Organization, 2005. – 73 p.

16. Habashi, F. Tin, physical and chemical properties. Encyclopedia of metalloproteins / F. Habashi. – New York : Springer New York, 2013. – С. 2233-2234.

17. Gianguzza, A. Aqueous solution chemistry of alkyltin (IV) compounds for speciation studies in biological fluids and natural waters / A. Gianguzza, O. Giuffrè, D. Piazzese, S. Sammartano // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – Vol. 256. – № 1–2. – P. 222-239.

18. Organotin compounds: environmental fate and analytics / K. Dubalska, M. Rutkowska, G. Bajer-Nowak [et al.] // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 43. – № 1. – P. 35-54.

19. Ünal, S. Development of a continuous flow laser-induced breakdown spectroscopic system: Determination of tin in aqueous environments / S. Ünal, Ş. Yalçın // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2010. – Vol. 65. – P. 750-757.

20. House, J. E. Silicon, germanium, tin, and lead. Descriptive inorganic chemistry / J. E. House, K. A. House. – Boston : Academic Press, 2016. – P. 177-196.
21. Marczenko, Z. Tin. Analytical spectroscopy library / Z. Marczenko, M. Balcerzak. – Netherlands : Elsevier, 2000. – P. 431-437.
22. Smith, P. J. Chemistry of tin / P. J. Smith. – Netherlands : Springer Dordrecht, 1998. – 578 p.
23. Hoch, M. Organotin compounds in the environment – an overview / M. Hoch // Applied Geochemistry. – 2001. – Vol. 16 – № 7. – P. 719-743.
24. Kucklick, J. R. A review of organotin contamination in arctic and subarctic regions / J. R. Kucklick, M. D. Ellisor // Emerging Contaminants. – 2019. – Vol. 5. – P. 150-156.
25. Sources, environmental levels and toxicity of organotin in marine environment // H. K. Okoro, O. Fatoki, F. Adekola, B. J. Ximba // Asian Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 23. – № 2. – P. 473-482.
26. Blunden, S.J. Organotin compounds. Handbook of environmental chemistry / S.G. Blunden, C.J. Evans. – Berlin : Springer Science + Business Media, 1990. – P. 1-44.
27. Thompson, M. Tin. Base metals handbook / M. Thompson. – Cambridge : Woodhead, 2006. – P. 1-54.
28. Greenwood, N. N. Germanium, tin and lead. Chemistry of the elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Netherlands : Elsevier, 1997. – P. 367-405.
29. Organotin compounds in marine sediment: detection and concerns / G. Lofrano, A. Nikolaou, G. Libralato, M. Carotenuto // Global Nest Journal. – 2018. – Vol. 20. – № 1. – P. 128-135.
30. Sunday, O. A. Toxicity and speciation analysis of organotin compounds / O. A. Sunday, Alafara A. B, Oladele O. G. // Chemical Speciation & Bioavailability. – 2012. – Vol. 24. – № 4. – P. 216-226.
31. Review of measured concentrations of triphenyltin compounds in marine ecosystems and meta-analysis of their risks to humans and the environment / A. X. Yi, K. M. Y. Leung, M. H. H. Lam [et al.] // Chemosphere. – 2012. – Vol. 89. – P. 1015-1025.

32. Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review / I. Amara, W. Miled, R. B. Slama, N. Ladhari // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2018. – Vol. 57. – P. 115-130.

33. Российская Федерация. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения : Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации № 552. – Москва, 2016. – 215 с.

34. Horiguchi, T. Biological effects by organotins / T. Horiguchi. – Tokyo : Springer, 2017. – 390 p.

35. Organotins : a review of their reproductive toxicity, biochemistry, and environmental fate / J. B. Graceli, G. C. Sena, P. F. I. Lopes [et al.] // *Reproductive Toxicology*. – 2013. – Vol. 36. – P. 40-52.

36. Fent, K. Ecotoxicological problems associated with contaminated sites / K. Fent // *Toxicology Letters*. – 2003. – Vol. 140–141. – P. 353-365.

37. Toxicity of organotin compounds on embryos of a marine invertebrate (*Styela plicata*; *tunicata*) / F. Cima, L. Ballarin, G. Bressa [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 1996. – Vol. 35. – № 2. – P. 174-182.

38. Study of the accumulation of tributyltin and triphenyltin compounds and their main metabolites in the sea bass, *Dicentrarchus labrax*, under laboratory conditions / L. H. el Hassani, A. G. Frenich, J. L. M. Vidal [et al.] // *Science of The Total Environment*. – 2005. – Vol. 348. – № 1-3. – P. 191-198.

39. Tri-n-butyltin: a membrane toxicant / B. H. Gray, P. Porvaznik, C. Flemming, L. H. Lee // *Toxicology*. – 1987. – Vol. 47. – №. 1-2. – P. 35-54.

40. Omae, I. Organotin antifouling paints and their alternatives / I. Omae // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2003. – Vol. 17. – № 2. – P. 81-105.

41. Tin contamination in Arcachon Bay: effects on oyster shell anomalies / C. L. Alzieu, J. Sanjuan, J. P. Deltreil, M. Borel // *Marine Pollution Bulletin*. – 1986. – Vol. 17. – № 11. – P. 494-498.

42. Suzuki, T. Molecular species of tri-n-butyltin compounds in marine products / T. Suzuki, R. Matsuda, Y. Saito // Journal of agricultural and food chemistry. – 1992. – Vol. 40. – № 8. – P. 1437-1443.

43. European Community // Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. – 2014. – URL : https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0004.02/DOC_1&format=PDF (дата обращения 30.06.2022).

44. Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic. OSPAR background Document on organic tin compounds. – 2000. – URL : <https://www.ospar.org/documents?v=6898> (дата обращения 30.06.2022).

45. United States Environmental Protection Agency // Ambient aquatic life water quality criteria for tributyltin (TBT). – 2003. – URL : <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-02/documents/ambient-wqc-tributyltin-final.pdf> (дата обращения 30.06.2022).

46. National water quality management strategy // Australian and New Zealand Guidelines for fresh and marine water quality. – 2000. – URL : <https://www.waterquality.gov.au/sites/default/files/documents/anzecc-armcanz-2000-guidelines-voll.pdf> (дата обращения 30.06.2022).

47. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life // Organotins : tributyltin, triphenyltin, and tricyclohexyltin. – 1999. – URL : <https://ccme.ca/en/res/organotins-canadian-water-quality-guidelines-for-the-protection-of-agricultural-water-uses-en.pdf> (дата обращения 30.06.2022).

48. Current perspectives in analyte extraction strategies for tin and arsenic speciation / C. Dietz, J. Sanz-Landaluze, E. Sanz [et al.] // Journal of chromatography. A. – 2007. – Vol. 1153. – P. 114-129.

49. Quevauviller, P. Improvement of quality control of speciation analysis using hyphenated techniques a decade of progress within the European Community / P. Quevauviller // Journal of Chromatography A. – 1996. – V. 750. – № 1-2. – P. 25-33.

50. ГОСТ Р 57165-2016 (ИСО 11885:2007). Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 31 с.
51. ГОСТ Р 56219-2014 (ИСО 17294-2:2003). Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 32 с.
52. Serra, H. Organotin speciation in environmental matrices by automated on-line hydride generation-programmed temperature vaporization-capillary gas chromatography-mass spectrometry detection / H. Serra, J. M. F. Nogueira // *Journal of Chromatography A*. – 2005. – Vol. 1094. – № 1-2. – P. 130-137.
53. Speciation of organotins in environmental samples by SPME-GC: comparison of four specific detectors: FPD, PFPD, MIP-AES and ICP-MS / S. Aguerre, G. Lespes, V. Desauziers, M. Potin-Gautiera // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2001. – Vol. 16. – № 3. – P. 263-269.
54. Cleary, J. J. Organotin in the surface microlayer and subsurface waters of southwest England / J. J. Cleary, A. R. D. Stebbing // *Marine Pollution Bulletin*. – 1987. – Vol. 18. – № 5. – P. 238-246.
55. Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota: a critical review / M. Abalos, J. M. Bayona, R. Compano, [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – Vol. 788. – P. 1-49.
56. Solid-phase extraction-liquid chromatography-fluorimetry for organotin speciation in natural waters / E. González-Toledo, A. Ortuño, R. Compañó // *Chromatographia*. – 2002. – Vol. 55. – № 1. – P. 19-24.
57. Beceiro-González, E. Optimisation of a headspace-solid-phase microextraction method for simultaneous determination of organometallic compounds of mercury, lead and tin in water by gas chromatography-tandem mass spectrometry / E. Beceiro-González, A. Guimaraes, M. F. Alpendurada // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. – № 29. – P. 5563-5569.
58. Determination of organotin compounds in waters by headspace solid phase microextraction gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry under the European Water Framework Directive / C. Moscoso-Pérez, V. Fernández-González,

J. Moreda-Piñeiro [et al.] // *Journal of Chromatography A.* – 2015. – Vol. 1385. – P. 85-93.

59. Simultaneous speciation of methylmercury and butyltin species in environmental samples by headspace-stir bar sorptive extraction–thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry / A. Prieto, O. Zuloaga, A. Usobiaga [et al.] // *Journal of Chromatography A.* – 2008. – Vol. 1185. – № 1. – P. 130-138.

60. Neng, N.R. Determination of tributyltin in environmental water matrices using stir bar sorptive extraction with in-situ derivatisation and large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry / N. R. Neng, R. P. Santalla, J. M. F. Nogueira // *Talanta.* – 2014. – Vol. 126. – P. 8-11.

61. Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-flame photometric detection / A. P. Birjandi, A. Bidari, F. Rezaei [et al.] // *Journal of Chromatography A.* – 2008. – Vol. 1193. – № 1-2. – P. 19-25.

62. Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes / C. Nerín, J. Salafranca, M. Aznar, R. Batlle // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* – 2009. – Vol. 393. – № 3. – P. 809-833.

63. Organotin compounds in seawater and *Mytilus galloprovincialis* mussels along the Croatian Adriatic Coast / M. Furdek, M. Vahčić, J. Ščančar [et al.] // *Marine Pollution Bulletin.* – 2012. – Vol. 64. – № 2. – P. 189-199.

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

65. Meena, R. M. Seasonal variation in organotins in the waters of the Dona Paula Bay, West Coast of India / R. M. Meena, A. Garg, S. Jadhav // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* – 2009. – Vol. 82. – № 5.– P. 586-589.

66. Alzaga, R. Supercritical fluid extraction of tributyltin and its degradation products from seawater via liquid-solid phase extraction / R. Alzaga, J. M. Bayona // *Journal of Chromatography A.* – 1993. – Vol. 655. – № 1. – P. 51-56.

67. Optimisation of the hyphenation between solid-phase microextraction, capillary gas chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the routine speciation of organotin compounds in the environment / S. Aguerre, C. Pécheyran, G. Lespes [et al.] // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2001. – Vol. 16. – № 12. – P. 1429-1433.

68. Stir bar sorptive extraction for the determination of ppq-level traces of organotin compounds in environmental samples with thermal desorption-capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry / J. Vercauteren, C. Pérès, C. Devos [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2001. – Vol. 73. – № 7. – P. 1509-1514.

69. Liu, H. Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop / H. Liu, P. K. Dasgupta // *Analytical Chemistry*. – 1996. – Vol. 68. – № 11. – P. 1817-1821.

70. Improving detection limits for organotin compounds in several matrix water samples by derivatization-headspace-solid-phase microextraction and GC-MS / L. Segovia-Martínez, A. Bouzas-Blanco, P. Campíns-Falcó, A. Seco-Torrecillas // *Talanta*. – 2010. – Vol. 80. – № 5. – P. 1888-1893.

71. Determination of organotin compounds (OTC) at low levels in seawater by solid-phase extraction (SPE) and gas chromatography-pulsed flame photometric detection (GC-PFPD) / M. Furdek Turk, I. Senta, G. Kniewald, N. Mikac // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 98. – № 1. – P. 1-15.

72. Development of a low-cost method of analysis for the qualitative and quantitative analysis of butyltins in environmental samples / S. Bangkedphol, H. E. Keenan, C. Davidson [et al.] // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. – 2008. – Vol. 43. – № 14. – P. 1744-1751.

73. Speciation of butyltin compounds in marine sediments by preconcentration on C60 and gas chromatography-mass spectrometry / J. Muñoz, J. R. Baena, M. Gallego, M. Valcárcel // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol. 1023. – № 2. – P. 175-181.

74. On-line solid-phase extraction coupled with liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry for the determination of trace tributyltin and triphenyltin in water samples: Determination of trace tributyltin and

triphenyltin in water / Q. Sun, Z. Chen, D. Yuan [et al.] // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2009. – Vol. 23. – № 23. – P. 3795-3802.

75. Liquid-phase microextraction of tributyltin and triphenyltin coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry comparison between 4-fluorophenyl and ethyl derivatizations / H. Shioji, S. Tsunoi, H. Harino, M. Tanaka // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol. 1048. – № 1. – P. 81-88.

76. Morabito, R. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples / R. Morabito, P. Massanisso, P. Quevauviller // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2000. Vol. – 19. – № 2-3. – P. 113-119.

77. Wahlen, R. Comparison of GC-ICP-MS and HPLC-ICP-MS for species-specific isotope dilution analysis of tributyltin in sediment after accelerated solvent extraction / R. Wahlen, C. Wolff-Briche // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 377. – № 1. – P. 140-148.

78. Assessment of tributyltin and triphenyltin compounds and their main degradation products in Saudi coastal waters / M. A. Al-shatri, A. A. Nuhu, C. Basheer [et al.] // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 40. – № 10. – P. 2959-2967.

79. Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry / P. Wu, L. He, C. Zheng [et al.] // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2010. – Vol. 25. – № 8. – P. 1217-1246.

80. Vella, A. J. Analytical aspects of the gas chromatographic determination of tributyltin and metabolites in environmental samples / A. J. Vella, B. Mintoff, V. Axiak // *Science of The Total Environment*. – 2000. – Vol. 258. – № 1-2. – P. 81-88.

81. Takeuchi, M. Determination of organotin compounds in environmental samples / M. Takeuchi, K. Mizuishi, T. Hobo // *Analytical Sciences*. – 2000. – Vol. 16. – № 4. – P. 349-359.

82. S Stäb, J. A. Validation of the analysis of organotin compounds in biological tissues using alkylation and gas chromatography / J. A. Stäb, U. A. Th. Brinkman, W. P. Cofino // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1994. – Vol. 8. – № 7-8. – P. 577-585.

83. Development of a supercritical fluid extraction procedure for tributyltin determination in sediments / J. Dachs, R. Alzaga, J. M. Bayona, P. Quevauviller // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – Vol. 286. – № 3. – P. 319-327.
84. Harino, H. Simultaneous determination of butyltin and phenyltin compounds in the aquatic environment by gas chromatography / H. Harino, M. Fukushima, M. Tanaka // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – Vol. 264. – № 1. – P. 91-96.
85. Chau, Y.K. Determination of methyltin(IV) and tin(IV) species in water by gas chromatography/atomic absorption spectrophotometry / Y. K. Chau, P. T. S. Wong, G. A. Bengert // *Analytical Chemistry*. – 1982. – Vol. 54. – № 2. – P. 246-249.
86. Optimization of comprehensive speciation of organotin compounds in environmental samples by capillary gas chromatography helium microwave-induced plasma emission spectrometry / R. Lobinski, W. M. R. Dirkx, M. Ceulemans, F. C. Adams // *Analytical Chemistry*. – 1992. – Vol. 64. – № 2. – P. 159-165.
87. Dirkx, W. M. R. Speciation of organotin compounds in water and sediments by gas chromatography/atomic absorption spectrometry (GC-AAS) / W. M. R. Dirkx, F. C. Adams // *Microchimica Acta*. – 1992. – V. 109. – № 1-4. – P. 79-81.
88. Ritsema, R. Organometallic compound determination in the environment by hyphenated techniques. Techniques and instrumentation in analytical chemistry / R. Ritsema, O. F. X. Donard. – Netherlands : Elsevier, 2000. – V. 21. – P. 1003-1073.
89. Pohl, P. Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry / P. Pohl // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 23. – № 2. – P. 87-101.
90. Feng, Y.-L. Determination of tin in marine materials by using hydride generation–high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / Y.-L. Feng, H. Narasaki // *Talanta*. – 1998. – Vol. 46. – P. 1155-1162.
91. Dirkx, W. M. R. Speciation analysis of organotin by GC-AAS and GC-AES after extraction and derivatization. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry / W. M. R. Dirkx, R. Łobński, F. C. Adams. – Netherlands : Elsevier, 1995. – Vol. 17. – P. 357-409.
92. Determination of butyltin and phenyltin analogues in sea products by Grignard derivatization and gas chromatography-triple quadrupole tandem mass

spectrometry / Z. Cui, Y. Qian, N. Ge [et al.] // *Analytical Methods*. – 2014. – Vol. 6. – № 23. – P. 9333-9339.

93. Occurrence of organotins in the Yangtze River and the Jialing River in the urban section of Chongqing, China / J.-M. Gao, Y. Zhang, J.-S. Guo [et al.] // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2013. – Vol. 185. – № 5. – P. 3831-3837.

94. Šmitienė, V. Speciation of butyltins by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry / V. Šmitienė, I. Baškurova, V. Vičkačkaitė // *Chemija*. – 2013. – Vol. 24. – № 3. – P. 210-216.

95. Chou, C.-C. Determination of organotin compounds in water by headspace solid phase microextraction with gas chromatography–mass spectrometry / C.-C. Chou, M.-R. Lee // *Journal of Chromatography A*. – 2005. – Vol. 1064. – № 1. – P. 1-8.

96. Analysis of organotins in seawater of the Southern Ocean and Suruga Bay, Japan, by gas chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry / R. Kurihara, R. B. Rajendran, H. Tao [et al.] // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2007. – Vol. 26. – № 4. – P. 647-654.

97. Determination of ultratrace levels of tributyltin in waters by isotope dilution and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry / A. Rodríguez-Cea, P. Rodríguez-González, N. F. Cardona [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – Vol. 1425. – P. 265-272.

98. Analysis of organotin compounds by grignard derivatization and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry / S. Tsunoi, T. Matoba, H. Shioji [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 962. – № 1. – P. 197-206.

99. Rapid sensitive speciation analysis of butyl- and phenyltin compounds in water by capillary gas chromatography atomic emission spectrometry (GC-AES) after in-situ ethylation and in-liner preconcentration / M. Ceulemans, R. Łobiński, W. M. R. Dirx, F. C. Adams // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1993. – Vol. 347. – № 6-7. – P. 256-262.

100. El Hadj, Z. Trace analysis of butyltin compounds in seawater of some west Algerian harbors by gas chromatography-mass spectrometry / Z. El Hadj, Z. Boutiba, R. Meghabar // *Environmental Forensics*. – 2016. – Vol. 17. – № 2. – P. 183-189.

101. A simple, low cost GC/MS method for the sub-nanogram per litre measurement of organotins in coastal water / R. F. Cole, G. A. Mills, A. Bakir [et al.] // *MethodsX*. – 2016. – Vol. 3. – P. 490-496.

102. High performance liquid chromatography – Isotope dilution – inductively coupled plasma-mass spectrometry for lead and tin speciation in environmental samples. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* / S. J. Hill, A. Brown, C. Rivas [et al.]. – Netherlands : Elsevier, 1995. – Vol. 17. – P. 411-434.

103. Detection techniques in speciation analysis of organotin compounds by liquid chromatography / E. González-Toledo, R. Compañó, M. Granados, M. D. Prat // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 22. – № 1. – P. 26-33.

104. C18-coated stir bar sorptive extraction combined with HPLC-ICP-MS for the speciation of butyltins in environmental samples / X. Mao, W. Fan, M. He // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2015. – Vol. 30. – № 1. – P. 162-171.

105. Speciation of butyltin compounds by ion chromatography coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry / F. Pannier, X. Dauchy, M. Potin-Gautier // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1993. – Vol. 7. – № 3. – P. 213-218.

106. Schulze, G. Separation of mono-, di- and tributyltin compounds by isocratic ion-exchange liquid chromatography coupled with hydride-generation atomic absorption spectrometric determination / G. Schulze, C. Lehmann // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – Vol. 288. – № 3. – P. 215-220.

107. Determination of triphenyltin in sea water samples by liquid chromatography with fluorimetric detection / R. Compañó, M. Granados, C. Leal, M. D. Prat // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – Vol. 302. – № 2. – P. 185-191.

108. Harrington, C.F. The use of high-performance liquid chromatography for the speciation of organotin compounds / C. F. Harrington, G. K. Eigendorf, W. R. Cullen // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1996. – Vol. 10. – № 5. – P. 339-362.

109. Betowski, L. D. Liquid chromatography-mass spectrometry of organotin compounds. *Journal of Chromatography Library* / L. D. Betowski, T. L. Jones. – Netherlands : Elsevier, 1996. – Vol. 59. – P. 399-414.

110. Inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic emission spectrometry coupled to high-performance liquid chromatography for speciation and

detection of organotin compounds / H. Suyani, J. Creed, T. Davidson, J. Caruso // *Journal of Chromatographic Science*. – 1989. – Vol. 27. – № 3. – P. 139-143.

111. Garcia-Alonso, J. I. Determination of butylin ion species by ion-exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric and spectrofluorimetric detection / J. I. Garcia-Alonso, A. Sanz-Medel, L. Ebdon // *Analytica Chimica Acta*. – 1993. – Vol. 283. – № 1. – P. 261-271.

112. Rivas, C. Effect of different spray chambers on the determination of organotin compounds by high-performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry / C. Rivas, L. Ebdon, S. J. Hill // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1996. – Vol. 11. – № 12. – P. 1147-1150.

113. Lakata, W.G. Speciation of organotin compounds by complex chromatography and reaction detection / W. G. Lakata, E. P. Lankmayr, K. Müller // *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. – 1984. – Vol. 319. – № 5. – P. 563-568.

114. Total molecular surface areas as a predictor for reversed-phase high-performance liquid chromatography in various organotin systems: Importance and applications of carbon hybridization summaries / E. J. Tierney, J. M. Bellama, G. Eng [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 1988. – Vol. 441. – № 2. – P. 229-237.

115. Reversed-phase ion-pair chromatography with inductively coupled plasma-mass spectrometry detection for the determination of organo-tin compounds in waters / B. Fairman, T. Catterick, B. Wheals, E. Polinina // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – Vol. 758. – № 1. – P. 85-92.

116. Boutakhrit, K. Inorganic tin(II) determination by FIA with amperometric detection of its oxinate complex / K. Boutakhrit, Z. P. Yang, J.-M. Kauffmann // *Talanta*. – 1995. – Vol. 42. – P. 1883-1890.

117. Van Den Berg, C. M. G. Determination of tin in seawater by adsorptive cathodic stripping voltammetry / C. M. G. Van Den Berg, S. H. Khan, J. P. Riley // *Analytica Chimica Acta*. – 1989. – Vol. 222. – P. 43-54.

118. Heppeler, F. Determination of tin traces in water samples by adsorptive stripping voltammetry / F. Heppeler, S. Sander, G. Henze // *Analytica Chimica Acta*. – 1996. – Vol. 319. – P. 19-24.

119. Li, Y.-H. Determination of trace tin by catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry / Y.-H. Li, H. Long, F.-Q. Zhou // *Analytica Chimica Acta.* – 2005. – Vol. 554. – P. 86-91.

120. Niazi, A. Least-squares support vector machines for simultaneous voltammetric determination of lead and tin: A comparison between LS-SVM and PLS in voltammetric data / A. Niazi, S. Sharifi, E. Amjadi // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2008. – Vol. 623. – P. 86-92.

121. Weber, G. The importance of tin in the environment and its determination at trace levels / G. Werber // *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie.* – 1985. – Vol. 321, № 3. – P. 217-224.

122. Taher, M. A. Differential pulse polarographic determination of tin in alloys and environmental samples after preconcentration with the ion pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and tetradecyldimethylbenzylammonium chloride onto microcrystalline naphthalene or by column method / M. A. Taher, B. K. Puri // *Talanta.* – 1999. – Vol. 48. – P. 355-362.

123. On-site determination of tin in geological and water samples using novel organic reagent with iodide / K. Agrawal, K. S. Patel, K. Shrivastava [et al.] // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – Vol. 164. – № 1. – P. 95-98.

124. Spectrophotometric determination of tin(IV) by extraction of the ternary tin/iodide/5,7-dichloro-8-quinolinol complex / A. M. Gutierrez, M. V. Laorden, A. Sanz-Medel, J. L. Nieto // *Analytica Chimica Acta.* – 1986. – Vol. 184. – P. 317-322.

125. Highly sensitive spectrophotometric determination of trace amounts tin in water by Sn(IV)-XO-PVA system / H. Sun, S. Liang, L. Li, W. Zhang // *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi.* – 2003. – Vol. 23. – № 3. – P. 594-596.

126. Madrakian, T. Micelle-mediated extraction and determination of tin in soft drink and water samples / T. Madrakian, F. Ghazizadeh // *Journal of the Brazilian Chemical Society.* – 2009. – Vol. 20. – № 8. – P. 1535-1540.

127. Weber, G. Determination of tin in the ng/g range by differential pulse polarography / G. Weber // *Analytica Chimica Acta.* – 1986. – Vol. 186. – P. 49-56.

128. ГОСТ 31870-2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 24 с.

129. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. – Москва: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2013. – 30 с.

130. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. – Москва: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 2008. – 27 с.

131. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and solid phase extraction for the simultaneous separation/preconcentration and sequential monitoring of Sb, Bi, Sn and Hg in low concentrations / M. M. L. Guerrero, M. T. S. Cordero, E. V. Alonso [et al.] // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2015. – Vol. 30. – P. 1169-1178.

132. Abedi, H. Imprinted polymer-based extraction for speciation analysis of inorganic tin in food and water samples / H. Abedi, H. Ebrahimzadeh // *Reactive & Functional Polymers*. – 2013. – Vol. 73. – P. 634-640.

133. Inexpensive and versatile method for trace Sn (II) and Sn (IV) ions in food samples by CPE/FAAS / S. Ulusoy, H. I. Ulusoy, M. Akcay, R. Gurkan // *Food Chemistry*. – 2012. – Vol. 134. – P. 419-426.

134. Specification sheet: iCAP 7400 ICP-OES. For routine analysis requirements and mid-range sample throughput. – 2017. – URL : <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/PS-43230-ICP-OES-iCAP-7400-PS43230-EN.pdf> (дата обращения: 25.07.2022).

135. Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS: Typical limits of detection. – 2017. – URL: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-43427-ICP-MS-Detection-Limits-iCAP-RQ-TN43427-EN.pdf> (дата обращения: 25.07.2022).

136. Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В. К. Карандашев, А. Ю. Лейкин, В. А. Хвостиков [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 5. – С. 5-18.

137. Simultaneous determination of Cr, As, Se, and other trace metal elements in seawater by ICP-MS with hybrid simultaneous preconcentration combining iron hydroxide coprecipitation and solid phase extraction using chelating resin / A. Itoh, M. Ono, K. Suzuki, T. Yasuda [et al.] // International journal of Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 8. – P. 1-8.

138. Nicolai, M. Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICP-MS using on line preconcentration and matrix elimination with chelating resin / M. Nicolai // Talanta. – 1999. – Vol. 50. – № 2. – P. 433-444.

139. Пупышев, А. А. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / А. А. Пупышев, Е. Н. Эпова // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 4. – С. 335-369.

140. Evans, E. H. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review / E. H. Evans, J. J. Giglio // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1994. – Vol. 8. – P. 1-18.

141. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements / R. C. Machado, C. D. B. Amaral, D. Schiavo // Microchemical Journal. – 2017. – Vol. 130. – P. 271-275.

142. 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, G. P. Mashile, J. Ramontja [et al.] // Journal of Food Composition and Analysis. – 2019. – Vol. 76. – P. 14-21.

143. Preconcentration of tin in environmental and biological samples by ion exchange using modified Amberlite XAD-2 / A. Feizbakhsh, H. A. Panahi, F. Makavipour, E. Moniri // Toxicological & Environmental Chemistry. – 2013. – Vol. 95. – № 10. – P. 1650-1658.

144. Суриков, В. Т. Пневматические распылители с внутренним введением газа в жидкость для аналитической спектроскопии с индуктивно связанной

плазмой / В. Т. Суриков, Н. И. Москаленко // Аналитика и контроль. – 2008. – Т. 12. – № 1-2. – С. 11-18.

145. Суриков, В. Т. Стандартные концентрические пневматические распылители для аналитической спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / В. Т. Суриков // Аналитика и контроль. – 2007. – Т. 11. – №4. – С. 211-233.

146. Спектрометры эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой iCAP 7400 Duo. Руководство пользователя // Thermo Fisher Scientific. – 2015. – 37 с.

147. Tsalev, D. L. Hydride generation atomic absorption spectrometry / D. L. Tsalev, J. Dedina. – New York : Wiley, 1995. – 544 p.

148. D'Ulivo, A. Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model / A. D'Ulivo // Spectrochimica Acta Part B. – 2016. – Vol. 119. – P. 91-107.

149. Laborda, F. Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications / F. Laborda, E. Bolea, J. R. Castillo // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2007. – Vol. 388. – P. 743-751.

150. Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry / X. Guo, R. E. Sturgeon, Z. Mester, G. J. Gardner // Analytical Chemistry. – 2004. – Vol. 76. – № 8. – P. 2401-2405.

151. Gil, S. Ultrasound-promoted cold vapor generation in the presence of formic acid for determination of mercury by atomic absorption spectrometry / S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho // Analytical Chemistry. – 2006. – Vol. 78. – № 17. – P. 6260-6264.

152. Grotti, M. 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 / M. Grotti, C. Lagomarsino, R. Frache // Journal Analytical Atomic Spectrometry. – 2005. – Vol. 20. – № 12. – P. 1365-1373.

153. Brindle, I. D. Vapor generation. Sample Introduction Systems in ICP-MS and ICP-OES / I. D. Brindle. – Elsevier, 2020. – P. 381-409.

154. Assessment of acid media effects on the determination of tin by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / S. Farias, R. E. Ruben, A. Ledesma [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2002. – Vol. 73. – P. 79-88.

155. From mg/kg to pg/kg levels: A story of trace element determination: A review / S. Bakirdere, F. Aydin, E. G. Bakidere [et al.] // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2011. – Vol. 46. – № 1. – P. 38-66.

156. Welna, M. Ultrasound- and microwave-assisted extractions followed by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry for lead determination in geological samples / M. Welna, J. Borkowska-Burnecka, M. Popko // *Talanta*. – 2015. – Vol. 144. – P. 953-959.

157. Kumar, A. R. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry / A. R. Kumar, P. Riyazuddin // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2010. – Vol. 29. – № 2. – P. 166-176.

158. Matusiewicz, H. 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 / H. Matusiewicz, M. Ślachciński // *Microchemical Journal*. – 2010. – Vol. 95. – P. 213-221.

159. Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry / P. Pohl, P. Jamroz, M. Welna [et al.] // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 59. – P. 144-155.

160. Ultratrace determination of tin, germanium, and selenium by hydride generation coupled with a novel solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry method / C. Huang, Q. Li, J. Mo, Z. Wang // *Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 88. – № 23. – P. 11559-11567.

161. 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, A. G. de Torres, E. V. Alonso, J. Pavon // *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. – 2013. – Vol. 28. – № 3. – P. 364-372.

162. Pohl, P. Simultaneous determination of hydride- and non-hydride-forming elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / P. Pohl, R. E. Sturgeon // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2010. – V. 29. – № 11. – P. 1376-1389.

163. Dielectric barrier discharge-plasma induced vaporization and its application to the determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry / Z. Liu, Z. Zhu, Q. Wu [et al.] // *Analyst*. – 2011. – Vol. 136. – № 21. – P. 4539-4544.

164. Semi-automatic determination of tin in marine materials by continuous flow hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Y.-L. Feng, H. Narasaki, H.-Y. Chen, L.-C. Tian // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1997. – Vol. 357. – № 7. – P. 822-826.

165. Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry / I. Rojas, Murillo, N. Carrion, J. Chirinos // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 376. – № 1. – P. 110–117.

166. Characterization of a multimode sample introduction system (MSIS) for multielement analysis of trace elements in high alloy steels and nickel alloys using axially viewed hydride generation ICP-AES / H. Wiltche, I. Brenner, K. Pratters, G. Knapp // *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. – 2008. – Vol. 23. – № 9. – P. 1253-1262.

167. Performance of a new nebulizer system for simultaneous determination of Sb, Sn (hydride generation), V, and Zn by ICP–OES / T. Zoltan, Z. Benzo, M. Murillo, E. Marcano // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 382. – № 6. – P. 1419-1430.

168. McLaughlin, R. L. J. A new sample introduction system for atomic spectrometry combining vapour generation and nebulization capacities / R. L. J. McLaughlin, I. D. Brindle // *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. – 2002. – Vol. 17. – № 11. – P. 1540-1548.

169. Asfaw, A. Combination of a multimode sample introduction system with a pre-evaporation tube to improve multi-element analysis by ICP-OES / A. Asfaw, D. Beauchemin // *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. – 2012. – Vol. 27. – № 1. – P. 80-91.

170. Asfaw, A. Dual mode sample introduction for multi-element determination by ICP-MS: the optimization and use of a method based on simultaneous introduction of vapor formed by NaBH_4 reaction and aerosol from the nebulizer / A. Asfaw, G. Wibetoe // *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. – 2006. – Vol. 21. – № 10. – P. 1027-1035.

171. Asfaw, A. A new demountable hydrofluoric acid resistant triple mode sample introduction system for ICP-AES and ICP-MS / A. Asfaw, G. Wibetoe // *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. – 2007. – Vol. 22. – № 2. – P. 158-163.

172. Analytical evaluation of a dual micronebulizer sample introduction system for inductively coupled plasma spectrometry / D. Maldonado, J. Chirinos, Z. Benzo // *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. – 2006. – Vol. 21. – № 8. – P. 743-749.

173. Brindle, I. D. Reduction of interferences in the determination of germanium by hydride generation and atomic emission spectrometry / I. D. Brindle, X.-C. Le // *Analytica Chimica Acta*. – 1990. – Vol. 229. – P. 239-247.

174. Kirkbright, G.F. Application of masking agents in minimizing interferences from some metal ions in the determination of arsenic by atomic absorption spectrometry with the hydride generation technique / G. F. Kirkbright, M. Taddia // *Analytica Chimica Acta*. – 1978. – Vol. 100. – P. 145-150.

175. Narasaki, H. Determination of total tin in river water by hydride generation-atomic absorption spectrometry / H. Narasaki, M. Ikeda // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1990. – Vol. 336. – № 1. – P. 5-7.

176. A study of hydride forming elements in the determination of As by hydride generation atomic absorption spectrometry and minimization of Sb and Se interference by α -hydroxyacids and KI / M. B. de La Calle-GuntiÑas, R. Torrallba, Y. Madrid // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1992. – Vol. 47. – № 10. – P. 1165-1172.

177. Tao, H. Atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of tin by hydride generation in buffered media / H. Tao, A. Miyazaki, K. Bansho // *Bunseki Kagaku*. – 1985. – Vol. 34. – № 4. – P. 188-192.

178. Mechanisms involved in stannane generation by aqueous tetrahydroborate(III): Role of acidity and l-cysteine / E. Pitzalis, M. C. Mascherpa,

M. Onor, A. D'Ulivo // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2009. – Vol. 64. – № 4. – P. 309-314.

179. A new continuous hydride generator for the determination of arsenic, antimony and tin by hydride generation atomic absorption spectrometry / X.-C. Le, W. R. Cullen, K. J. Reimen, I. D. Brindle // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – Vol. 258. – № 2. – P. 307-315.

180. Brindle, I. D. Determination of trace amounts of tin by hydride generation direct current plasma atomic emission spectrometry: interference reduction by L-cystine / I. D. Brindle, X.-C. Le // *Analyst*. – 1988. – Vol. 113. – № 9. – P. 1377-1381.

181. Schramel, P. Determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tin in biological and environmental samples by continuous flow hydride generation ICP-AES without gas-liquid separator / P. Schramel, L.-Q. Xu // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1991. – Vol. 340. – № 1. – P. 41-47.

182. Tsalev, D. L. On-line UV-photooxidation with peroxodisulfate for automated flow injection and for high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic absorption spectrometry / D. L. Tsalev, M. Sperling, B. Welz // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2000. – Vol. 55. – № 4. – P. 339-353.

183. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU / A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, A. M. T. Silva // *Environment International*. – 2015. – Vol. 75. – P. 33-51.

184. Brosillon, S. Study of photocatalytic degradation of tributyltin, dibutyltin and monobutyltin in water and marine sediments / S. Brosillon, C. Bancon-Montigny, J. Mendret // *Chemosphere*. – 2014. – Vol. 109. – P. 173-179.

185. Ultraviolet degradation of methyltins: Elucidating the mechanism by identification of a detected new intermediary product and investigating the kinetics at various environmental conditions / G. Zhai, J. Liu, B. He [et al.] // *Chemosphere*. – 2008. – Vol. 72. – № 3. – P. 389-399.

186. Microwave sample preparation in the determination of metals in waste water / N. K. Kutseva, S. L. Kryuchkova, S. V. Pirogova [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 55. – № 12. – P. 1142-1147.

187. Standard methods: 3030 K: Microwave assisted digestion of metals. standard methods online – 2018. – URL : https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4697/ (дата обращения: 11.07.2022).

188. Environmental sampling and analytical methods (ESAM) program. Method 3015a: Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. – 2007. – URL : <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3015a.pdf> (дата обращения: 11.07.2022).

189. Application of microwave digestion to trace organoelement determination in water samples / C. Harzdorf, G. Janser, D. Rinne, M. Rogge // *Analytica Chimica Acta*. – 1998. – Vol. 374. – № 2-3. – P. 209-214.

190. Handbook of elemental speciation: Techniques and methodology / edited by Rita Cornelis // John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England. – 2003. – 657 p.

191. Rosen, A. L. Inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray mass spectrometry for speciation analysis: applications and instrumentation / A. L. Rosen, G. M. Hieftje // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 59. – № 2. – P. 135-146.

192. Mueller, M. D. Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection / M. D. Mueller // *Analytical Chemistry*. – 1987. – Vol. 59. – № 4. – P. 617-623.

193. Occurrence of organotin compounds in the aquatic environment of Greece / N. S. Thomaidis, A. S. Stasinakis, G. Gatidou [et al.] // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2007. – Vol. 181. – № 1-4. P. 201-210.

194. Алекин, О. А. Основы гидрохимии / О. А. Алекин. – Л. : Гидрометеиздат, 1970. – 413 p.

195. SEM. MARS 6: Method note: Microwave Digestion of US EPA 3015a (AqueousSample). – 2007. – URL :

https://cem.com/media/contenttype/media/literature/MetNote_MARS6_US_EPA_3015_a_1.pdf (дата обращения: 25.07.2022).

196. Lewis, R. J. Sax's dangerous properties of industrial materials / R. J. Lewis. – New York, : Van Nostrand Reinhold, 1996. – 838 p.

197. Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology / Kirk-Othmer. – New York : John Wiley and Sons, Inc, 1997. – 1264 p.

198. Larrañaga, M. D. Hawley's condensed chemical dictionary, sixteenth edition / M. D. Larrañaga, R. J. Lewis, R. A. Lewis. – New York : John Wiley & Sons, Inc, 2016. – 1547 p.

199. Васяяров, Г. Г. Концентрирующие патроны Диапак. / Г. Г. Васяяров, Г.С. Алексеева. – URL : https://www.diam.ru/upload/iblock/07a/koncentriruyushchie_patrony_diapak.pdf (дата обращения: 27.04.2022).

200. Сорбенты Waters Oasis для твердофазной экстракции. – URL : <http://xn--h1aegcg.xn--90ais/media/pdf/Oasis.pdf> (дата обращения: 25.07.2022).

201. The complete guide to solid phase extraction (SPE): A method development and application guide. – URL : <https://az621941.vo.msecnd.net/documents/e59bb2c2-c61e-4ef9-80e6-9a26f99e3c3e.pdf> (дата обращения: 25.07.2022).

202. Method development guidelines: solid phase extraction using non-polar, silica based ISOLUTE® SPE sorbents for the extraction of aqueous samples. – URL : https://selekt.biotage.com/hubfs/ANALYTICAL/DOCUMENTS/TECHNICAL%20NOTES/tn101method_development_guidelines_spe.pdf?hsLang=en (дата обращения: 25.07.2022).

203. Sample preparation by mixed-mode SPE using ISOLUTE® HAX. – URL : <https://selekt.biotage.com/hubfs/TN127.V.1%20Mixed%20Mode%20HAX.pdf?hsLang=en> (дата обращения: 25.07.2022).

204. ГОСТ 31960–2012. Вода. Методы определения токсичности по замедлению роста морских одноклеточных водорослей *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin и *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 40 с.

205. Алекин, О. А. Химия океана / О. А. Алекин, Ю. И. Ляхин. – Л. : Гидрометеоиздат, 1984. – 344 с.
206. Drever, J. I. The geochemistry of natural waters / J. I. Drever. – New Jersey: Prentice-Hall, 1988. – 437 p.
207. Beer, T. Water composition. environmental oceanography/ T. Beer. – Netherlands : Elsevier, 1983. – P. 83-89.
208. Speciation and quantification of organotin compounds in sediment and drinking water by isotope dilution liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry / D. P. Bishop, D. J. Hare, A. de Grazia [et al.] // Analytical methods. – 2015. – Vol. 7. – № 12. – P. 5012-5018.
209. Validation of a method for the determination of tributyltin in seawater by stir bar sorptive extraction–liquid chromatography tandem mass spectrometry / F. J. Camino-Sánchez, A. Zafra-Gomes, B. Oliver-Rodriguez [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2012. – Vol. 1263. – P. 14-20.
210. Абакумова, Д. Д. ГХ-МС/МС определение монобутилолова и монофенилолова в морской воде / Д. Д. Абакумова, А. З. Темердашев, Е. В. Дмитриева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т.21. – №.5. – С.645-652.
211. ГОСТ Р 52361-2018. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 11 с.
212. US EPA SW-846. Reference methodology: Method 6010B. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Revision 2. – 2016. – URL : <https://www.epa.gov/sites/default/files/documents/6010b.pdf> (дата обращения: 25.07.2022).
213. Brzezinska-Paudyn, A. Determination of tin in environmental samples by graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma-mass spectrometry / A. Brzezinska-Paudyn, J.C. Van Loon // Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie. – 1998. – Vol. 331. – P. 707-712.
214. Абакумова, Д. Д. Возможности и ограничения прямого определения олова методами спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в водах

Азовского и Черного морей / Д. Д. Абакумова, З. А. Темердашев, П. Г. Абакумов // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25. – № 2. – С.84-97.

215. Еще раз о пределах обнаружения и определения / Л. П. Экспериандова, К. Н. Беликов, С. В. Химченко, Т. А. Бланк // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65. – № 3. – С. 229-234.

216. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение / А. А. Клёнкин, И. Г. Корпакова, Л. Ф. Павленко, З. А. Темердашев. – Краснодар : ФГУП "АзНИИРХ", 2007. – 324 с.

217. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994 г.) // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 5. – № 9. – С. 999-1008.

218. Stauffer, M. Calibration and validation of analytical methods - a sampling of current approaches / M. Stauffer. – London : IntechOpen. – 2018. – 174 p.

219. Темердашев, З. А. 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 // Аналитика и контроль. – 2022. – Т. 26. – № 2. – С. 119-133.

220. Lide, D. R. CRC Handbook of chemistry and physics / D. R. Lide // Boca Raton, FL : CRC Press LLC. – 2000. – 2556 p.

221. Темердашев, З. А. ИСП-спектрометрическое определение суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей / З. А. Темердашев, П. Г. Абакумов, Д. Д. Абакумова // Аналитика и контроль. – 2022. – Т. 26. – № 1. – С. 64-74.

222. Ostrakhovitch, E. A. Tin / E. A. Ostrakhovitch // Handbook on the Toxicology of Metals : Elsevier. – 2014. – P. 1241-1285.

223. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки : рекомендации по межгосударственной стандартизации. – Москва : Стандартинформ, 2013. – 62 с.

224. Cassol, A. Complexes of organometallic compounds. XVI. Stability constants of organotin(IV)-fluoride and -chloride complexes in aqueous solution / A.

Cassol, L. Magon, R. Barbieri // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. –1967. – Vol. 3(1). – P. 25-29.

225. Davies, A. G. Tin organometallics. *Comprehensive organometallic chemistry III* / A. G. Davies. – Amsterdam; Boston; Heidelberg : Elsevier, 2007.– P. 809-883.

226. Morrison, J. S. Some reactions of tin(ii)chloride in non-aqueous solution / J. S. Morrison, H. M. Haendler // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1997. – Vol. 29. – № 2. – P. 393-400.

227. S Mitra, S. Sample preparation techniques in analytical chemistry / S. Mitra. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2003. – 488 p.

228. Morabito, R. Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples / R. Morabito // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. –1995. – Vol. 351. – P. 378-385.

229. Viana, J. L. M. Preparation of environmental samples for chemical speciation of metal/metalloids: A review of extraction techniques / J. L. M. Viana, A. A. Menegário, A. H. Fostier // *Talanta*. – 2021. – Vol. 226. – P. 122119.

230. Certification of butyltins and phenyltins in marine sediment certified reference material by species-specific isotope-dilution mass spectrometric analysis using synthesized ^{118}Sn -enriched organotin compounds / K. Inagaki, A. Takatsu, T. Watanabe [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2007. –Vol. 387. – № 7. – P. 2325-2334.

231. Inorganic speciation of organotin (IV) cations in natural waters with particular reference to seawater / C. Foti, A. Gianguzza, D. Piazzese, G. Trifiletti // *Chemical Speciation & Bioavailability*. – 2000. – Vol. 12. – № 2. – P. 41-52.

232. Telepchak, M. J. Silica-based solid phase extraction. in: forensic and clinical applications of solid phase extraction. *Forensic Science and Medicine* / M. J. Telepchak, T. F. August, G. Chaney // Humana Press, Totowa. – 2004. – P. 4153.

233. Темердашев, З.А. Разделение форм нахождения олова и определение суммарного содержания оловоорганических соединений в природных водах различной солености / З.А. Темердашев, П.Г. Абакумов, Д.Д. Абакумова // *Аналитика и контроль*. – 2022. – Т. 26. – № 3.