

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)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: **Темердашев Зауаль Ахлоевич**
доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Большов Михаил Александрович**
доктор физико-математических наук, профессор,
зав. лабораторией аналитической спектроскопии
Института спектроскопии РАН

Павленко Лилия Федоровна
кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории аналитического контроля
водных экосистем Азово-Черноморского филиала
ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»),
г. Ростов-на-Дону

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение «Гидрохимический институт»,
г. Ростов-на-Дону

Защита диссертации состоится 22 декабря 2022 г. в 15-30 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «КубГУ», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л. С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «КубГУ», на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <http://vak.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВО «КубГУ» <http://www.kubsu.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с указанием контактных данных, заверенные печатью организации, прошу направлять по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, Ученому секретарю диссертационного совета 24.2.320.05 Киселевой Наталии Владимировне.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Киселева Наталия Владимировна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. 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. 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.

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. 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. Высокая токсичность этих соединений привела к включению некоторых из них в списки приоритетных загрязнителей. Международная морская организация с сентября 2008 г. ввела обязательный глобальный запрет на применение противообрастающих красок на основе трибутилолова на всех морских судах. Поскольку ООС могут легко накапливаться в биоте, а также пищевой цепи, можно полагать, что морские организмы на высоких трофических уровнях более восприимчивы к ним.

Анализ литературных данных показывает, что требования к чувствительности, точности, экспрессности и другим характеристикам методик определения олова возрастают, особенно в связи с расширением использования олова в различных материалах. Сложность определения органических форм нахождения олова обусловлена их низкими содержаниями в водных объектах, что требует использования высокочувствительных методов детектирования. Существующие нормативные документы по ИСП-спектрометрическому определению олова в различных водах не предусматривают возможность определения аналита менее 1,0 мкг/дм³. При прямом определении низких концентраций олова в морских водах аналитики сталкиваются со сложностью состава анализируемой матрицы и ее влиянием на пределы определения аналита, требующие введения в процедуру анализа методов концентрирования и разделения.

Исследуемые 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 ‰. 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 ‰.

При экоаналитическом мониторинге качества исследуемой водной экосистемы, содержащей различные химические формы олова, требуется аналитический контроль суммарного содержания аналита, а также форм его нахождения. Особенно остро стоит вопрос о разработке таких методов контроля для сложной системы, каковой является морская вода.

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.

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 отдельного 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 отдельного 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;
- уточнение условий ИСП-АЭС и ИСП-МС-определения олова в сложной матрице водных экосистем Азовского и Черного морей;

- 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;
- 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 литературных и экспериментальных данных.

Апробация работы. 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 конференции «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 школке-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2021 г.).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликованы 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Scopus, а также 6 тезисов докладов в материалах научных конференций.

Личный вклад соискателя. Соискателем выполнены экспериментальные и теоретические исследования по хроматографическому и спектрометрическому определению олова в морских водах. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, систематизация результатов исследования и оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 168 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 33 таблицы, в списке цитируемой литературы 233 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы рассмотрены проблемы аналитического контроля за содержанием олова в природных водах, в особенности сложности определения его органических форм. Изучена нормативно-техническая документация по определению олова в водных объектах, действующая на территории Российской Федерации, а также

директивы и конвенции, принятые в странах ЕС. Проанализированы литературные данные о химических и физических свойствах олова, формах его нахождения, источниках поступления и токсичности. Анализируются методы определения различных форм олова в водах. Обоснована актуальность определения химических форм олова в морских водах различной солености для целей экологического мониторинга. Обсуждается возможность определения суммарного содержания олова, а также его органической и неорганической форм.

В экспериментальной части указаны объекты и методы исследования, материалы и реактивы, основное и вспомогательное научное оборудование. Для проведения экспериментальных исследований использовали одноэлементные стандартные растворы металлов – олово, натрий, калий, кальций, магний (Inorganic Ventures, США); стандартные растворы оловоорганических соединений – монобутилолово трихлорид (МВТ), монофенилолово трихлорид (МРТ), тетрабутилолово (ТеВТ), триметилолово хлорид (ТМТ), трибутилолово хлорид (ТВТ) (Sigma-Aldrich, США); государственные стандартные образцы водного состава хлорид-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фосфат-ионов (ООО «Экротхим», Россия). Используемые растворители и реактивы имели квалификацию «ос.ч.» или «х.ч.».

Объектами исследования были образцы морских вод, отобранные с 2019 по 2022 гг. в акваториях Азовского (ст. Тамань, ст. Голубицкая, Краснодарский край) и Черного (г. Новороссийск, г. Туапсе) морей, а также р. Кубань.

Образцы морских вод отбирали с поверхностного слоя в полипропиленовую посуду, для исключения попадания взвешенных частиц пробы фильтровали через бумажный фильтр «синяя» лента. Отобранную морскую воду консервировали концентрированной соляной кислотой до pH 2. Отобранные пробы воды для последующего анализа хранили в холодильнике при 4°C не более 15 дней.

Содержание олова в водах устанавливали с использованием спектрометров iCAP 7400 и iCAP RQ (Thermo Scientific, США). Хроматомасс-спектрометрическое определение оловоорганических соединений проводили с использованием системы, включающей газовый хроматограф Thermo Trace 1310 (Thermo Scientific, США) и тройной квадрупольный масс-спектрометр Thermo TSQ Quantum XLS (Thermo Scientific, США) с источником электронной ионизации, оснащенный автоматическим дозатором проб TriPlus RSH (Thermo Scientific, США).

Автоклавную СВЧ-минерализацию образцов природных вод проводили с использованием системы микроволнового разложения MARS 6 (CEM, США).

В обсуждении результатов приведены результаты исследований по разработке методик хроматомасс-спектрометрического определения монобутилолово и монофенилолово, ИСП-спектрометрического определения различных химических форм олова в морских водах. Обсуждаются результаты исследований по разработке аналитических схем суммарного ИСП-АЭС и ИСП-МС-определения олова в морских водах, в том числе с использованием техники генерации гидридов. Показана возможность дифференциации неорганической и органической форм нахождения олова в характеризующихся различным уровнем солености водах Азовского и Черного морей при ИСП-спектрометрическом определении аналита.

Хроматомасс-спектрометрическое определение монобутилолова и монофенилолова в морских водах

Для определения ООС в водных объектах с учетом уровня их нормируемых содержаний проводили экстракцию и предконцентрирование аналитов. Пробоподготовка при хроматографическом определении включала дериватизацию и экстракцию аналитов. В качестве дериватирующего агента выбрали тетраэтилборат натрия ($\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), обеспечивший высокую эффективность дериватизации в водной среде. Процедура получения производных ООС с использованием $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ является 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 (рисунки 1-3).

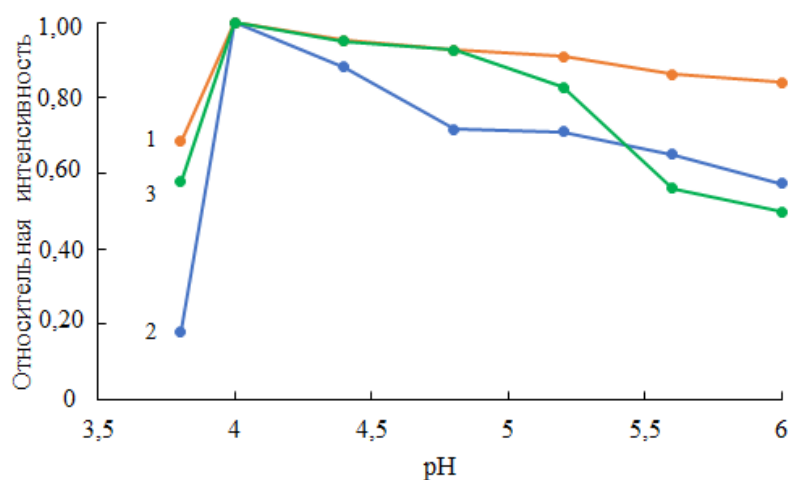


Рисунок 1 – Влияние pH системы на полноту дериватизации ООС – МВТ (1), ТеВТ (2), МРТ (3)

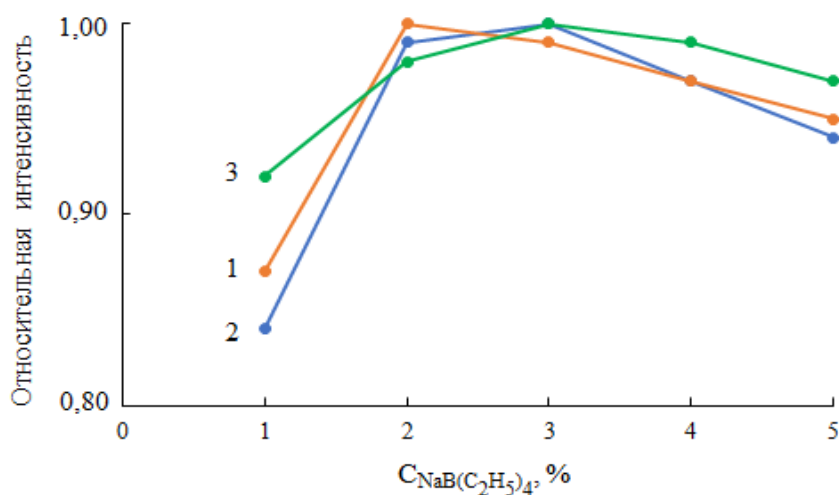


Рисунок 2 – Влияние концентрации $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ на полноту дериватизации ООС – МВТ (1), ТеВТ (2), МРТ (3)

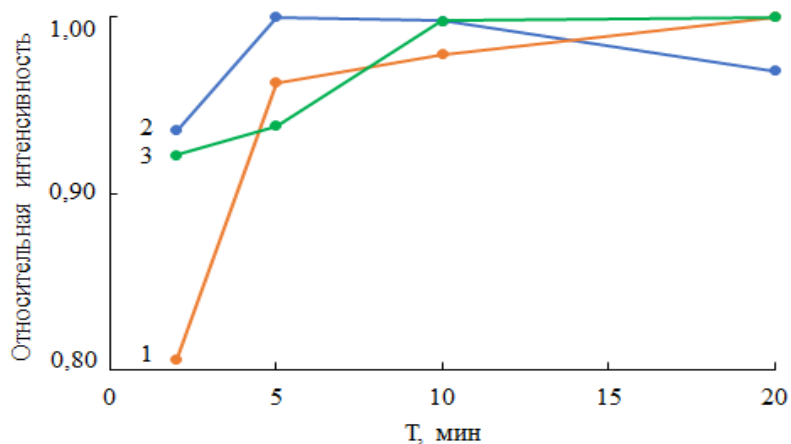


Рисунок 3 – Влияние времени на полноту дериватизации ООС – МВТ (1), ТеВТ (2), МРТ (3)

Хроматомасс-спектрометрическое определение ООС проводили с использованием системы, включающей газовый хроматограф Thermo Trace 1310 (Thermo Scientific, США) и тройной квадрупольный масс-спектрометр Thermo TSQ Quantum XLS (Thermo Scientific, США) с источником электронной ионизации, оснащенный автоматическим дозатором проб TriPlus RSH (Thermo Scientific, США). Хроматографическое разделение анализов проводили на капиллярной колонке Thermo TraceGOLD TG-1MT (60 м × 0,25 мм, 0,25 мкм) с температурной программой – 90 °С (2 мин) → 290 °С (6 °С/мин), плато при 290 °С (5 мин), скорость потока газа-носителя (гелия) – 1 см³/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. Определение исследуемых ООС проводили в режиме мониторинга выбранных реакций. Переходы, использованные для качественного и количественного анализа, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – 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

При оптимизации условий пробоподготовки и определения ООС оценивали влияние рН на полноту дериватизации. Наибольшие площади пиков исследуемых соединений наблюдали при рН 4. Достаточное время дериватизации аналитов составило от 10 мин при концентрации $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ – 2 % и выше. Установили объем экстрагента, кратность и время экстракций, обеспечившие максимальное извлечение аналитов. Гексан в качестве экстрагента обеспечил быстрое разделение фаз по сравнению с дихлорметаном, пентаном и изооктаном. Для устранения влияния потерь гексана из-за летучести на точность результатов использовали внутренний стандарт – тетрабутилолово. Извлечение ООС оценивали ступенчатой экстракцией стандартных растворов и анализа каждой порции экстракта. Степень извлечения для МВТ и МРТ уже после однократной экстракции 2 см³ гексана в течение 2 мин составила 94,4 и 98,2 %, соответственно. Построение градуировочных зависимостей проводили в оптимизированных условиях путем анализа модельных образцов, содержащих МВТ и МРТ в диапазоне 1-100 нг/дм³. Полученные коэффициенты аппроксимации для обоих соединений превышали 0,99. Пределы обнаружения для обоих аналитов составили 0,3 нг/дм³, а пределы определения – 1,0 нг/дм³.

С учетом полученных данных по оптимизации условий определения ООС проводили анализ модельных растворов морской воды с соленостью 6 и 18 ‰, а также реальных образцов Азовского и Черного морей. Правильность определения подтверждали методом «введено-найдено», для этого в анализируемые образцы вод вводили добавки ООС с концентрациями 5, 30 и 75 нг/дм³. На рисунке 4 представлены масс-хроматограммы исследуемого образца морской воды Черного моря без добавки и с добавкой 30 нг/дм³ исследуемых ООС.

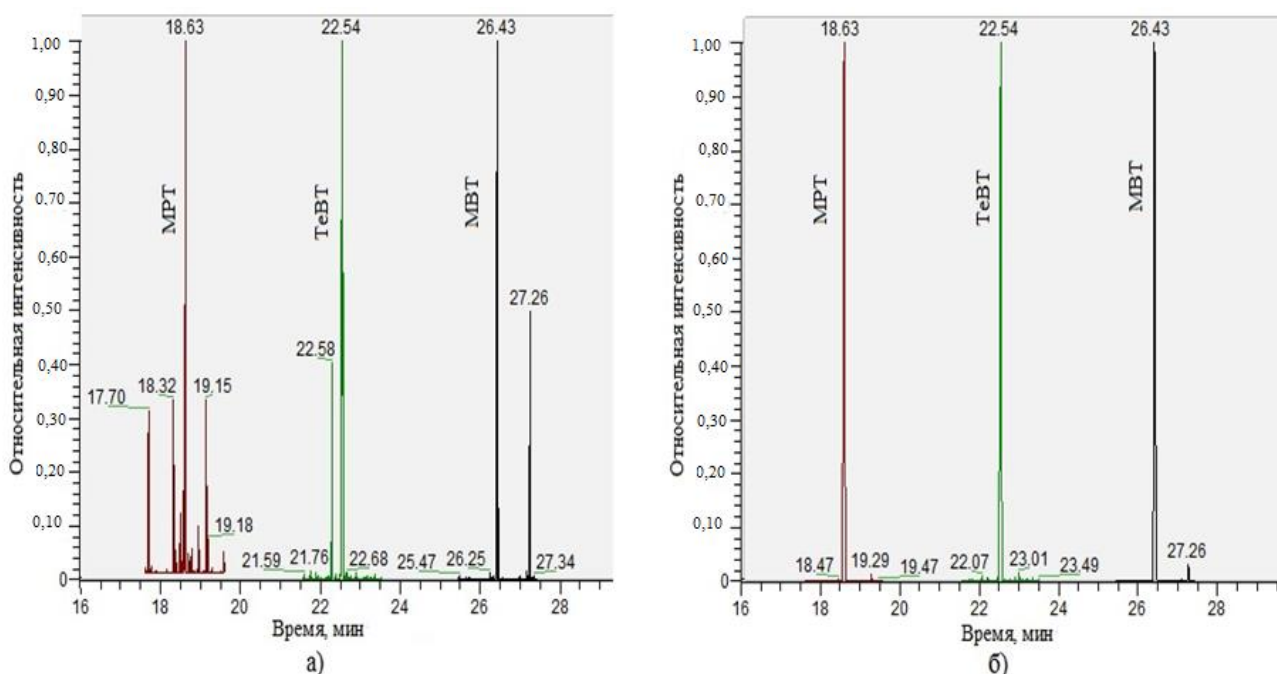


Рисунок 4 – Масс-хроматограммы исходного образца морской воды Черного моря (г. Новороссийск, зерновой терминал) (а) и с добавкой определяемых ООС 30 нг/дм³ (б)

Полученные результаты определения ООС в водах, представленные в таблице 2, позволяют сделать вывод об отсутствии матричного влияния на правильность и точность проведения анализа.

Таблица 2 – Результаты определения ООС в модельных пробах воды 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)	0	< 1,0	< 1,0
	5	4,4 ± 0,9	4,5 ± 0,9
	30	26 ± 5	27 ± 5
	75	68 ± 14	67 ± 14

Особенности и ограничения прямого ИСП-спектрометрического определения олова в водах Азовского и Черного морей

Изучили возможности и ограничения прямого определения олова в водах Азовского и Черного морей методами ИСП-МС и ИСП-АЭС без использования приемов разделения и концентрирования аналита. Для проведения анализа установили оптимальные параметры работы спектрометра iCAP-7400 и масс-спектрометра iCAP RQ – скорости охлаждающего, вспомогательного и пробоподающего потоков аргона, мощности высокочастотного генератора. Длину волны эмиссии атомов/ионов (ИСП-АЭС) и изотоп олова (ИСП-МС) выбирали, минимизируя спектральные интерференции, для обеспечения наилучшей чувствительности и точности определения аналита.

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 аналитический сигнал олова (ASn). Высокие концентрации макрокомпонентов в большей степени влияли на ASn при ИСП-МС-определении олова. При ИСП-АЭС-определении аналита отмечали снижение ASn при концентрациях Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} выше 100 мг/дм³, а анионов – более 1 мг/дм³. Изучили также влияние матрицы морских вод с соленостью 6 ‰ и 18 ‰ на ASn . С повышением солености морской воды угол наклона градуировочного графика при определении олова методом ИСП-АЭС уменьшался с 45° (деионизованная вода) до 33°

(модельная морская вода с соленостью 18 ‰), при ИСП-МС – с 45° до 12° соответственно. При анализе вод с соленостью 18 ‰ (Черное море) корректный сигнал регистрировали после разбавления анализируемых проб более чем в 100 раз, с соленостью 6 ‰ (Азовское море) – более 50 раз (рисунок 5).

При низких концентрациях олова в морских водах разбавление образцов весьма проблематично. Поэтому для нивелирования матричных помех при анализе морских вод строили градуировочные зависимости на модельных растворах с соответствующей соленостью.

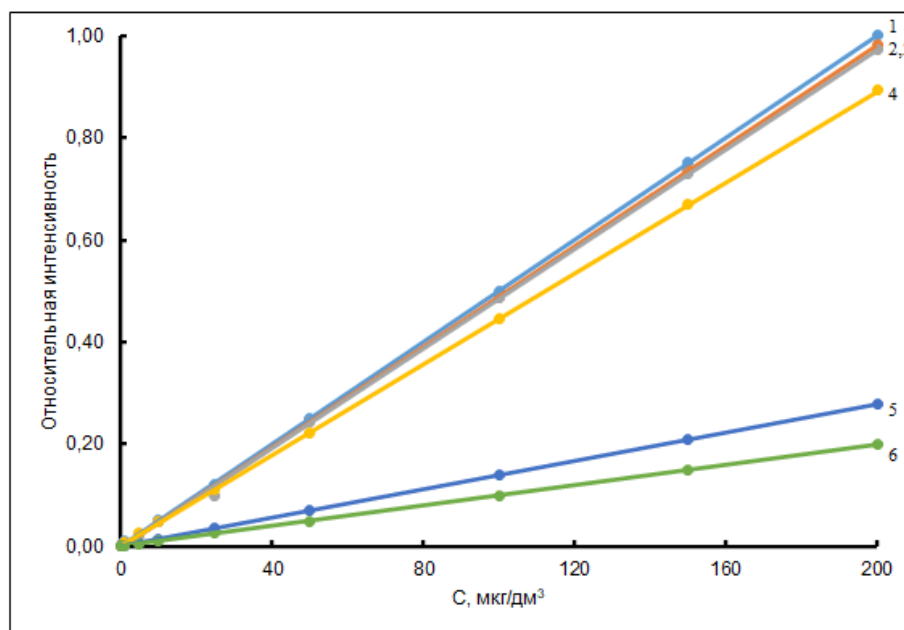


Рисунок 5 – Градуировочные зависимости для ИСП-МС-определения олова на деионизованной (1), модельной природной (2), модельной морской воде с соленостью 6 ‰ (5) и разбавленной в 50 раз (3), модельной морской воде с соленостью 18 ‰ (6) и разбавленной в 100 раз (4)

Пределы определения олова (PO_{Sn}) в деионизованной воде составили 0,03 и 0,30 мкг/дм³, в модельной природной воде – 0,06 и 0,32 мкг/дм³, в модельных морских водах с соленостью 6 ‰ – 0,33 и 0,37 мкг/дм³, с соленостью 18 ‰ – 0,42 и 0,45 мкг/дм³ для ИСП-МС и ИСП-АЭС соответственно.

Для повышения чувствительности определения олова применили технику химической генерации гидридов. Оптимизировали основные параметры, определяющие скорость и полноту гидридообразования олова – концентрации восстановителя и окислителя. Генерацию гидридов проводили борогидридом натрия ($NaBH_4$) и рядом окислителей – соляной, азотной, серной, муравьиной, уксусной и винной кислотами. Параметры работы спектрометров были аналогичны условиям прямого определения олова, за исключением скорости пробоподающего потока аргона – 0,45 л/мин для обоих спектрометров, и мощности высокочастотных генераторов приборов – 1200 Вт для масс-спектрометра iCAP RQ и 1100 Вт для атомно-эмиссионного спектрометра iCAP-7400.

Условия генерации гидридов олова изучали в диапазоне концентрации восстановителя 0,12–1,00 М при постоянных содержаниях окислителей – минеральных

(0,10 М) и органических (3,00 М) кислот (рисунок 6). Концентрации окислителей устанавливали с учетом экспериментальных данных (рисунок 7).

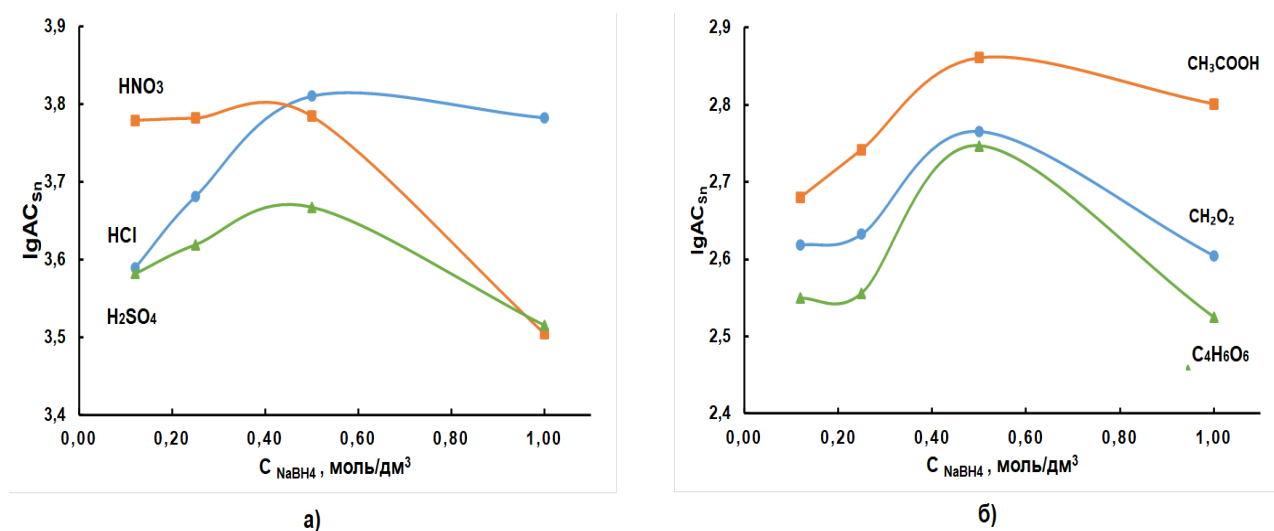


Рисунок 6 – Эффективность генерации гидридов олова растворами окислителей неорганической (0,10 М, а) и органической (3,00 М, б) природы от концентрации NaBH_4

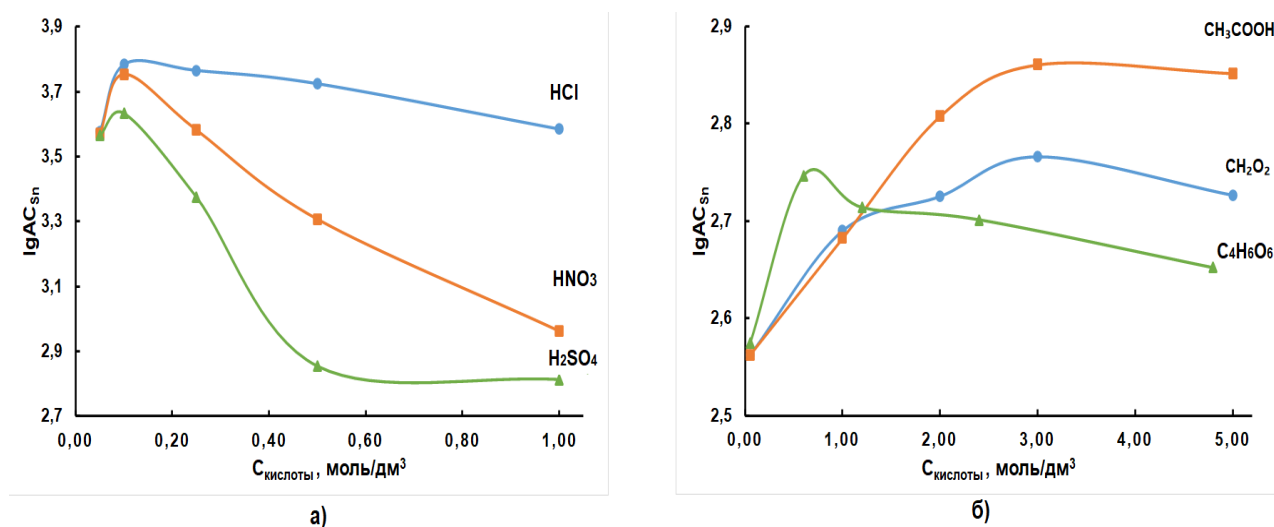


Рисунок 7 – Влияние концентрации окислителя неорганической (а) и органической (б) природы на аналитический сигнал олова

Установленный оптимальный состав гидрирующей смеси включал 0,50 М раствор NaBH_4 и 0,10 М раствор HCl . Использование раствора восстановителя с большей концентрацией вызывало нестабильность работы гидридной системы, приводящей к затуханию плазмы. Значения PO_{Sn} при генерации гидридов олова для обоих ИСП-спектрометрических методов практически не зависели от уровня минерализации образцов и составили 0,05 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и 0,03 мкг/дм³ для ИСП-МС.

Выделение гидридообразующих аналитов из анализируемого раствора позволило минимизировать матричные помехи со стороны большинства элементов, не образующих устойчивые летучие соединения. С повышением солености образцов воды

чувствительность определения генерацией гидридов олова не менялась, что позволило строить градуировочные зависимости по растворам на деионизованной воде.

Ряд переходных металлов, в частности Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} , способны вступать в конкурирующее взаимодействие с NaBH_4 , а также катализировать разложение гидроксида олова. Наибольшее влияние на AC_{Sn} при ИСП-АЭС и ИСП-МС определении гидридов олова наблюдали со стороны Ni^{2+} и Cu^{2+} (снижение AC_{Sn} до 30 %), при этом Fe^{3+} и Co^{2+} оказывали меньшее влияние – снижение AC_{Sn} не более 10 % (рисунок 8). Аддитивное воздействие суммарного содержания интерферентов практически не зависело от уровня минерализации образцов и приводило к снижению AC_{Sn} примерно на 30 %. Влияние переходных металлов на AC_{Sn} приведены на примере ИСП-АЭС определения гидридов олова, для ИСП-МС определения они аналогичны.

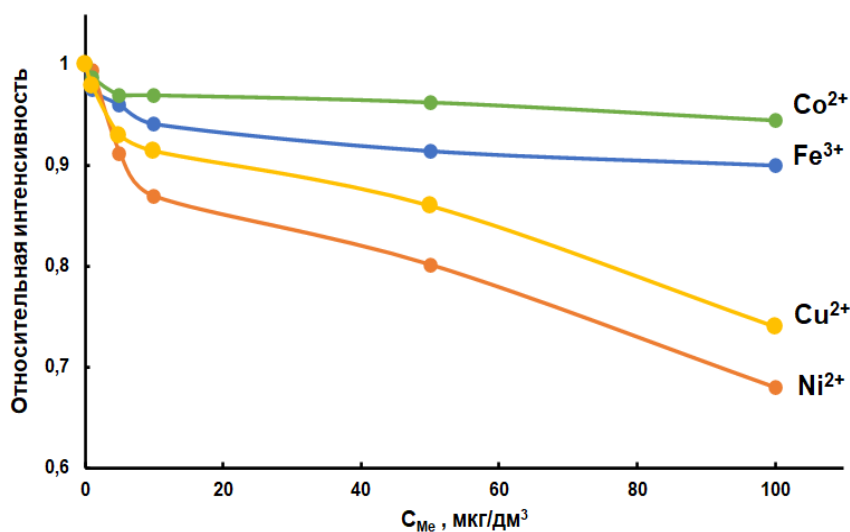


Рисунок 8 – Влияние переходных металлов в растворах, содержащих 1,00 мкг/дм³ неорганического олова, на AC_{Sn} при ИСП-АЭС определении гидридов олова

Для нивелирования влияния переходных металлов, как правило, применяют маскирующие агенты, восстанавливающие аналит до более реакционноспособной формы или взаимодействующие непосредственно с интерферентом. Проводили исследования по оценке возможности нивелирования влияния переходных металлов при определении гидридов олова L-цистеином, ЭДТА, винной кислотой, иодидом калия и тиокарбамидом, связывающими переходные металлы и снижающими вероятность протекания гидридообразования конкурирующей реакции. Максимальное устранение депрессирующего влияния Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} при определении олова достигали с использованием L-цистеина с концентрацией 0,75 г/дм³. Меньший эффект от остальных маскирующих агентов связан, по-видимому, с механизмом их действия – восстановлением гидридообразующих элементов до более реакционно активной формы.

Для определения гидридов олова методами ИСП-АЭС и ИСП-МС без и с применением L-цистеина строили градуировочные графики на деионизованной воде с концентрациями олова в диапазоне 0,10-2,00 мкг/дм³ и добавкой растворов переходных металлов (по 20,0 мкг/дм³ Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+}) (рисунок 9). Уровень содержания переходных металлов в градуировочных растворах соответствовал их реальным содержаниям в водах Азовского и Черного морей. Градуировочные зависимости

приведены на примере ИСП-АЭС-определения гидридов олова, для ИСП-МС определения они аналогичны. Введение в раствор L-цистеина позволило устранить влияние переходных металлов, и не влияло на результаты определения олова (рисунок 9 а, б, в).

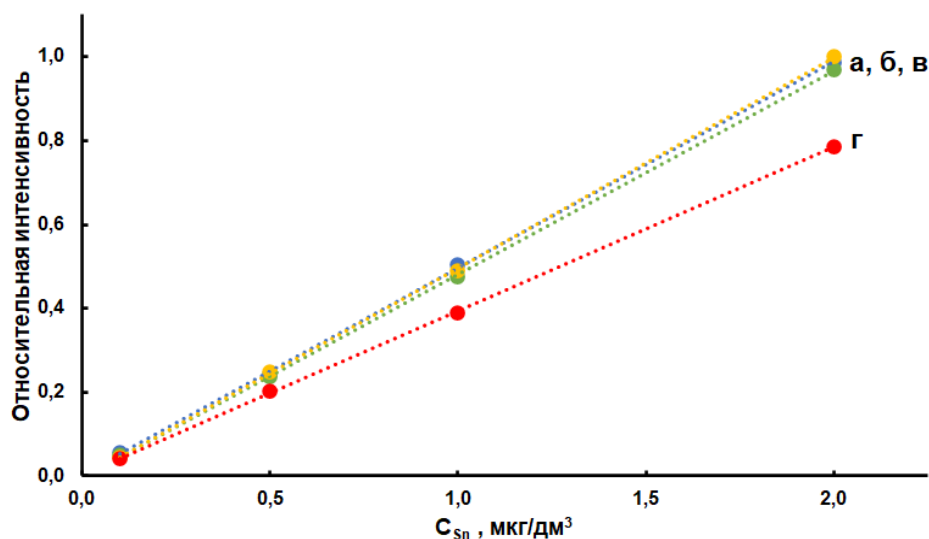


Рисунок 9 – Градуировочные зависимости для ИСП-АЭС определения гидридов олова в деионизованной воде с: хлоридом олова (IV) (а); L цистеином и хлоридом олова (IV) (б); L-цистеином, хлоридом олова (IV) и переходными металлами (в); хлоридом олова (IV) и переходными металлами (г)

Апробацию разработанной схемы определения олова методами ИСП-МС и ИСП-АЭС проводили на реальных пробах воды Азовского и Черного морей (таблица 3). Правильность определения олова оценивали методом добавок. Выбор концентрации олова в добавке был обусловлен его реальными содержаниями в исходных образцах.

Таблица 3 – 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

ИСП-спектрометрическое определение суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей

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. Для установления особенностей детектирования ООС в модельных образцах вод оценили влияние ООС на AC_{Sn} при ИСП-спектрометрическом определении олова. Изначально методами ИСП-АЭС и ИСП-МС при прямом вводе пробы анализировали образцы на основе деионизованной воды без пробоподготовки (рисунок 10). В анализируемые растворы вносили добавки различных форм олова ($SnCl_4$, ТВТ, МРТ, ТеВТ, ТМТ) в стехиометрическом соотношении по аналиту. Размеры добавок выбирали с учетом ПДК для ООС в водах, а также ориентировочным содержанием олова в водах Азовского и Черного морей. Удовлетворительная сходимость данных ИСП-спектрометрического определения неорганической формы олова подтверждает данные, 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.

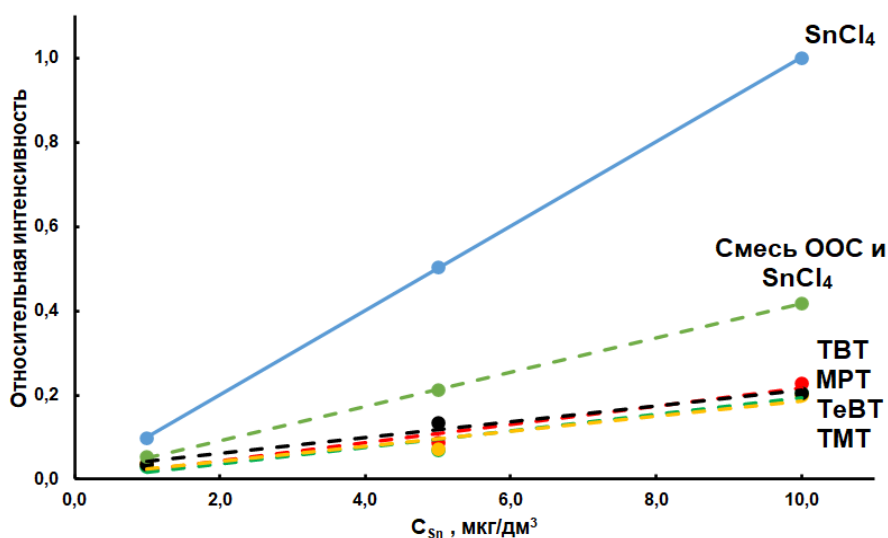


Рисунок 10 – Градуировочные зависимости для определения олова в различных формах его нахождения без пробоподготовки

Провели исследования по устранению влияния ООС на AC_{Sn} с использованием СВЧ-минерализации с различными комбинациями окислительных смесей (таблица 4). Их эффективность оценивали на схемах вскрытия модельных образцов вод различной солености, содержащих смесь ООС с добавкой 5,00 мкг/дм³ (1,25 мкг/дм³ ТВТ + 1,25 мкг/дм³ ТеВТ + 1,25 мкг/дм³ ТМТ + 1,25 мкг/дм³ МРТ) в пересчете на неорганическое олово. Наилучшие результаты разложения при критерии приемлемости 95 % < R < 105 % достигали с использованием 5 см³ азотной кислоты.

Таблица 4 – Эффективность СВЧ-пробоподготовки образцов вод различной солености, содержащих 5,00 мкг/дм³ смеси ООС в пересчете на олово ($n=3, P=0,95$)

Схема	Определяемая концентрация олова, мкг/дм ³		Recovery, % (Критерии приемлемости: 95 % < R < 105 %)	
	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Деионизованная вода				
5,0 см ³ HNO ₃	4,90 ± 0,80	5,06 ± 0,70	98	101
4,0 см ³ HNO ₃ + 1,0 см ³ HCl	4,75 ± 0,70	4,92 ± 0,70	95	98
3,0 см ³ HNO ₃ + 2,0 см ³ H ₂ O ₂	5,42 ± 0,80	5,31 ± 0,80	108	106
Модельные растворы с соленостью воды 6 ‰				
5,0 см ³ HNO ₃	4,74 ± 0,70	4,86 ± 0,70	95	97
4,0 см ³ HNO ₃ + 1,0 см ³ HCl	4,69 ± 0,70	4,71 ± 0,70	94	94
3,0 см ³ HNO ₃ + 2,0 см ³ H ₂ O ₂	4,88 ± 0,70	4,91 ± 0,70	98	98
Модельные растворы с соленостью воды 18 ‰				
5,0 см ³ HNO ₃	4,83 ± 0,70	4,81 ± 0,70	97	96
4,0 см ³ HNO ₃ + 1,0 см ³ HCl	4,76 ± 0,70	4,79 ± 0,70	95	96
3,0 см ³ HNO ₃ + 2,0 см ³ H ₂ O ₂	4,89 ± 0,70	4,94 ± 0,70	98	99

Для определения суммарного содержания олова методами ИСП-спектрометрии после СВЧ-минерализации строили градуировочные графики на модельных образцах вод различной солености. Пропорциональный рост AC_{Sn} с повышением концентрации исследуемых соединений подтверждает полноту разложения ООС в исследуемом диапазоне концентраций аналитов в водах с различной соленостью. Значения PO_{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. При ИСП-МС определении аналита значения PO_{Sn} также возрастали с повышением минерализации воды и составили 0,47 мкг/дм³ (модельная морская вода с соленостью 6 ‰) и 0,52 мкг/дм³ (модельная морская вода с соленостью 18 ‰).

Для повышения чувствительности суммарного определения олова применили генерацию гидридов после СВЧ-минерализации образцов. Избыточное содержание азотной кислоты, используемое для СВЧ-минерализации ООС, но мешающее образованию гидридов олова, устраняли выпариванием минерализатов до мокрых солей и их перерастворением в деионизованной воде. Применение методов ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов позволило определить олово на уровне 0,05 мкг/дм³ для ИСП-АЭС и 0,03 мкг/дм³ для ИСП-МС вне зависимости от солености анализируемых образцов.

ИСП-спектрометрическое определение органических и неорганических форм олова в морских водах

Важным этапом при определении олова является дифференциация его соединений в зависимости от химических форм (неорганической и органической), поскольку они определяют токсичность по отношению к организмам. Применение ИСП-спектрометрического раздельного определения органических и неорганических форм

олова в морских водах возможно только введением стадии их предварительного разделения. Для выделения и концентрирования ООС из экологических объектов часто используют различные способы их экстракции. Для разделения форм олова нами использованы силикагелевые сорбенты с октадецильной функциональной группой – Диапак С18, Strata C18-E и Isolute C18; силикагелевый сорбент с октильной функциональной группой – Isolute НАХ (С8); а также картридж на основе полимерного сорбента – Oasis HLB 1cc.

Наилучшие условия разделения химических форм олова показали сорбенты Диапак С18 и Oasis HLB при рН 4-5. Но в этих условиях не удается достигнуть количественного отделения ООС от неорганического олова. Это связано с тем, что хлорид олова (IV) легко гидролизуется, образуя гидраты в кислых средах обладают преимущественно анионообменными свойствами. В этих условиях неорганическое олово в растворах отчасти находится в гидратной форме, обуславливающей его частичное удерживание на силанольных группах рассматриваемых силикагелевых сорбентов. При этом моно-, ди- и тризамещенные ООС при рН 4-5 также способны гидролизаться и существовать в катионной форме, что снижает их удерживание на сорбентах. Смещение рН анализируемых растворов в щелочную область способно изменить формы нахождения как неорганического, так и органического олова, более подходящие для их разделения. Для этого изучили возможность разделения этих форм варьированием рН образцов от 2,0 до 12,0 (рисунок 11). Полученные растворы пропускали через картриджи Диапак С18 или Oasis HLB, проводили СВЧ-минерализацию элюата, пропущенного через сорбенты, и определяли содержание аналита методами ИСП-МС и ИСП-АЭС с генерацией гидридов.

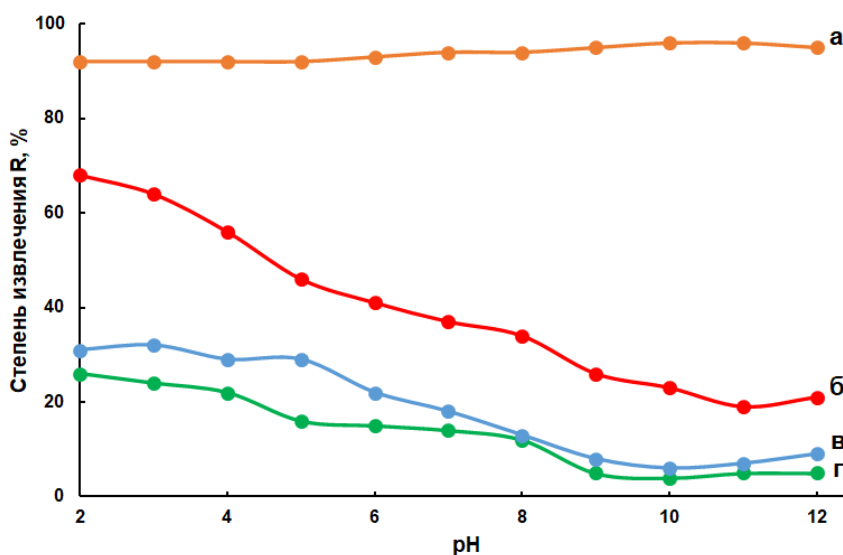


Рисунок 11 – Влияние рН на степень извлечения смеси ООС сорбентами Диапак С18 (а), Oasis HLB (б) и хлорида олова (IV) сорбентами Oasis HLB (в), Диапак С18 (г)

В щелочной области (9-12 ед. рН) сорбент Диапак С18 количественно извлекает ООС (более 95 %, рисунок 11, а) и при этом практически не сорбирует неорганическое олово (менее 5 %, рисунок 11, г). Смещение в щелочную область рН для сорбента Oasis HLB снижает степень извлечения не только хлорида олова (IV) (рисунок 11, в), но и ООС

(рисунок 11, б). По-видимому, это связано не только с формами аналитов, участвующими в сорбции, сколько с полимерной основой картриджей Oasis HLB, которая при высоких значениях рН менее селективно удерживает ООС.

В оптимальных условиях разделения неорганических и органических форм олова (рН 10) сравнили степени извлечения аналитов для всех рассматриваемых картриджей (рисунок 12). Применение других сорбентов, помимо Диапак С18, в оптимизированных условиях селективного удерживания ООС не решает поставленную задачу. Это связано с ограниченным рабочим диапазоном применения картриджей на основе силикагелевых сорбентов рН (от 2 до 8-9 ед. рН).

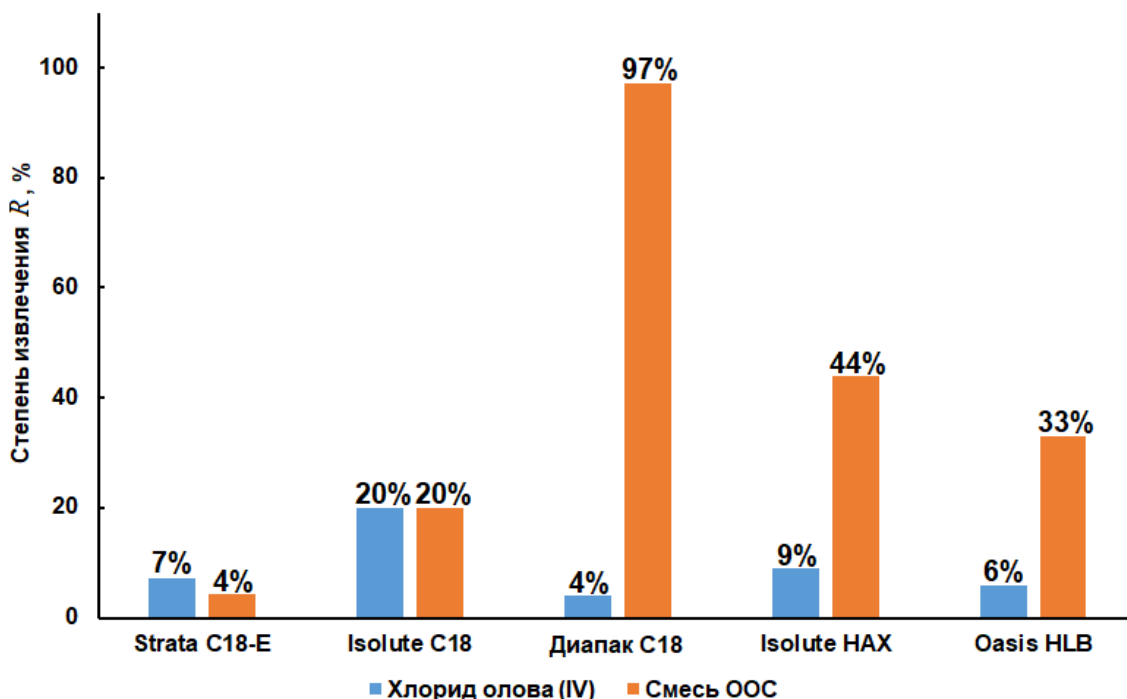


Рисунок 12– Степени извлечения ООС и хлорида олова (IV) различными сорбентами в оптимизированных условиях разделения химических форм олова (рН 10)

Для подтверждения правильности разделения форм олова с использованием сорбента Диапак С18 анализировали растворы различной солености, содержащие хлорид олова (IV) и смесь ООС (рисунок 13). Предложенный способ разделения ООС и неорганического олова на сорбенте Диапак С18 позволяет разделить химические формы олова как в матрице деионизованной воды, так и модельных морских водах при рН 10.

С учетом полученных результатов по оптимизации схем определения суммарного содержания олова в поверхностных водах различной солености предложена схема определения органической и неорганической форм аналита при их совместном присутствии (рисунок 14). 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 необходимо предварительно отделить органическую от неорганической форм олова сорбентом Диапак С18 при рН 10 с последующей СВЧ-минерализацией. Содержание ООС

в водах определяется затем по разности суммарного содержания олова и концентрации его неорганических форм.

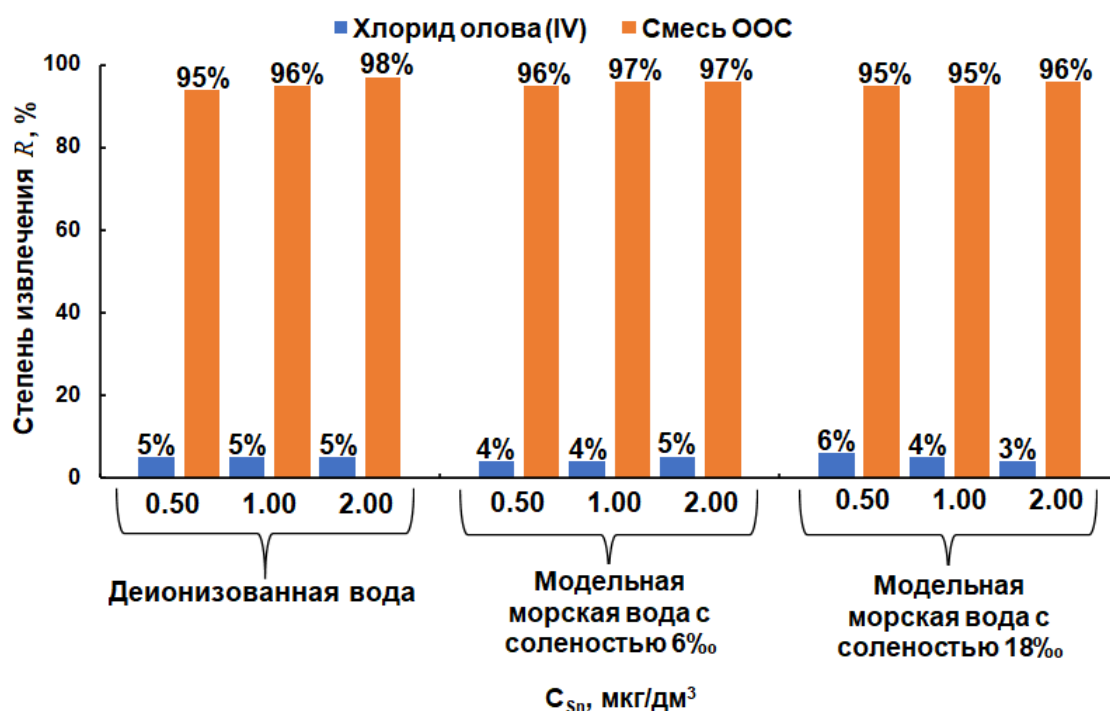


Рисунок 13 – Степень извлечения ООС и хлорида олова (IV) сорбентом Диапак С18 в оптимизированных условиях разделения форм олова (рН 10) в деионизованной и модельных морских водах

Апробацию предложенной схемы разложения проводили на растворах деионизованной воде и модельных морских водах с солёностью 6 ‰ и 18 ‰. В анализируемые образцы вод вводили стандартные добавки смеси хлорида олова (IV) и ООС в стехиометрическом соотношении с суммарными содержаниями аналита 0,25, 0,50 и 1,00 мкг/дм³. Содержание олова в анализируемых растворах устанавливали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с генерацией гидридов после СВЧ-минерализации образцов. В таблице 5 сведены результаты ИСП-МС определения аналита, отмеченные тенденции аналогичны и для метода ИСП-АЭС.



Рисунок 14 – Схема определения различных химических форм олова методами ИСП-спектрометрии

Таблица 5 – Определение форм нахождения олова в модельных образцах вод ($n = 3$, $P = 0.95$)

Введено в пересчете на олово, мкг/дм ³	Найдено в пересчете на олово, мкг/дм ³			Расчетное содержание ООС, мкг/дм ³
	Без пробоподготовки	После СВЧ-разложения (суммарное содержание олова)	После твердофазного разделения (неорганическое олова)	
Деионизованная вода				
0,25	0,11 ± 0,02	0,24 ± 0,05	0,04 ± 0,01	0,20
0,50	0,17 ± 0,03	0,51 ± 0,09	0,09 ± 0,02	0,42
1,00	0,42 ± 0,08	0,99 ± 0,19	0,21 ± 0,04	0,78
Модельная морская вода с соленость 6 ‰				
0,25	0,13 ± 0,03	0,25 ± 0,05	0,05 ± 0,01	0,20
0,50	0,15 ± 0,03	0,49 ± 0,09	0,11 ± 0,02	0,38
1,00	0,44 ± 0,09	1,01 ± 0,20	0,19 ± 0,04	0,82
Модельная морская вода с соленость 18 ‰				
0,25	0,12 ± 0,02	0,24 ± 0,05	0,04 ± 0,01	0,20
0,50	0,19 ± 0,04	0,48 ± 0,09	0,10 ± 0,02	0,38
1,00	0,45 ± 0,09	1,01 ± 0,20	0,20 ± 0,04	0,81

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность прямого спектрометрического определения олова в водах Азовского и Черного морей, характеризующихся разной степенью солености, позволяющая детектировать аналит от 0,33 мкг/дм³ (ИСП-МС), 0,37 мкг/дм³ (ИСП-АЭС) до 5 мкг/дм³ с использованием градуировки по водным калибровочным растворам. При прямом ИСП-МС и ИСП-АЭС определении олова с концентрацией более 5 мкг/дм³ 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 tandemным 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 нг/дм³, пределы их определения – 1,0 нг/дм³, а также линейный диапазон определения (1-100 нг/дм³).

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 мкг/дм³ в деионизованной воде, 0,44 и 0,35 мкг/дм³ в модельной морской воде с соленостью 6 ‰, 0,47 и 0,45 мкг/дм³ в модельной морской воде с соленостью 18 ‰, соответственно. В образцах вод Азовского и Черного морей суммарные содержания олова составили 0,20 и 0,23 мкг/дм³, 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. Абакумова, Д.Д. Оценка возможности ИСП-АЭС определения олова в морской воде / Д.Д. Абакумова, З.А. Темердашев, А.Г. Абакумов // Материалы III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар. 2019. – С. 17.

7. Абакумова, Д.Д. Оценка возможности ГХ-МС/МС определения оловоорганических соединений в морской воде / Д.Д. Абакумова, А.З. Темердашев // Материалы IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием. Краснодар. 2020. – С. 122.

8. Абакумова, Д.Д. Определение олова в морской воде методом ИСП-АЭС с техникой генерации гидридов / Д.Д. Абакумова, З.А. Темердашев, А.Г. Абакумов, П.Г. Абакумов // Материалы XI Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск. 2021. – С. 162.

9. Abakumova, D.D. Use of the method ICP-AES in combination with the generation of hydrides of tin at the determination in seawater / D.D. Abakumova, Z.A. Temerdashev, P.G. Abakumov // Материалы XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev». St. Petersburg. 2021. – P. 48.

10. Абакумова, Д.Д. ИСП-спектрометрическое определение олова в морских водах с использованием техники генерации гидридов / Д.Д. Абакумова, З.А. Темердашев, П.Г. Абакумов // Материалы VI Всероссийской конференции «Разделение и концентрирование в аналитической химии» с международным участием. Краснодар. 2021. – С.108.

11. Абакумова, Д.Д. ИСП-спектрометрическое определение олова в водах Азовского и Черного морей / Д.Д. Абакумова, З.А. Темердашев, П.Г. Абакумов // Материалы симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях», Севастополь. 2021. – С.157.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам кафедры аналитической химии и УНПК «Аналит» за оказанную методическую помощь и содействие.

АБАКУМОВА ДАРЬЯ ДМИТРИЕВНА

Особенности суммарного определения различных форм (неорганической и органической) нахождения олова в водах Азовского и Черного морей

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Подписано в печать 07.10.2022 г.

Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 5020.3

Издательско-полиграфический центр

Кубанского государственного университета

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.