

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

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

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

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

Поступила в редакцию 20 января 2022 г., после доработки – 11 марта 2022 г.

В работе рассмотрена возможность определения суммарного содержания олова в различных формах нахождения в водах Азовского и Черного морей, отличающихся по солености. Оловоорганические соединения при наличии в водах мешают определению неорганических форм олова прямым вводом методами ИСП-спектрометрии. Показано, что перед определением суммарного содержания олова в различных формах нахождения в водах с оловоорганическими соединениями требуется СВЧ-минерализация анализируемых образцов, в условиях которой обеспечивается количественный перевод в неорганическую форму олова. Наибольшую эффективность разложения образцов воды достигали при использовании окислительных смесей на основе азотной кислоты ( $5.0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ ;  $4.0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 1.0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$  и  $3.0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 2.0 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ). Установлены пределы определения олова ( $\text{PO}_{\text{Sn}}$ ) в растворах, приготовленных на деионизованной и модельных морских водах с различной соленостью. Значения  $\text{PO}_{\text{Sn}}$  по предложенной схеме анализа для ИСП-АЭС в образцах вод Азовского и Черного морей при прямом вводе пробы составили 0.40 и 0.47 мкг/дм<sup>3</sup>, соответственно. При ИСП-МС определении  $\text{PO}_{\text{Sn}}$  также повышается с ростом минерализации воды и колеблется от 0.03 (деионизованная вода) до 0.45 мкг/дм<sup>3</sup> (модельная морская вода с соленостью 18 ‰). Разработанная схема анализа позволила определять суммарное содержание олова с учетом всех форм его нахождения в морских водах. 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/дм<sup>3</sup>, а для ИСП-МС в диапазоне от 0.40 до 5.00 мкг/дм<sup>3</sup>. В проанализированных образцах вод Азовского и Черного морей установили суммарные содержания олова, составившие 0.20 и 0.23 мкг/дм<sup>3</sup>, соответственно.

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

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2022, vol. 26, no. 1, pp. 64-74

DOI: 10.15826/analitika.2022.26.1.009

## ICP-spectrometric determination of the total tin content in the water of the Azov and Black Seas

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

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

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

Submitted 20 January 2022, received in revised form 11 March 2022

The paper considers the possibility of determining the total content of tin in various forms of presence in the waters of the Azov and Black Seas, which differ in salinity. Organotin compounds, when present in waters, interfere with the determination of inorganic forms of tin by direct injection by ICP spectrometry. It is shown that before determining the total content of tin in various forms of presence in waters with organotin

compounds, microwave mineralization of the analyzed samples is required, under which a quantitative conversion to the inorganic form of tin is ensured. The highest efficiency of decomposition of water samples was achieved using oxidizing mixtures based on nitric acid ( $5.0 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ ;  $4.0 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3 + 1.0 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$  и  $3.0 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3 + 2.0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ). Limits for the determination of tin ( $\text{LOQ}_{\text{Sn}}$ ) in solutions prepared in deionized and model sea waters with different salinities have been established. According to the proposed scheme of analysis for ICP-AES, the  $\text{LOQ}_{\text{Sn}}$  values in water samples from the Azov and Black Seas were  $0.40$  and  $0.47 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , respectively, with direct injection of the sample. In the ICP-MS determination of  $\text{LOQ}_{\text{Sn}}$  also increases with increasing water salinity and ranges from  $0.03$  (deionized water) to  $0.45 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (model sea water with a salinity of  $18 \text{ } \text{‰}$ ). The developed scheme of analysis made it possible to determine the total content of tin, considering all forms of its presence in sea waters. Satisfactory convergence of the results of analyzes after microwave mineralization of waters is observed for ICP-AES determination of the total tin content in the range from  $0.45$  to  $10.0 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , and for ICP-MS in the range from  $0.40$  to  $5.00 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . In the analyzed water samples of the Azov and Black Seas, the total tin content was found to be  $0.20$  and  $0.23 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , respectively.

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

## ВВЕДЕНИЕ

Многие загрязнители вод – тяжелые металлы, органические и металлоорганические соединения присутствуют в высоких концентрациях из-за деятельности человека в прибрежных районах, где расположены порты [1]. Оловоорганические соединения (ООС) широко используются во всем мире в качестве противообрастающих биоцидов в течение десятилетий, нанося значительный ущерб локализованным прибрежным районам. Они являются одними из самых универсальных групп металлоорганических химикатов, используемых в промышленности [2]. Сегодня известно более 800 оловоорганических соединений, которые имеют широкий спектр применения с предполагаемым глобальным производством от 40 000 до 80 000 т/год [3-5]. Из-за широкого использования ООС во многих сферах деятельности человека большие их количества находятся в различных водных экосистемах. Оловоорганические соединения, в частности трибутилолово и трифенилолово, являются известными эндокринными разрушителями и загрязняют окружающую среду на протяжении более 40 лет [6]. С момента их широкого применения в качестве биоцидов в противообрастающих системах, объектах аквакультуры и сельском хозяйстве наблюдаются широкомасштабные неблагоприятные последствия для многих морских и пресноводных организмов [2]. Некоторые из ООС фигурируют в списках приоритетных загрязнителей Европейского Союза, а Международная морская организация с сентября 2008 года ввела обязательный глобальный запрет на применение красок против обрастания на основе трибутилолово на всех морских судах [7]. Поскольку ООС могут легко накапливаться в биоте, а также пищевой цепи, морские организмы на высоких трофических уровнях более восприимчивы к ним [8]. Спустя десятилетие значительные концентрации ООС все еще обнаруживаются в воде, отложениях, биоте и почве.

Степень опасности ООС зависит от количества функциональных групп и варьируется от

первого класса для тетрабутилолово до третьего для дибутилолово (табл. 1) [9]. Высокая токсичность оловоорганических соединений повлекла за собой введение в ряде стран нормативно-правовых актов, запрещающих или определяющих их применение [5, 10].

В существующей нормативно-технической документации по контролю содержания олова в водах [11-13] основное внимание уделено определению неорганической формы олова. Несмотря на относительно невысокую токсичность (4 класс опасности), неорганическая форма олова может подвергаться биометилированию и переходить в характеризующиеся более высокой токсичностью

**Таблица 1**

ПДК различных форм олова в водах объектов рыбохозяйственного назначения [9]

**Table 1**

MPC of various forms of tin in the waters of fishery facilities [9]

Вещество	ПДК, мкг/дм <sup>3</sup>		Класс опасности
	по компоненту	в пересчете на олово	
Олово (Sn)	112.0	112.0	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
Тригексилловохлорид	1.0	0.4	3
Триметилловохлорид	10.0	6.0	3
Трипропилловохлорид	1.0	0.4	3
Трифенилоловохлорид	0.010	0.003	1
Триэтилоловохлорид	10.0	5.0	3

оловоорганические соединения [14, 15]. Авторами [16] обсуждены возможности и ограничения прямого определения неорганического олова в водах Черного и Азовского морей методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) без использования приемов разделения и концентрирования аналита. Определены условия проведения анализа исследуемых вод, изучено влияние основных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) морской воды на аналитический сигнал при прямом спектрометрическом определении олова.

С другой стороны, качественный и количественный мониторинг оловоорганических соединений в экосистемах представляет собой идентификацию и оценку различных видов и форм, в которых олово встречается в данном объекте. В условиях возможного присутствия в исследуемой водной экосистеме неорганической и органической форм олова, необходим экологический мониторинг с определением форм его нахождения.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследований по определению в водах Азовского и Черного морей суммарного содержания олова, находящегося в различных формах (неорганической и органической). Результаты такого исследования позволят разработать комплексный метод оценки токсикологического воздействия олова на исследуемую водную экосистему.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследования

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

Образцы морских вод отбирали с поверхностного слоя в полипропиленовую посуду, рекомендованную [17]. Для исключения попадания взвешенных частиц пробу фильтровали через бумажный фильтр «синяя» лента (размер пор 3-5 мкм). Отобранную морскую воду консервировали концентрированной соляной кислотой при  $\text{pH} = 2$ . Данный консервант является универсальным как при определении неорганических форм олова [12], так и ООС [18]. После отбора пробы воды хранили в холодильнике при  $4^\circ\text{C}$  для последующего анализа на период до 15 дней [18].

### Материалы и реактивы

Для выполнения экспериментальных исследований использовали: аргон высокой чистоты, сорт высший; азотную и соляную кислоты, о.с.ч.; пероксид водорода, х.ч.; натрий хлористый, х.ч.; магний хлористый 6-водный, ч.д.а.; натрий серноокислый безводный, х.ч.; кальций хлористый безводный; калий хлористый, х.ч.; натрий углекислый кислый,

ч.д.а.; борную кислоту, х.ч.; трибутилолово хлорид (ТВТ) 98 %, имп.; триметилолово хлорид (ТМТ) 98 %, имп.; фенилолово трихлорид (МРТ) 98 %, имп.; тетрабутилолово (ТеВТ) 94 %, имп. Все растворы готовили на деионизованной воде.

Головные растворы для построения градуировочных графиков готовили на 2 %-ом  $\text{HCl}$  и стандартном растворе хлорида олова (IV) «Inorganic Ventures» (США) с концентрацией аналита  $1 \text{ г/дм}^3$ . С учетом установленных реальных содержаний неорганических форм олова в водах Азовского и Черного морей [16], а также ПДК по ООС исследуемые растворы готовили в диапазонах концентрации аналита  $1.00\text{-}10.0$  и  $0.50\text{-}5.00 \text{ мкг/дм}^3$  для методов ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно.

Соответствующие по составу морской воде модельные растворы с различной соленостью готовили согласно [19].

### Оборудование

Анализ вод проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 7400 ICP-OES DUO (Thermo, США) при аксиальном обзоре плазмы и масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP RQ ICP-MS (Thermo, США) в режимах прямого определения олова. Рабочие параметры спектрометров приведены в [16].

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

**Микроволновая подготовка проб воды различной солености для суммарного определения олова.** Для определения суммарного содержания олова проводили оптимизацию условий перевода ООС в неорганическую форму. При этом были учтены литературные данные по СВЧ-минерализации вод [20-22], а также рекомендации разработчиков микроволновой системы [23].

В автоклав загружали  $45 \text{ см}^3$  модельного образца воды различной солености с добавкой  $5.00 \text{ мкг/дм}^3$  смеси ООС и окислители, раствор нагревали до  $165^\circ\text{C}$  при давлении  $5.5 \text{ МПа}$  в течение  $10 \text{ мин.}$ , выдерживали в этих условиях в течение  $10 \text{ мин.}$  и затем охлаждали до комнатной температуры. Выбор концентрации ООС в воде проводили с учетом их ПДК. Вариантами составов окислительных смесей для СВЧ-минерализации воды были:

- 1)  $1.2 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 0.6 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ;
- 2)  $5.0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ ;
- 3)  $4.0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 1.0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ ;
- 4)  $2.5 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 2.5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ ;
- 5)  $3.0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 2.0 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ;
- 6)  $1.0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 + 4.0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ .

Сравнение эффективности перечисленных схем СВЧ-минерализации вод проводили на модельных образцах различной солености с добавкой  $5.00 \text{ мкг/дм}^3$  смеси ООС ( $1.25 \text{ мкг/дм}^3 \text{ ТВТ} + 1.25 \text{ мкг/дм}^3 \text{ ТеВТ} + 1.25 \text{ мкг/дм}^3 \text{ ТМТ} + 1.25 \text{ мкг/дм}^3 \text{ МРТ}$ ) в пересчете на олово. Анализ проводили прямым определением

Таблица 2

Эффективность схем СВЧ-пробоподготовки образцов вод различной солености, содержащих 5.00 мкг/дм<sup>3</sup> смеси ООС в пересчете на олово ( $n = 3, P = 0.95$ )

Table 2

Effectiveness of microwave decomposition for water samples of different salinity, containing 5.00  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  of the OTC mixture in terms of tin ( $n = 3, P = 0.95$ )

Схема	Введенная концентрация олова, мкг/дм <sup>3</sup>	Определяемая концентрация олова, мкг/дм <sup>3</sup>		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

ем олова методами ИСП-АЭС и ИСП-МС (табл. 2). Помимо оценки погрешности измерения по величине стандартного отклонения [24] проводили оценку качества полученных результатов (Test Recovery) [25].

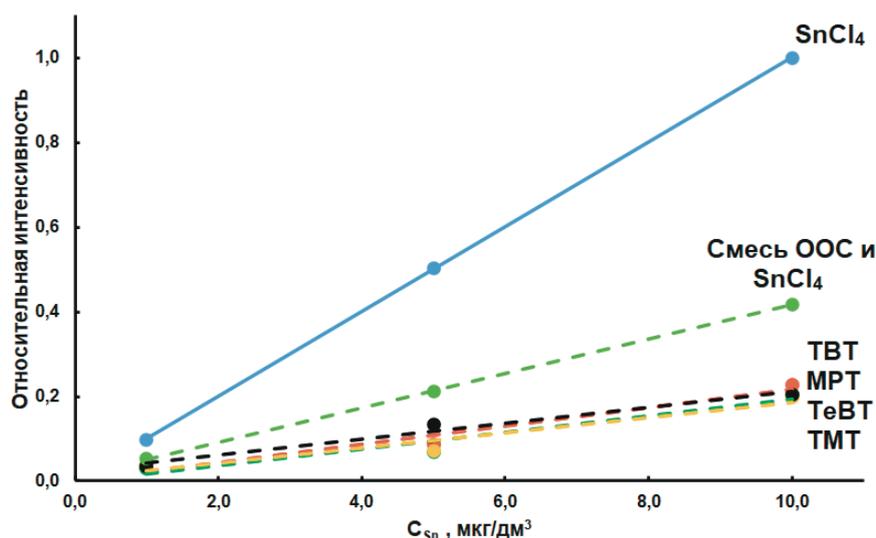
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Влияние форм нахождения олова в воде на его аналитический сигнал при ИСП-спектрометрическом определении.** При изучении особенностей прямого ИСП-спектрометрического определения олова в водах Черного и Азовского морей было замечено [16], что в присутствии ООС аналитический сигнал олова ( $AC_{Sn}$ ) не пропорционален росту суммарного содержания аналита.

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 (ООС) 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/дм<sup>3</sup> в пересчете на олово. Также проводили анализ образцов на деионизованной воде, приготовленных в стехиометрических отношениях по олову, с добавками хлорида олова (IV) и ООС (рис. 1). Размеры добавок выбирали с учетом ПДК для ООС в водах [9], а также уровнем содержания неорганического олова в водах Азовского и Черного морей [16].

Зависимости  $AC_{Sn}$  от концентрации аналита в различных формах его нахождения при прямом вводе пробы приведены для ИСП-АЭС определения олова (рис. 1). Полученные для ИСП-МС определения олова в исследуемом диапазоне концентраций градуировочные зависимости аналогичны.



**Рис. 1.** Градуировочные зависимости для определения олова в различных формах его нахождения методом ИСП-АЭС без пробоподготовки.

**Fig. 1.** Calibration dependences for the determination of tin in various forms of its presence by the ICP-AES method without sample preparation.

Удовлетворительная сходимость данных ИСП-спектрометрического определения неорганической формы олова подтверждает данные [16], 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 (рис. 1). В определенной степени данный факт можно объяснить высокой термической устойчивостью ООС [26-28]. Так, трибутилолово хлорид по данным [26] кипит без разложения выше 170 °С, триметилолово хлорид – 154 °С [27], а тетрабутилолово – 145 °С [28]. Для сравнения можно привести данные по кипению хлорида олова (IV) – 114,15 °С [29]. Основным способом устранения влияния органической матрицы ООС на  $AC_{Sn}$  в таком случае видится предварительная подготовка пробы, позволяющая разрушить термически стойкую матрицу ООС.

Были проведены исследования по устранению влияния ООС на  $AC_{Sn}$  с использованием СВЧ-минерализации с применением различных комбинаций окислительных смесей (табл. 2). Их эффективность оценивали на различных схемах вскрытия модельных образцов вод различной солености, содержащих смесь ООС с добавкой 5,00 мкг/дм<sup>3</sup> (1,25 мкг/дм<sup>3</sup> TBТ + 1,25 мкг/дм<sup>3</sup> ТеВТ + 1,25 мкг/дм<sup>3</sup> ТМТ + 1,25 мкг/дм<sup>3</sup> МРТ) в пересчете на неорганическое олово.

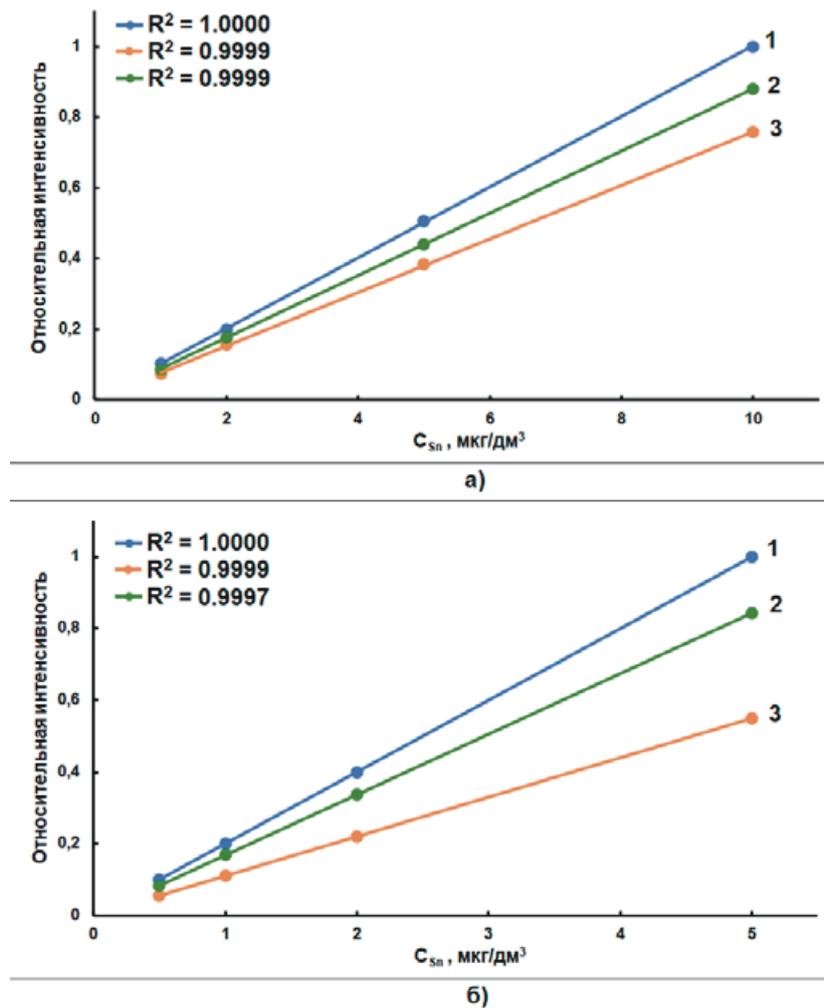
Для разложения образцов с последующим определением олова методами ИСП-спектрометрии наибольшую эффективность достигали с использованием окислительных смесей на основе азотной кислоты (схемы 2 – 5,0 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>; 3 – 4,0 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> + 1,0 см<sup>3</sup> HCl

и 5 – 3,0 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> + 2,0 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Наилучшие результаты разложения при критерии приемлемости 95% < R < 105% достигали с использованием окислительной смеси на основе азотной кислоты – схема 2 (табл. 2). 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/дм<sup>3</sup> и 0,50-5,00 мкг/дм<sup>3</sup> по олову методами ИСП-АЭС и ИСП-МС, соответственно (рис. 2).

Пропорциональный рост  $AC_{Sn}$  с повышением концентрации исследуемых соединений (рис. 2) 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.

Была изучена возможность унификации градуировочных зависимостей для проведения анализа образцов воды. Соленость воды Азовского моря колеблется в зависимости от региона от 4 ‰ до 11 ‰ (исключая эстуарные районы, где соленость может быть менее 1 ‰, а также области открытого моря, характеризующиеся максимальной соленостью 14 ‰) [30]. Соленость воды Черного моря более стабильна и, в основном, колеблется на 3-4 ‰ от среднего значения (18 ‰) [31]. Поэтому оценивали



**Рис. 2.** 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.

**Fig. 2.** Calibration plots for the determination of tin by ICP-AES (a) and ICP-MS (б) in deionized water (1), model sea waters with a salinity of 6 ‰ (2) and 18 ‰ (3) after microwave mineralization.

возможность ИСП-спектрометрического определения олова в диапазоне концентраций 0.50–10.0  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  с использованием градуировочных зависимостей с соленостью 6 ‰ и 18 ‰ для образцов модельной морской воды с различным уровнем минерализации (4–22 ‰) (рис. 3).

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 (рис. 3, 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.

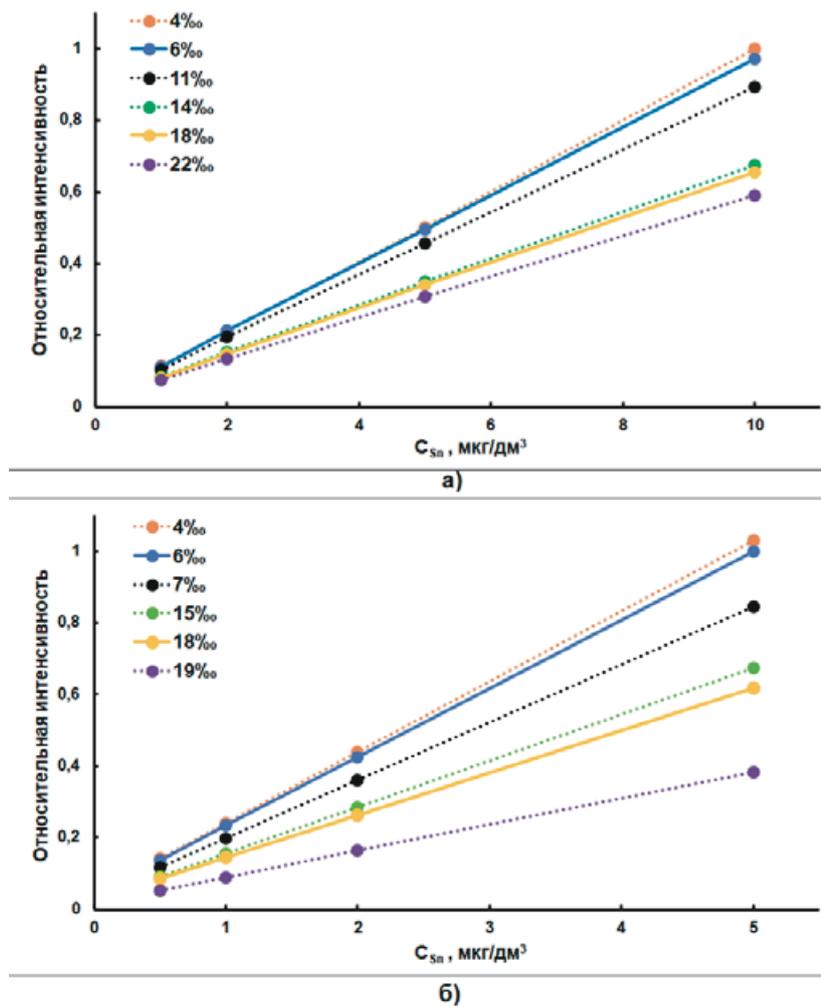
Метод ИСП-МС в большей степени подвержен матричным влияниям [17]. В этом случае максимальная соленость образцов вод не может превышать солености построенной градуировочной зависимости – 6 ‰ и 18 ‰ (рис. 3, б). Увеличение

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. Процедура определения солености морской воды – весьма несложный процесс, и может проводиться при пробоотборе [32]. Также отметим, что значения солености в акваториях исследуемых водных экосистем достаточно изучены и доступны [30, 31], эти данные можно также использовать при построении градуировочных зависимостей для дальнейшего ИСП-определения аналита.

#### Установление предела определения олова.

С учетом полученных результатов по наименьшему аналитическому сигналу, значимо отличавшемуся



**Рис. 3.** ИСП-АЭС определение олова в модельных морских водах в диапазоне солёности а) 4 ‰–22 ‰ и ИСП-МС определение в диапазоне б) 4 ‰–19 ‰.

**Fig. 3.** ICP-AES determination of tin in model sea waters in the salinity range а) 4 ‰–22 ‰ and ICP-MS determination in the range б) 4 ‰–19 ‰.

от сигнала холостого опыта при доверительной вероятности  $P = 0.95$  [33], оценили пределы определения олова ( $PO_{Sn}$ ) в растворах, приготовленных на деионизованной воде и модельных морских водах с различной солёностью после СВЧ-минерализации по схеме 2. Значения  $PO_{Sn}$  устанавливали путем многократного анализа ( $n = 15$ ) холостых растворов соответствующей солёности, а также градуировочных зависимостей, и рассчитывали в соответствии с уравнением:

$$PO_{Sn} = \frac{10 \times \sigma}{b}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение холостых растворов соответствующей солёности;  $b$  – коэффициент чувствительности, установленный как тангенс угла наклона градуировочных зависимостей.

Значения  $PO_{Sn}$  по предложенной схеме анализа для ИСП-АЭС в образцах вод с солёностью 6 ‰ и 18 ‰ составили 0.56 и 0.60  $\text{мкг/дм}^3$ , соответственно. Отсутствие солевого фона в образцах на деионизованной воде позволяет определять

аналит на уровне 0.50  $\text{мкг/дм}^3$ . При ИСП-МС определении аналита значения  $PO_{Sn}$  также возрастали с повышением минерализации воды и составили 0.09  $\text{мкг/дм}^3$  (деионизованная вода), 0.47  $\text{мкг/дм}^3$  (модельная морская вода с солёностью 6 ‰) и 0.52  $\text{мкг/дм}^3$  (модельная морская вода с солёностью 18 ‰).

Учитывая тот факт, что температура кипения хлорида олова (IV) составляет 114.15 °C [29], т.е. ниже температуры СВЧ-минерализации по изученным схемам, рассмотрели влияние условий минерализации по схеме 2 на  $PO_{Sn}$  в диапазоне температур от 100 до 115 °C (табл. 3).

Как видно (табл. 3), при СВЧ-минерализации при 100 °C  $PO_{Sn}$  такой же, как и при анализе вод без стадии микроволновой подготовки образца [16]. При температурах, близких к температуре кипения хлорида олова (IV) – 110 и 115 °C, значения  $PO_{Sn}$  возрастают, что говорит о возможной частичной потере аналита при СВЧ-минерализации и необходимости внесения поправок в условия вскрытия

Таблица 3

PO<sub>Sn</sub> в условиях СВЧ-минерализации образцов воды при различных температурах

Table 3

LOQ<sub>Sn</sub> under conditions of microwave mineralization of water samples at different temperatures

Анализируемый объект	PO <sub>Sn</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>					
	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

проб, изложенных в рекомендациях авторов [20-22] и разработчиков микроволновой системы [23].

**Анализ реальных образцов морских вод.**

Провели апробацию оптимизированных условий суммарного определения аналита методами ИСП-МС и ИСП-АЭС в водах Азовского и Черного морей. Правильность определения олова оценивали методом добавок. 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/дм<sup>3</sup> для ИСП-АЭС и 0.50, 1.00, 2.00 мкг/дм<sup>3</sup> для ИСП-МС. Определение суммарного содержания олова в образцах вод Азовского и Черного морей проводили с использованием графического способа метода добавок при доверительной

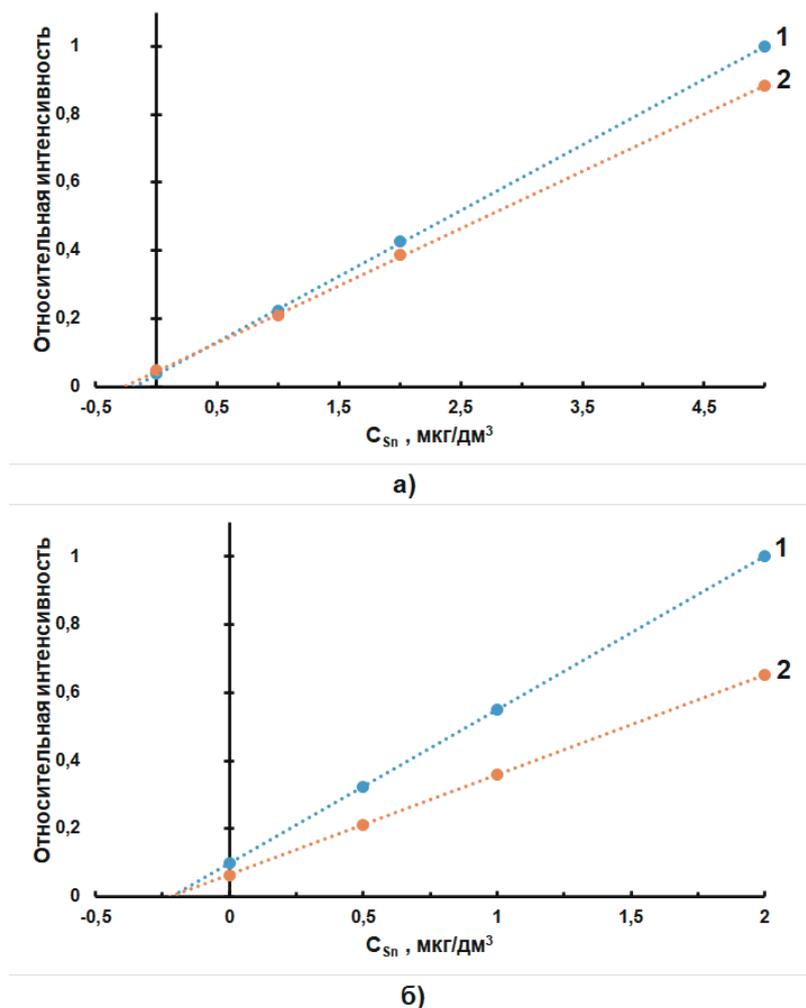


Рис. 4. Графическое представление определения суммарного содержания олова в водах Азовского (1) и Черного (2) морей методами ИСП-АЭС (а) и ИСП-МС (б) по методу добавок.

Fig. 4. Graphical representation of the determination of the total tin content in the waters of the Azov (1) and Black (2) seas by the ICP-AES (a) and ICP-MS (б) methods using the additive method.

вероятности  $P = 0.95$  и количестве параллельных повторений  $n = 3$  (рис. 4). 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.

Суммарные содержания олова в проанализированных образцах, полученные обоими спектрометрическими методами (рис. 4), оказались близкими и составили 0.20 и 0.23 мкг/дм<sup>3</sup> для вод Азовского и Черного морей соответственно. Отдельно отметим отсутствие прироста концентрации олова после СВЧ-минерализации и анализе реальных образцов. Исходя из этого, можно заключить, что реальной формой нахождения аналита в водах Азовского и Черного морей, на сегодняшний день, является неорганическое олово, причем его концентрация в исследуемых водных экосистемах в 500 раз ниже ПДК.

Разработанная схема анализа позволяет определять суммарное содержание олова с учетом различных форм его нахождения (неорганических и органических) в водах Азовского и Черного морей. 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/дм<sup>3</sup>, а для ИСП-МС в диапазоне от 0.40 до 5.00 мкг/дм<sup>3</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценена возможность определения суммарного содержания олова с учетом различных форм его нахождения (неорганических и органических) в водах Азовского и Черного морей методами ИСП-спектрометрии. Показано, что наличие ООС может значительно снижать аналитический сигнал суммарного содержания аналита, которое устраняется переводом этих соединений в неорганическую форму олова посредством СВЧ-минерализации анализируемых образцов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The research was carried out using the scientific equipment of the Center for Collective Use «Ecological Analytical Center» of the Kuban State University.

## ЛИТЕРАТУРА

1. de Oliveira D.D., Rojas E.G., dos Santos Fernandez M.A. Should TBT continue to be considered an issue in dredging port areas? A brief review of the global evidence // *Ocean & Coastal Management*. 2020. V. 197. 105303.

2. A review of strategies for the detection and remediation of organotin pollution. *Critical reviews in environmental science and technology* / C. Finnegan [et al.] // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 48, № 1. P. 77-118.

3. Gas chromatography high-resolution mass spectrometry-based method for the simultaneous determination of nine organotin compounds in water, sediment and tissue / M.G. Ikononou [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 2002. V.975, № 2. P. 319-333.

4. Antizar-Ladislao B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review // *Environ. Int.* 2008. V. 34, № 2. P. 292-308.

5. Trends in the analysis and monitoring of organotins in the aquatic environment / R.F. Cole [et al.] // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2015. V. 8. P. 1-11.

6. Review of measured concentrations of triphenyltin compounds in marine ecosystems and metaanalysis of their risks to humans and the environment / A.X.L. Yi [et al.] // *Chemosphere*. 2012. V. 89. P. 1015–1025.

7. [Электронный ресурс]: <https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/Default.aspx> / International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships. (дата обращения: 04.12.2021).

8. Howell D., Behrends. B. Consequences of antifouling coatings - the chemist's perspective // *Biofouling* edited by S. Dürr, J.C. Thomason. Blackwell Publishing Ltd. 2010. P. 226-242.

9. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. № 552 (ред. от 10.03.2020) «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». 2017. 153 с.

10. Implications of the ban on organotins for protection of global coastal and marine ecology / S. Sonak [et al.] // *Journal of Environmental Management*. 2009. V. 90. P. 96-108.

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

12. ГОСТ Р 56219–2014. Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2015. 32 с.

13. ГОСТ 31870–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. М.: Стандартинформ, 2013. 24 с.

14. Identification of photochemical methylation products of tin (II) in aqueous solutions using headspace SPME coupled with GC-FPD or GC-MS / B. Chen [et al.] // *Analytical Methods*. 2012. V. 4. P. 2109-2114.

15. Hallas L.E., Means J.C., Cooney J.J. Methylation of tin by estuarine microorganisms // *Science*. 1982. V. 215. P. 505-1507.

16. Абакумова Д.Д., Темердашев З.А., Абакумов П.Г. Возможности и ограничения прямого определения олова методами спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в водах Азовского и Черного морей // *Аналитика и контроль*. 2021. Т. 25, № 2. С. 84-97.

17. Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.К. Карандашев [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81, № 5. С. 5-18.

18. Occurrence of Organotin Compounds in the Aquatic Environment of Greece / N. S. Thomaidis [et al.] // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2006. V. 181, № 1-4. P. 201-210.

19. ГОСТ 31960–2012. Вода. Методы определения токсичности по замедлению роста морских одноклеточных во-

дорослей *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin и *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve. М.: Стандартиформ, 2014. 40 с. 20. Электронный ресурс: <https://www.standardmethods.org/doi/abs/10.2105/SMWW.2882.041> / 3030 Preliminary treatment of samples. Standard methods for the examination of water and wastewater. 2018. (дата обращения: 04.12.2021).

21. Электронный ресурс: <https://www.epa.gov/esam/epa-method-3015a-microwave-assisted-acid-digestion-aqueous-samples-and-extracts> / U.S. EPA. Method 3015A (SW-846): Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts, Revision 1. Washington, DC. 2007. (дата обращения: 04.12.2021).

22. Application of microwave digestion to trace organoelement determination in water samples / C. Harzdorf [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1998. V. 374. P. 209-214.

23. [Электронный ресурс]: [https://cem.com/media/contenttype/media/literature/Met-Note\\_MARS6\\_US\\_EPA\\_/Microwave Digestion of US EPA 3015 \(Aqueous Samples\)](https://cem.com/media/contenttype/media/literature/Met-Note_MARS6_US_EPA_/Microwave%20Digestion%20of%20US%20EPA%203015%20(Aqueous%20Samples).). (дата обращения: 04.12.2021).

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

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

26. Lewis R. J. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 9th ed. Volume. 1-3. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1996. 838 p.

27. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed Volume 1. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc, 1997. 1264 p.

28. Lewis R. J. Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 13th ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc. 1997. 1082 p.

29. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 81st ed. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 2000. 2556 p.

30. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Том 5. Азовское море. Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат. 1991. 235 с.

31. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Том 4. Черное море. Гидрометеорологические условия. Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат. 1991. 429 с.

32. РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат, 1993. 264 с.

33. Еще раз о пределах обнаружения и определения / Л.П. Экспериандова [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2010. Т. 65, № 3. С. 229-234.

## REFERENCES

- de Oliveira D.D., Rojas E.G., dos Santos Fernandez M.A. Should TBT continue to be considered an issue in dredging port areas? A brief review of the global evidence. *Ocean & Coastal Management*, 2020, vol. 197, pp. 105303.
- Finnegan C., Ryan D., Enright A.-M., Garcia-Cabellos G. A review of strategies for the detection and remediation of organotin pollution. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2018, vol. 48, no. 1, pp. 77-118. doi:10.1080/10643389.2018.1443669.
- Ikonomou M.G., Fernandez M.P., He T., Cullon, D. Gas chromatography high-resolution mass spectrometry-based method for the simultaneous determination of nine organotin compounds in water, sediment and tissue. *Journal of Chromatography A*, 2002, vol. 975, no. 2, pp. 319-333. doi:10.1016/S0021-9673(02)01194-9.
- Antizar-Ladislao, B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environment International*, 2008, vol. 34, no. 2, pp. 292-308. doi:10.1016/j.envint.2007.09.005.
- Cole R.F., Mills G.A., Parker R., Bolam T., Birchenough A., Kröger S., Fones G.R. Trends in the analysis and monitoring of organotins in the aquatic environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2015, vol. 8, pp. 1-11. doi: 10.1016/j.teac.2015.05.001.
- Yi A.X.L., Leung K.M.Y., Lam M.H.W., Lee J.S., Giesy J.P. Review of measured concentrations of triphenyltin compounds in marine ecosystems and metaanalysis of their risks to humans and the environment. *Chemosphere*, 2012, vol. 89, pp. 1015-1025. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.080.
- International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships*. Available at: <https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/Default.aspx> / (accessed 4 December 2021).
- Howell D., Behrends B. Consequences of antifouling coatings – the chemist's perspective. *Biofouling*, 2010, ch. 16, pp. 226-242. doi:10.1002/9781444315462.ch16.
- Prikaz Ministerstva sel'skogo hozjajstva RF ot 13 dekabrya 2016 g. № 552 (red. ot 10.03.2020) «Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnyh ob'ektov rybohozjajstvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyh koncentracij vrednyh veshchestv v vodah vodnyh ob'ektov rybohozjajstvennogo znacheniya»* [Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 No. 552 (as amended on 03/10/2020) "On approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies"]. 2017. 153 p. (in Russian).
- Sonak S., Pangam P., Giriyan A., Hawaldar K. Implications of the ban on organotins for protection of global coastal and marine ecology. *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, pp. 96-108. doi:10.1016/j.jenvman.2008.08.017.
- GOST R 57165–2016. *Voda. Opreделение soderzhanija jelementov metodom atomno-jemissionnoj spektrometrii s induktivno svjazannoj plazmoj* [State Standard 57165–2016. *Water. Determination of element content by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*]. Moscow, Standartinform Publ., 2017. 31 p. (in Russian).
- GOST R 56219–2014. *Voda. Opreделение soderzhanija 62 jelementov metodom mass-spektrometrii s induktivno-svjazannoj plazmoj* [State Standard 56219–2014. *Water. Determination of 62 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry*]. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 32 p. (in Russian).
- GOST 31870–2012. *Voda pit'evaja. Opreделение soderzhanija jelementov metodami atomnoj spektrometrii* [State Standard 31870–2012. *Drinking water. Determination of the content of elements by atomic spectrometry*]. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 24 p. (in Russian).
- Chen B., Wang T., Yin Y., He B., Jianga G. Identification of photochemical methylation products of tin (II) in aqueous solutions using headspace SPME coupled with GC-FPD or GC-MS. *Analytical Methods*, 2012, vol. 4, pp. 2109-2114. doi: 10.1039/C2AY00003B.
- Hallas L.E., Means J.C., Cooney J.J. Methylation of tin by estuarine microorganisms. *Science*, 1982, vol. 215, pp. 505-507. doi: 10.1126/science.215.4539.1505.
- Abakumova D.D., Temerdashev Z.A., Abakumov P.G. [Capabilities and limitations of tin direct determination using the spectrometry methods with inductively coupled plasma in Azov and Black Sea waters]. *Analitika i kontrol* [Analytics

- and Control*], 2021, vol. 25, no. 2, pp. 84-97 doi: 10.15826/analitika.2021.25.2.007 (in Russian).
17. Karandashev V.K., Leikin A.Yu., Khvostikov V.A., Kutseva N.K., Pirogova S.V. [Analysis of water using mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2015, vol. 81, no. 5, pp. 5-18 (in Russian).
18. Thomaidis, N. S., Stasinakis, A. S., Gatidou, G., Morabito, R., Massanisso, P., & Lekkas, T. D. Occurrence of Organotin Compounds in the Aquatic Environment of Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, vol. 181, no. 1-4, pp. 201-210. doi:10.1007/s11270-006-9293-9.
19. GOST 31960–2012. *Voda. Metody opredelenija toksichnosti po zamedleniju rosta morskikh odnokletochnyh vodoroslej Phaeodactylum tricornutum Bohlin i Skeletonema costatum (Greville) [State Standard 31960–2012. Water. Methods for the determination of toxicity by the growth retardation of marine unicellular algae Phaeodactylum tricornutum Bohlin and Skeletonema costatum (Greville) Cleve]*. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 40 p. (in Russian).
20. 3030 *Preliminary treatment of samples. Standard methods for the examination of water and wastewater. 2018*. Available at: <https://www.standardmethods.org/doi/abs/10.2105/SMWW.2882.041> (accessed 4 December 2021).
21. U.S. EPA. *Method 3015A (SW-846): Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts, Revision 1*. Washington, DC. 2007. Available at: <https://www.epa.gov/esam/epa-method-3015a-microwave-assisted-acid-digestion-aqueous-samples-and-extracts> (accessed 4 December 2021).
22. Harzdorf, C., Janser G., Rinne D., Rogge M. Application of microwave digestion to trace organoelement determination in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 1998, vol. 374, pp. 209-214. doi:10.1016/s0003-2670(98)00511-x
23. *Microwave Digestion of US EPA 3015 (Aqueous Samples)*. Available at: [https://cem.com/media/contenttype/media/literature/MetNote\\_MARS6\\_US\\_EPA\\_/](https://cem.com/media/contenttype/media/literature/MetNote_MARS6_US_EPA_/) (accessed 4 December 2021).
24. [Presentation of chemical analysis results (1994 IUPAC recommendations)]. *Zhurnal analiticheskoy khimii [Journal of analytical chemistry]*, 1998, vol. 5, no. 9, pp. 999-1008 (in Russian).
25. *Calibration and Validation of Analytical Methods - A Sampling of Current Approaches*. London. Ed. M. Stauffer, IntechOpen, 2018. 174 p.
26. *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 9th ed.* Lewis R. J., eds. Vol. 1-3. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1996. 838 p.
27. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed. Vol. 1. Kirk-Othmer, eds.. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc, 1997. 1264 p.
28. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. 13th ed. Lewis R. J., eds. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc. 1997. 1082 p.
29. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 81st ed. Lide D. R., eds. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 2000. 2556 p.
30. *Gidrometeorologiya i gidrohimiya morej SSSR. Tom 5. Azovskoe more [Hydrometeorology and Hydrochemistry of the USSR Seas. Volume 5. Sea of Azov]*. St. Petersburg: Gidrometeoizdat Publ., 1991. 235 p. (in Russian).
31. *Gidrometeorologiya i gidrohimiya morej SSSR. Tom 4. Chernoe more. Gidrometeorologicheskie usloviya [Hydrometeorology and Hydrochemistry of the USSR Seas. Volume 4. Black Sea. Hydrometeorological conditions]*. St. Petersburg: Gidrometeoizdat Publ., 1991. 429 p. (in Russian).
32. *RD 52.10.243-92. Rukovodstvo po khimicheskomu analizu morskikh vod [Guidance Document 52.10.243-92. Guide to the chemical analysis of sea waters]*. St. Petersburg: Gidrometeoizdat, 1993. 264 p.
33. Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. [Once again on the limits of detection and determination]. *Zhurnal analiticheskoy khimii [Journal of analytical chemistry]*, 2010, vol. 65, no. 3, pp. 229-234 (in Russian).