

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

*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 21 сентября 2020 г., после доработки – 6 мая 2021 г.

В работе обсуждаются возможности и ограничения ИСП-МС и ИСП-АЭС определения олова в водах Черного и Азовского морей без предварительного разделения и концентрирования аналита. Установлены условия анализа вод, влияние разбавления и матричных компонентов на результаты анализа. С повышением солёности морской воды снижался наклон градуировочного графика вне зависимости от используемого метода детектирования. На образцах морской воды, характеризующихся высокой минерализацией, наблюдали значительное снижение аналитического сигнала олова. Нивелирование матричного влияния морской воды на аналитический сигнал олова достигали разбавлением образца до 100 раз. Методы позволяют определять олово при концентрациях от 0.33 мкг/дм³ (ИСП-МС), 0.37 мкг/дм³ (ИСП-АЭС) до 5 мкг/дм³ в природной (пресной) воде или морской воде с низким уровнем солёности по градуировочному графику на деионизованной воде. Для ИСП-МС и ИСП-АЭС определения олова в морской воде с уровнем солёности выше 6 ‰ при концентрации олова более 5 мкг/дм³ требуется использование градуировочной зависимости, построенной на модельной морской воде с учетом солёности объекта. Проведенные исследования показали, что содержание олова в реке Кубань составляет 0.13 мкг/дм³. В Азовском море концентрация олова в воде, в зависимости от места отбора проб, составила менее 0.33 мкг/дм³ (г. Тамань) и 1.8 мкг/дм³ (г. Темрюк, торговый порт). В Черном море концентрация олова в образцах морской воды, отобранной в г. Новороссийске, выше и колебалась от 0.55 мкг/дм³ (набережная) до 1.5 мкг/дм³ (морской порт) и 2.1 мкг/дм³ (зерновой терминал).

Ключевые слова: олово, морская вода, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, матричные помехи

For citation: *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2021, vol. 25, no. 2, pp. 84-97

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.2.007

Capabilities and limitations of tin direct determination using the spectrometry methods with inductively coupled plasma in Azov and Black Sea waters

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

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

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

Submitted 21 September 2020, received in revised form 06 May 2021

The current study discussed the capabilities and limitations of tin direct determination in the waters of the Black and Azov Seas using the ICP-MS and ICP-AES methods without the separation and concentration of the analyte. The conditions for the analysis of waters, the influence of dilution and matrix components on the results of the analysis were established. As the salinity of the seawater increased, the slope of the calibration curve decreased, regardless of the detection method used. The leveling of the matrix effect of

seawater on the analytical signal of tin was achieved by diluting the sample up to 100 times. A significant decrease in the analytical signal of tin was observed on the samples of seawater characterized by the high salinity. These methods allowed determining tin at the concentrations ranging from 0.33 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (ICP-MS), 0.37 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (ICP-AES) to 5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in natural (fresh) water or seawater with low salinity level according to the calibration curve of the deionized water. For ICP-MS and ICP-AES determination of tin in seawater with the salinity level above 6‰ and tin concentration of more than 5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, it was required to use the calibration dependence constructed on the model seawater considering the salinity of the object. The studies have shown that the content of tin in the Kuban River is 0.13 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. In the Sea of Azov, the concentration of tin in the water, depending on the sampling site, was less than 0.33 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Taman) and 1.8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Temryuk, commercial port). In the Black Sea, the concentration of tin in the seawater samples from Novorossiysk city was higher and ranged from 0.55 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (embankment) to 1.5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (seaport) and 2.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (grain terminal).

Key words: tin, seawater, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, matrix interference

ВВЕДЕНИЕ

Содержание неорганического олова в поверхностных водах не регламентируется, но в объектах рыбохозяйственного значения его предельно допустимая концентрация составляет 112 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ [1]. Основное поступление различных форм олова в природные объекты обусловлено содержащими этот металл минералами [2], а основными его антропогенными поставщиками считаются предприятия по производству различных органических красок, стекольной продукции, гидроизоляционных покрытий для ткани, бумаги и древесины, пестицидов, противообрастающих агентов и металлургическая отрасль, работающие с добавлением олова [3–6]. Встречающиеся в природе 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 [7, 8]. ПДК оловоорганических соединений в водных объектах рыбохозяйственного значения составляют в пересчете на олово: тетрабутилолово – 0.04 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ (1 класс опасности), трибутилоловохлорид – 0.004 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ (2 класс опасности), триметилоловохлорид – 5.96 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ (3 класс опасности) [1].

Методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) предпочтительны при определении олова в природных объектах за счет высокой чувствительности, широкого диапазона определяемых концентраций и могут быть использованы при прямом определении аналита. Достигнутые этими методами значения пределов обнаружения олова в водах составляют 1.10 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ на спектрометре iCAP-7400 ICP-OES [9] и 0.0074 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ на iCAP RQ ICP-MS [10].

Карандашевым В.К. с соавторами в обзорной статье [11] рассмотрены основные проблемы анализа природных и питьевых вод методом ИСП-МС, связанные с пробоотбором, учетом матричного эффекта, спектральных помех и даны рекомендации по их устранению. Ими обоснована целесообразность сочетания методов ИСП-АЭС и ИСП-МС при анализе вод с высокой минерализацией для расширения

перечня определяемых элементов и повышения надежности анализа. Прямой анализ морской воды ИСП-МС затруднен из-за высокого матричного влияния, что приводит к спектроскопическим (многоатомные помехи) и неспектроскопическим помехам (подавлению сигнала) [11–13]. В обзорной статье Пупышева А.А. [14] отмечены возможные спектральные наложения полиатомных ионов при определении ^{120}Sn : $^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}$, $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}$, $^{108}\text{Pd}^{12}\text{C}$, $^{104}\text{Pd}^{14}\text{N}$. Эти металлы в морских водах практически отсутствуют, поэтому матричными влияниями этих полиатомных ионов можно пренебречь. Изобарная помеха на изотоп олова ^{120}Sn возможна только со стороны изотопа ^{120}Te [15]. Учитывая соотношение рассматриваемых изотопов по их распространенности (32.6 для ^{120}Sn и 0.1 для ^{120}Te) [16] и низкую концентрацию ^{120}Te в поверхностных водах, влиянием данной изобарной интерференции в исследуемой системе также можно пренебречь.

Авторы [17] проводили прямое определение олова методами ИСП-МС и электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии в поверхностных и морских водах, содержащих Sn на уровне 0.9–5.8 $\text{мкг}/\text{дм}^3$, с использованием стандартных добавок для градуировки. В работе [18] при ИСП-МС-определении 24 элементов, включая олово, в образцах морской воды с высоким уровнем минерализации (до 30 $\text{г}/\text{дм}^3$ NaCl) установлены пределы обнаружения аналитов менее $\text{мкг}/\text{кг}$. В данной работе инструментальную стабильность анализа достигали введением в поток аэрозоля дополнительного газа, позволяющего избежать отложения солей в аэрозольной трубке горелки и использованием конусов, не засоряющихся при минерализации на уровне до 50 $\text{г}/\text{дм}^3$ NaCl. Исследование влияния матрицы на определение олова показало, что приемлемые результаты достигаются с применением градуировки на модельных растворах с концентрациями NaCl от 5 до 30 $\text{г}/\text{дм}^3$ или градуировочных растворов с идентичным матричным составом.

Методом ИСП-АЭС проводили прямое определение Sn в водах реки Янцзы на участке Нанкин, Китай, в которых суммарное содержание металлов достигало от 825.1 до 950.4 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ [19]. Концентрация олова в этих водах колебалась в диапазоне 58.5–117.8 $\text{мкг}/\text{дм}^3$, а предел его обнаружения, рассчи-

танный как трехкратное стандартное отклонение 10 повторных холостых измерений, составил 10 мкг/дм³.

Существующие нормативные документы анализа различных типов вод методами индуктивно-связанной плазмы [20-23] предусматривают возможность ИСП-МС-определения олова от 0.001 мг/дм³ [21] и ИСП-АЭС определения олова от 0.005 до 5.0 мг/дм³ [20].

По данным разработчиков ГОСТ Р 57165–2016 [20] при определении олова в водах спектральные наложения не наблюдаются. В этом случае наблюдаются матричные эффекты, которые устраняют с использованием градуировочных растворов с массовыми концентрациями элементов не менее 100 мг/дм³. Коррекцию фона при возникновении матричных эффектов и учет взаимного влияния измеряемых элементов при ИСП-АЭС определении олова проводят также при помощи программного обеспечения спектрометра.

Спектральные мешающие влияния практически не проявляются при ИСП-МС-определении олова в водах с низким уровнем минерализации [21], здесь также доминируют несектральные мешающие влияния. Основным способом уменьшения матричных эффектов при ИСП-МС определении рекомендуется обеспечение соответствия матриц, т.е. эквивалентность состава градуировочных растворов и растворов проб (в части концентрации основных компонентов).

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. Соленость воды Азовского моря значительно ниже в устье Дона – от 1 ‰, максимальна у Керченского пролива – до 11 ‰, а ее среднее значение составляет 6 ‰ [24].

Черному морю характерна горизонтальная циркуляция воды по всему периметру, поэтому среднее количество соли поверхностного слоя на глубинах до двухсот метров составляет примерно 18 ‰. Соленость черноморской воды составляет 22-22.5 ‰ на уровнях ниже двухсотметровой отметки [25].

В данной работе обсуждаются вопросы, связанные с возможными особенностями прямого определения олова в морских водах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС на примере анализа вод реки Кубань, Азовского и Черного моря, характеризующихся разной степенью солёности.

Вопросы пробоотбора и хранения образцов воды не рассматривали, эти аспекты освещены на достаточном уровне в обзоре [11]. Также не обсуждаются особенности определения являющихся суперэкоксидантами оловоорганических соединений в водах, которые, в зависимости от метода детектирования аналита, требуют достаточно сложных,

многооперационных способов пробоподготовки [4-8, 26, 27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования были пробы воды, отобранные в акваториях Азовского и Черного морей, а также реки Кубань.

Материалы и реактивы

Для выполнения экспериментальных исследований использовали: аргон высокой чистоты, сорт высший; азотную и соляную кислоты, квалификации о.с.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. Все растворы готовили на деионизованной воде.

Головные растворы для построения градуировочных графиков готовили на 1 %-ом растворе HCl и стандартном растворе олова «Inorganic Ventures» (США) с концентрацией аналита 1 г/дм³. С учетом ПДК по неорганическому олову и литературных данных по его содержанию в различных типах поверхностных вод концентрацию Sn в исследуемых растворах готовили в диапазоне 0.1-200 мкг/дм³ для метода ИСП-АЭС и 0.01-200 мкг/дм³ для ИСП-МС.

Определение олова с учетом матричных эффектов изучали с использованием стандартных образцов растворов «Inorganic Ventures» (США): натрий (1 г/дм³), калий (1 г/дм³), кальций (1 г/дм³), магний (1 г/дм³) и государственные стандартные образцы состава: ГСО 7617-99 хлорид-ионов (10 г/дм³), ГСО 7683-99 сульфат-ионов (1 г/дм³), ГСО 7820-2000 нитрат-ионов (1 г/дм³) и ГСО 7748-99 фосфат-ионов (1 г/дм³); и модельный раствор морской воды состава: 22.00 г NaCl; 9.70 г MgCl₂ 6-водный; 3.70 г Na₂SO₄; 1.00 г безводного CaCl₂; 0.65 г KCl; 0.20 г NaHCO₃ и 0.023 г H₃BO₃ в 1.0 дм³ деионизованной воды.

Соответствующий по составу морской воде головной раствор с солёностью 33 ‰ готовили согласно [28]. Солёность природных поверхностных вод по литературным данным [29] составляет менее 1 ‰. Разбавлением деионизованной водой головного раствора модельной морской воды готовили модельные растворы с уровнями солёности 0.5 ‰ – вода реки Кубань, 6 ‰ - вода Азовского моря и 18 ‰ - поверхностная вода Черного моря.

Оборудование

При проведении ИСП-АЭС исследований различных типов вод использовали спектрометр iCAP 7400 ICP-OES DUO (Thermo, США) с аксиальным обзором плазмы, обеспечивающий лучшую чувствительность и пределы обнаружения олова [9]. Система ввода образца состояла из кварцевой распылительной камеры циклонного типа и

боросиликатного пневматического распылителя, а также кварцевого инжектора горелки с диаметром отверстия 2 мм. С учетом рекомендаций [9] для предотвращения отложений твердых частиц в системе ввода при анализе растворов с содержанием солей до 250 г/дм³ дополнительно применяли пневматический распылитель увлажнителя аргона.

ИСП-МС исследования различных вод проводили на спектрометре iCAP RQ ICP-MS (Thermo, США). Система ввода пробы оснащена боросиликатным распылителем MicroMist (Glass Expansion, Австралия), кварцевой распылительной камерой с охлаждением Пельтье, кварцевым инжектором горелки с внутренним диаметром 2.5 мм и съемной кварцевой горелкой. Использованный интерфейс прибора обеспечил минимальный дрейф и блокировку отверстий конусов при анализе образцов с высоким уровнем солености: диаметр отверстий сэмплера – 1.1 мм, скиммера – 0.5 мм. Размер стандартной вставки в конус скиммера составлял 3.5 мм, за счет чего достигался оптимальный баланс между влиянием матрицы и абсолютной чувствительностью прибора [10].

Режимы работы спектрометров (скорости потоков аргона и мощности высокочастотных генераторов приборов) устанавливали по результатам анализов растворов, приготовленных на деионизованной воде, модельной природной воде и модельной морской воде с концентрацией олова (1; 10 и 100 мкг/дм³). Зависимости аналитического сигнала олова (AC_{Sn}) от скорости пробподающего потока аргона изучали с использованием различных концентрических распылителей по значению предела определения (PO_{Sn}) в деионизованной воде и искусственной морской воде (табл. 1). Оптимальным оказался концентрический распылитель MicroMist со скоростью подачи пробы 0.4 мл/мин, обладающий наименьшим диаметром отверстия, обеспечивающий большую

дисперсность и равномерное сгорание образца в плазме аргона [30].

Инструментальной характеристикой, оказывающей наибольшее влияние на AC_{Sn} , может быть скорость пробподающего потока аргона. Экспериментальные измерения показали, что вспомогательный и охлаждающий потоки аргона не оказывали значительного влияния на величину AC_{Sn} . Вспомогательный и охлаждающий потоки аргона для iCAP-7400 составили 0.5 и 12 л/мин соответственно, для iCAP RQ – 0.8 и 15 л/мин соответственно. Оптимальные значения AC_{Sn} регистрировали при мощностях высокочастотного генератора спектрометров iCAP-7400 1150 Вт и 1300 Вт для iCAP RQ. Оптимальные условия работы спектрометров для определения олова в водах сведены в табл. 2.

Выбор длины волны эмиссии и изотопа олова для спектрометрических измерений. Для выбора длины волны эмиссии (189.989; 226.891; 235.484; 242.949; 270.651 нм) и изотопов олова (¹¹⁶Sn; ¹¹⁸Sn; ¹²⁰Sn), свободных от спектральных помех, строили градуировочные зависимости аналитического сигнала от концентрации аналита, линейности диапазона определяемых концентраций олова при разных длинах волн и изотопах, результаты которых представлены на рис. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия определения аналита. Полученные данные линейности диапазона определяемых концентраций олова при разных длинах волн эмиссии (рис. 1) показали, что наибольшая чувствительность и точность наблюдаются при измерениях на длине волны 189.989 нм, которая является характеристичной (свободной от спектральных наложений и наиболее чувствительной) для аналита [9], калибровочный график имеет коэффициент аппроксимации 1.000. Из рассматриваемых изотопов ¹²⁰Sn также имеет

Таблица 1

PO_{Sn} в водах с использованием концентрических распылителей

Table 1

LOQ_{Sn} in waters using concentric nebulizers

Концентрический распылитель, скорость подачи пробы	PO_{Sn} , мкг/дм ³							
	Деионизованная вода		Деионизованная вода с увлажнением аргона		Искусственная морская вода с соленостью 33 ‰		Искусственная морская вода с соленостью 33 ‰ с увлажнением аргона	
	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИСП-МС
MicroMist, 0.4 мл/мин	0.30	0.03	0.30	0.03	0.65	1.90	0.50	1.75
SeaSpray EzyFit & EzyLok, 2 мл/мин	0.35	0.03	0.40	0.04	0.75	2.10	0.65	1.95
Conikal EzyFit & EzyLok, 1 мл/мин	0.40	0.04	0.35	0.04	0.80	2.10	0.70	2.10
SeaSpray, 2 мл/мин	0.65	0.04	0.50	0.03	0.65	2.05	0.60	2.05
Meinhard, 1 мл/мин	0.70	0.06	0.65	0.05	0.80	2.15	0.75	2.15

Таблица 2

Оптимальные условия работы спектрометров

Table 2

Optimal operating conditions for spectrometers

Параметр	Спектрометр iCAP RQ	Спектрометр iCAP-7400
Скорость пробоподающего потока аргона, л/мин	1.10	0.50
Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	0.80	0.50
Скорость охлаждающего потока аргона, л/мин	15	12
Мощность высокочастотного генератора прибора, Вт	1300	1150
Аналит	^{120}Sn	Sn 189.989 (аксиальный обзор плазмы)
Тип распылителя, скорость подачи пробы	Концентрический распылитель MicroMist, 0.4 мл/мин	

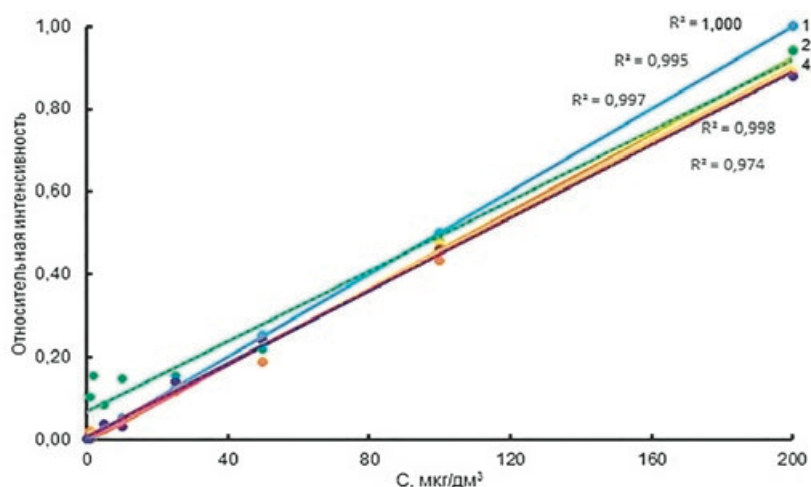


Рис. 1. Градуировочные зависимости, построенные на деионизованной воде, при ИСП-АЭС-определении олова на длинах волн 189.989 нм (1), 226.891 нм (2), 270.651 нм (3), 235.484 нм (4) и 242.949 нм (5).

Fig. 1. Calibration curves constructed on the deionized water for ICP-AES determination of tin at wavelengths of 189.989 nm (1), 226.891 nm (2), 270.651 nm (3), 235.484 nm (4) and 242.949 nm (5).

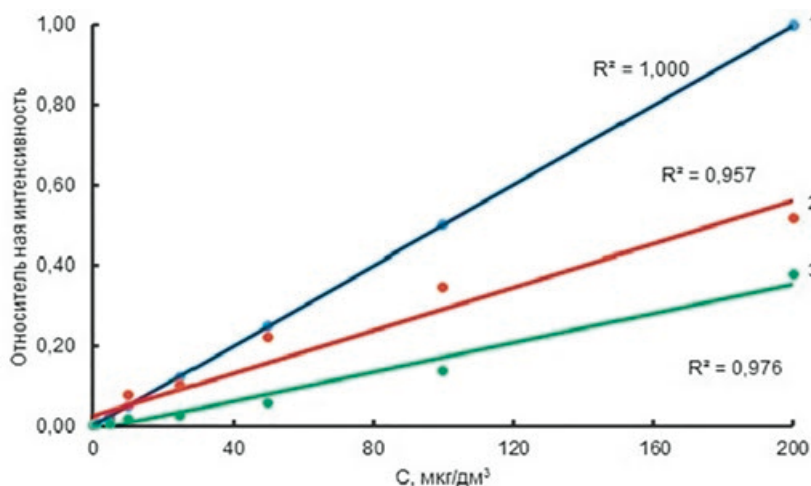


Рис. 2. Градуировочные зависимости, построенные на деионизованной воде, при ИСП-МС-определении олова на изотопах ^{120}Sn (1), ^{118}Sn (2) и ^{116}Sn (3).

Fig. 2. Calibration curves constructed on the deionized water for ICP-MS determination of tin on isotopes ^{120}Sn (1), ^{118}Sn (2) and ^{116}Sn (3).

Таблица 3

Основные компоненты морских и природных вод, по данным [31-33]

Table 3

Main components of sea and natural waters [31-33]

Компонент	C _{комп.} , мг/дм ³	
	Морская вода	Природная вода
Na ⁺	11000	4-11
K ⁺	400	0-2
Mg ²⁺	1300	2-6
Ca ²⁺	400	4-31
Cl ⁻	19000	5-12
SO ₄ ²⁻	2500	2-24
HCO ₃ ⁻	0	31-90

наименьшие изобарные интерференции [14] и, как следует из анализа рис. 2, его коэффициент аппроксимации равен 1.000.

Матричный (минеральный) состав морских вод (табл. 3), в отличие от природных вод, достаточно стабилен [31-33]. Этот факт позволил проводить корректные исследования по влиянию качественного и количественного соотношения содержащихся в исследуемых морских водах компонентов на аналитический сигнал олова.

Влияние основных индивидуальных катионов и анионов на определение олова. Первоначально оценивали влияние индивидуальных катионов (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺) и анионов (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ и PO₄³⁻) – основных макрокомпонентов морской воды на AC_{Sn} при ИСП-МС и ИСП-АЭС-определении олова. В деионизованную воду, содержащую 100

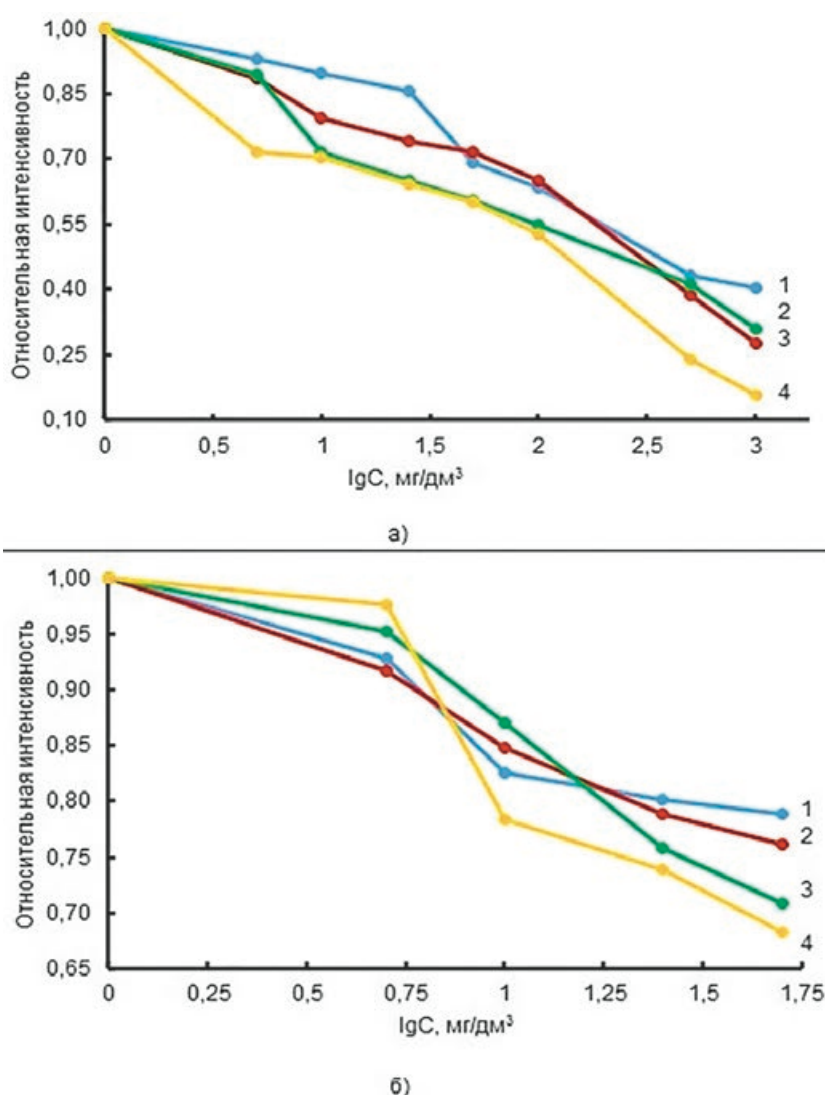


Рис. 3. Влияние катионов (а) – Mg²⁺ (1), Ca²⁺ (2), Na⁺ (3), K⁺ (4) и анионов (б) – PO₄³⁻ (1), Cl⁻ (2), NO₃⁻ (3), SO₄²⁻ (4) на AC_{Sn} при ИСП-МС-определении олова в деионизованной воде (концентрация аналита в воде – 100 мкг/дм³).

Fig. 3. Influence of cations (a) – Mg²⁺ (1), Ca²⁺ (2), Na⁺ (3), K⁺ (4) and anions (b) – PO₄³⁻ (1), Cl⁻ (2), NO₃⁻ (3), SO₄²⁻ (4) on AC_{Sn} for ICP-MS determination of tin in the deionized water (concentration of analyte in water – 100 µg/dm³).

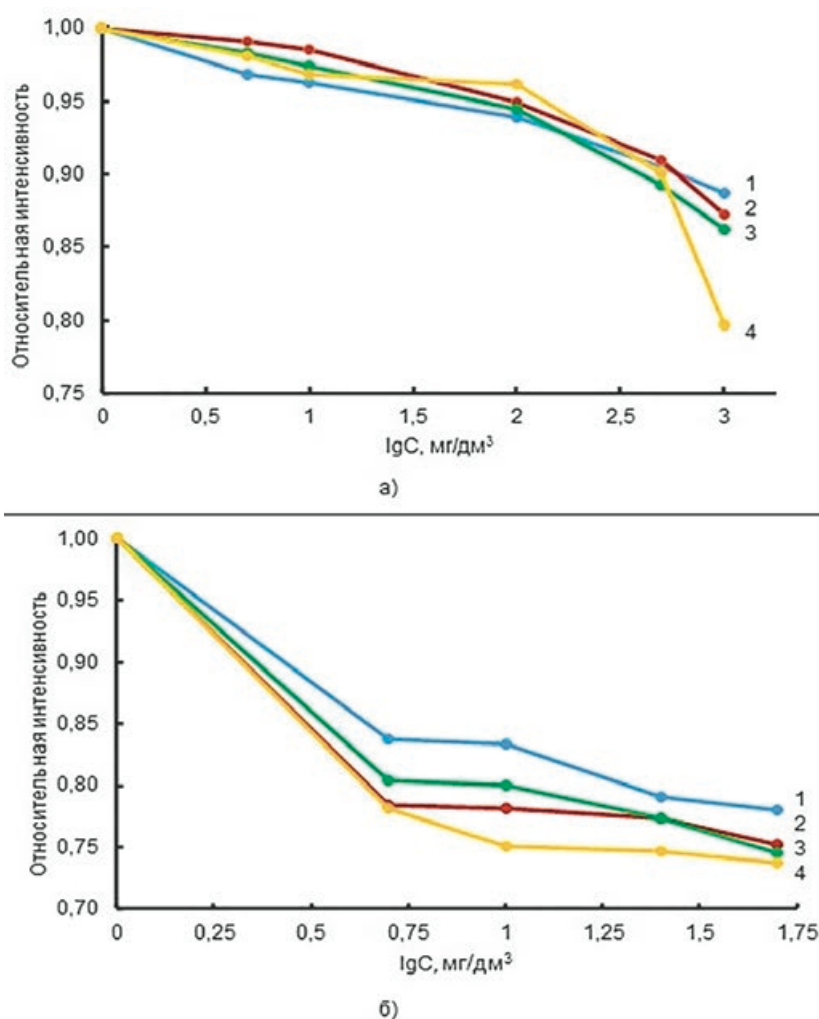


Рис. 4. Влияние катионов (а) – K^+ (1), Mg^{2+} (2), Ca^{2+} (3), Na^+ (4) и анионов (б) – PO_4^{3-} (1), SO_4^{2-} (2), Cl^- (3), NO_3^- (4) на AC_{Sn} при ИСП-АЭС-определении олова в деионизованной воде (концентрация аналита в воде – $100 \mu\text{г}/\text{дм}^3$).

Fig. 4. Influence of cations (a) – K^+ (1), Mg^{2+} (2), Ca^{2+} (3), Na^+ (4) and anions (б) – PO_4^{3-} (1), SO_4^{2-} (2), Cl^- (3), NO_3^- (4) on AC_{Sn} for ICP-AES determination of tin in the deionized water (concentration of analyte in water – $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

$\text{мг}/\text{дм}^3$ аналита, вносили различные концентрации основных макрокомпонентов морской воды и изучали их влияние на AC_{Sn} (рис. 3 и 4).

Высокие концентрации катионов – матричные компоненты морской воды (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) в большей мере влияют на AC_{Sn} при ИСП-МС-определении олова (рис. 3а). Такое существенное матричное влияние катионов морской воды на AC_{Sn} , по-видимому, связано с поведением легкоионизирующихся элементов при введении образца в плазменную горелку и процессами ионизации и взаимодействия ионов, протекающими в ней. Основные анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и PO_4^{3-}) также существенно снижают AC_{Sn} на градуировочных графиках при их концентрациях выше $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (рис. 3б).

Полученные зависимости влияния макрокомпонентов морских вод на AC_{Sn} при ИСП-АЭС-определении аналита показали снижение AC_{Sn} при концентрациях Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} выше $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$, а существенное влияние анионов на AC_{Sn} наблюдали при их концентрациях более $1 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (рис. 4).

Пределы определения олова в водах оценивали в стабилизированных 1 %-ой HCl модельных растворах, приготовленных на деионизованной воде, модельной природной воде и модельных морских водах с различной соленостью по наименьшему аналитическому сигналу, отличавшемуся значительно от сигнала контрольного опыта при доверительной вероятности $P = 0.95$ [34]. Значения PO_{Sn} , полученные в различных типах вод с различной соленостью методами ИСП-МС и ИСП-АЭС, сведены в табл. 4.

Предел определения олова методом ИСП-МС составил в: деионизованной воде $0.03 \text{ мг}/\text{дм}^3$; модельной природной воде с соленостью 0.5 ‰ – $0.06 \text{ мг}/\text{дм}^3$; модельной морской воде с соленостью 6 ‰ – $0.33 \text{ мг}/\text{дм}^3$ и модельной морской воде с соленостью 33 ‰ – $1.75 \text{ мг}/\text{дм}^3$. PO_{Sn} методом ИСП-АЭС составил в: деионизованной воде – $0.30 \text{ мг}/\text{дм}^3$; модельной природной воде с соленостью 0.5 ‰ – $0.32 \text{ мг}/\text{дм}^3$; модельной морской воде с соленостью 6 ‰ – $0.33 \text{ мг}/\text{дм}^3$ и модельной морской воде с соленостью 33 ‰ – $0.5 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Полученные

Таблица 4

Значения PO_{Sn} в различных типах вод методами ИСП-МС и ИСП-АЭС

Table 4

LOQ_{Sn} values in different types of waters using ICP-MS and ICP-AES methods

Образец	PO_{Sn} , мкг/дм ³	
	ИСП-МС	ИСП-АЭС
Деионизованная вода	0.03	0.30
Модельный раствор природной воды с соленостью 0.5 ‰	0.06	0.32
Модельный раствор морской воды с соленостью 6 ‰	0.33	0.37
Модельный раствор морской воды с соленостью 6 ‰, разбавленный в 50 раз	0.04	0.33
Модельный раствор морской воды с соленостью 18 ‰	0.42	0.45
Модельный раствор морской воды с соленостью 18 ‰, разбавленный в 100 раз	0.05	0.34
Модельный раствор морской воды с соленостью 33 ‰	1.75	0.50



Рис. 5. Влияние разбавления модельных растворов морской воды на AC_{Sn} при ИСП-АЭС-определении олова (концентрация аналита –100 мкг/дм³).

Fig. 5. Influence of the seawater model solutions dilution on AC_{Sn} during ICP-AES determination of tin (analyte concentration –100 µg/dm³).

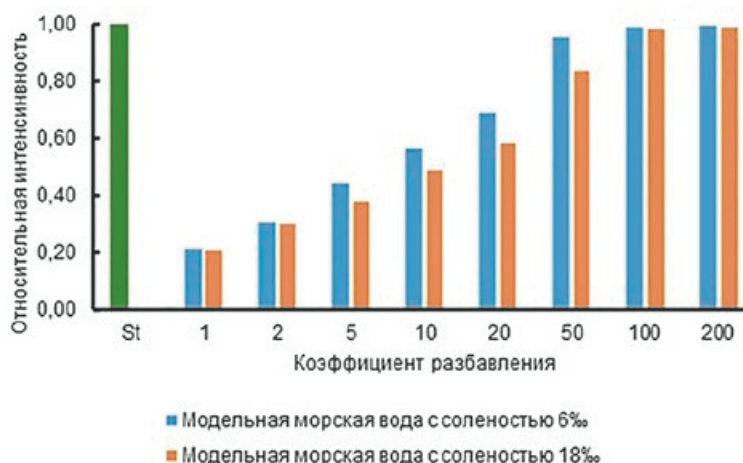


Рис. 6. Влияние разбавления модельных растворов морской воды на AC_{Sn} при ИСП-МС-определении олова (концентрация аналита –100 мкг/дм³).

Fig. 6. Influence of seawater model solutions dilution on AC_{Sn} during ICP-MS determination of tin (analyte concentration –100 µg/dm³).

методами ИСП-МС и ИСП-АЭС значения PO_{Sn} для модельного раствора морской воды с соленостью 6 ‰, разбавленного в 50 раз, и модельного раствора морской воды с соленостью 18 ‰, разбавленного

в 100 раз, оказались выше соответствующим этим методам показателям в деионизованной воде.

Оценка матричного влияния основных компонентов морской воды на AC_{Sn} . Изучали матричное влияние основных компонентов морской

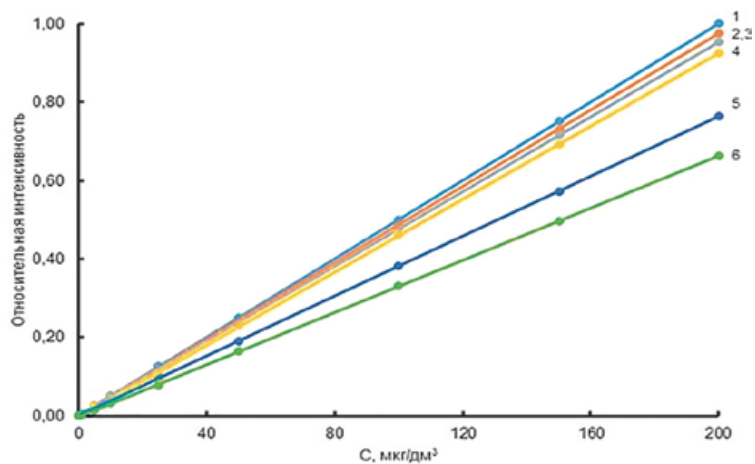


Рис. 7. Градуировочные зависимости, построенные на деионизованной воде (1), модельной природной воде (2), модельной морской воде с исходной соленостью 6 ‰ (5) и разбавленной в 50 раз (3), модельной морской воде с исходной соленостью 18 ‰ (6) и разбавленной в 100 раз (4) при ИСП-АЭС определении олова.

Fig. 7. Calibration curves constructed on deionized water (1), model natural water (2), model seawater with the initial salinity of 6 ‰ (5) and diluted 50 times (3), model seawater with the initial salinity of 18 ‰ (6) and diluted 100 times (4) for ICP-AES determination of tin.

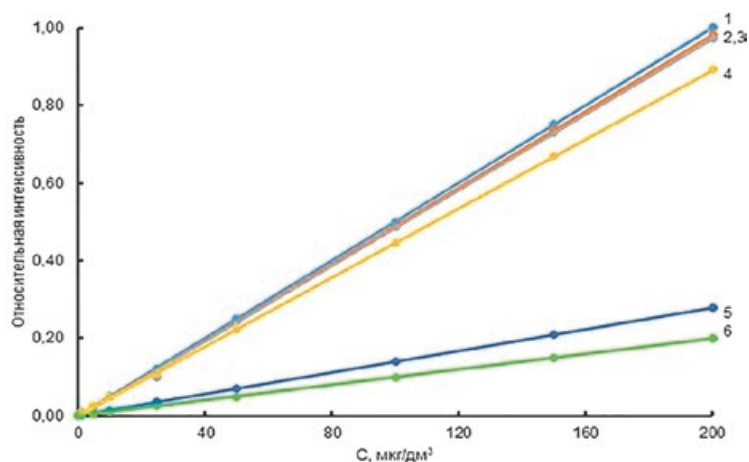


Рис. 8. Градуировочные зависимости, построенные на деионизованной воде (1), модельной природной воде (2), модельной морской воде с исходной соленостью 6 ‰ (5) и разбавленной в 50 раз (3), модельной морской воде с исходной соленостью 18 ‰ (6) и разбавленной в 100 раз (4) при ИСП-МС определении олова.

Fig. 8. Calibration curves constructed on deionized water (1), model natural water (2), model seawater with the initial salinity of 6 ‰ (5) and diluted 50 times (3), model seawater with the initial salinity of 18 ‰ (6) and diluted 100 times (4) for ICP-MS determination of tin.

воды на AC_{Sn} при разбавлении модельных образцов с соленостью 6 и 18 ‰ при ИСП-АЭС и ИСП-МС-определении олова (рис. 5 и 6). Во всех исследуемых образцах концентрация аналита оставалась постоянной (100 мкг/дм^3) и была близка к ПДК олова в воде рыбохозяйственного значения – 112 мкг/дм^3 [1].

Как видно (рис. 5 и 6), без предварительного разбавления анализируемых проб наблюдается существенное снижение AC_{Sn} при ИСП-АЭС (более 40 %) и ИСП-МС (более 80 %) определении олова в образцах воды с соленостью 6 и 18 ‰. При анализе вод с соленостью 18 ‰ корректный (достоверный) аналитический сигнал регистрировали только после разбавления анализируемых проб более, чем в 100 раз. Корректные данные после разбавления

воды с соленостью 6 ‰ получали при кратности ее разбавления более 50 раз.

Матричное влияние основных компонентов на AC_{Sn} в диапазоне концентраций олова $1\text{-}200 \text{ мкг/дм}^3$ изучали по градуировочным зависимостям, построенным на деионизованной воде, модельной природной воде, модельной морской воде с исходной соленостью 6 ‰ и разбавленной в 50 раз и модельной морской воде с исходной соленостью 18 ‰ и разбавленной в 100 раз (рис. 7 и 8). Выбор диапазона концентраций аналита обусловлен нижней границей реального его содержания в исследуемых объектах, а верхней – ПДК олова в водоемах рыбохозяйственного назначения.

Построенные зависимости и коэффициенты аппроксимации градуировочных графиков показали линейность зависимости AC_{Sn} от концентрации олова во всем диапазоне исследуемых концентраций аналита методами ИСП-МС и ИСП-АЭС (рис. 7 и 8). Снижение AC_{Sn} в изученных объектах наблюдали на образцах модельной морской воды, характеризующихся высокой минерализацией. С повышением солёности морской воды угол наклона градуировочного графика при определении олова методом ИСП-АЭС уменьшался с 45° (деионизованная вода) до 33° (модельная морская вода с солёностью 18 ‰), при ИСП-МС – с 45° до 12° соответственно (рис. 7 и 8).

Анализируя данные рис. 5–8 можно заключить, что для определения олова в природных водах основными способами устранения мешающего матричного влияния являются разбавление анализируемого образца или использование градуировочной зависимости, построенной на модельной морской воде с соответствующей анализируемому объекту солёностью. Нивелирование матричного влияния достигается разбавлением исследуемых образцов деионизованной водой до 100 раз при солёности 18 ‰ и до 50 раз при солёности 6 ‰. Предел определения олова при этом составляет, как видно из табл. 4, 0.05 и 0.34 мкг/дм³ методами ИСП-МС и ИСП-АЭС, соответственно.

Анализ реальных объектов. С учетом полученных выше результатов по ИСП-МС и ИСП-АЭС-определению олова в различных водах проводили анализ проб природной воды р. Кубань (ниже г. Краснодара) и вод Черного (г. Туапсе, набережная; г. Новороссийск: зерновой терминал, порт, набережная) и Азовского (ст. Голубицкая, Темрюкский торговый порт; г. Тамань, набережная) морей. Предварительно была оценена концентрация олова в испытуемых образцах по градуировочной зависимости, построенной на модельной природной или морской воде. Результаты определения олова в пробах воды Черного и Азовского морей, природной воды р. Кубань представлены в табл. 5.

Как видно, концентрация олова во всех отобранных пробах вод значительно ниже ПДК для рыбохозяйственных водоемов. В этом случае применение техники разбавления при определении олова в анализируемых образцах весьма проблематично. Правильность прямого ИСП-МС и ИСП-АЭС-определения олова в пробах природной воды р. Кубань, водах Черного и Азовского морей оценивали по градуировочной зависимости, построенной на модельной природной или морской воде, методом «введено-найдено». Концентрация олова в добавке была соизмерима с его реальными содержаниями в исходных образцах. В анализируемые реальные образцы вод вводили добавки олова с концентрацией 1; 5 и 10 мкг/дм³. Были проанализированы исследуемые образцы вод по градуировочным зависимостям, построенным на деионизованной воде и модельных природной воде или морской воде, которые сведены в табл. 6.

Как видно, содержание олова в реке Кубань составляет 0.13 мкг/дм³. В Азовском море концентрация олова в воде, в зависимости от места отбора проб, составила менее 0.33 мкг/дм³ (г. Тамань) и 1.8 мкг/дм³ (г. Темрюк, торговый порт). В Черном море концентрация олова в образцах морской воды, отобранной в г. Новороссийске, выше и колебалась от 0.55 мкг/дм³ (набережная) до 1.5 мкг/дм³ (морской порт) и 2.1 мкг/дм³ (зерновой терминал). Методы дают удовлетворительные результаты и сходимость при определении олова от 0.33 мкг/дм³ (ИСП-МС), 0.37 мкг/дм³ (ИСП-АЭС) до 5 мкг/дм³ в природной (пресной) воде или морской воде с низким уровнем солёности (Азовское море) по градуировочной зависимости на деионизованной воде. Для ИСП-МС и ИСП-АЭС определения олова в морской воде с уровнем солёности выше 6‰ при концентрации олова более 5 мкг/дм³ требуется использование градуировочной зависимости, построенной на модельной морской воде с учетом солёности объекта.

Таблица 5

Результаты определения олова в водах Черного и Азовского морей, р. Кубань, по градуировочной зависимости, построенной на модельной природной или морской воде

Table 5

Results of tin determination in the waters of Black and Azov Seas, as well as Kuban River, according to the calibration dependence built on the model of the natural or sea water

Образец	Концентрация олова, мкг/дм ³	
	ИСП-МС	ИСП-АЭС
Природная вода, р. Кубань (ниже г. Краснодара)	0.14 ± 0.02	<0.30
Черное море (г. Новороссийск, зерновой терминал)	2.23 ± 0.33	2.34 ± 0.35
Черное море (г. Новороссийск, порт)	1.45 ± 0.22	1.61 ± 0.25
Черное море (г. Новороссийск, набережная)	0.63 ± 0.09	0.57 ± 0.09
Черное море (г. Туапсе, набережная)	0.42	0.45
Азовское море (ст. Голубицкая, Темрюкский торговый порт)	<0.42	<0.45
Азовское море (г. Тамань, набережная)	<0.33	<0.37

Таблица 6

Результаты определения олова в пробах воды Черного и Азовского морей, природной воды р. Кубань

Table 6

Results of tin determination in water samples from Black and Azov Seas, natural water from the Kuban River

Введе- но олова, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³			
	ИСП-МС		ИСП-АЭС	
	по градуировочной зависимости, построенной на деионизованной воде	по градуировочной зависимости, построенной на модельной природной или морской воде	по градуировочной зависимости, построенной на деионизованной воде	по градуировочной зависимости, построенной на модельной природной или морской воде
Природная вода (р. Кубань, ниже г. Краснодара)				
0	0.13 ± 0.02	0.14 ± 0.02	<0.30	<0.30
1.0	1.16 ± 0.24	1.14 ± 0.17	0.96 ± 0.14	1.12 ± 0.17
5.0	5.23 ± 0.78	5.31 ± 0.79	5.17 ± 0.78	5.26 ± 0.79
10.0	9.92 ± 1.48	10.17 ± 1.52	10.34 ± 1.55	10.47 ± 1.57
Черное море (г. Новороссийск, зерновой терминал)				
0	<0.42	2.23 ± 0.33	0.47 ± 0.07	2.34 ± 0.35
1.0	0.67 ± 0.11	3.30 ± 0.49	1.31 ± 0.19	3.31 ± 0.35
5.0	2.87 ± 0.43	7.03 ± 1.05	3.51 ± 0.55	7.45 ± 1.12
10.0	6.28 ± 0.94	12.15 ± 1.82	7.16 ± 1.05	12.21 ± 1.84
Черное море (г. Новороссийск, порт)				
0	<0.42	1.45 ± 0.22	0.53 ± 0.08	1.61 ± 0.25
1.0	0.75 ± 0.11	2.53 ± 0.38	1.19 ± 0.18	2.53 ± 0.38
5.0	3.63 ± 0.54	6.31 ± 0.95	3.65 ± 0.55	6.81 ± 1.02
10.0	7.31 ± 1.09	11.46 ± 1.72	6.68 ± 1.00	11.75 ± 1.76
Черное море (г. Новороссийск, набережная)				
0	<0.42	0.63 ± 0.09	<0.45	0.57 ± 0.09
1.0	0.83 ± 0.13	1.79 ± 0.27	0.87 ± 0.15	1.71 ± 0.26
5.0	3.86 ± 0.58	5.51 ± 0.85	3.16 ± 0.50	5.82 ± 0.87
10.0	7.94 ± 1.19	10.53 ± 1.57	6.43 ± 0.95	10.63 ± 1.59
Черное море (г. Туапсе, набережная)				
0	<0.42	<0.42	<0.45	<0.45
1.0	0.76 ± 0.11	0.89 ± 0.13	0.67 ± 0.10	1.14 ± 0.17
5.0	3.92 ± 0.59	6.51 ± 0.98	4.12 ± 0.62	5.13 ± 0.77
10.0	7.93 ± 1.21	11.60 ± 1.71	7.91 ± 1.2	9.91 ± 2.94
Азовское море (ст. Голубицкая, Темрюкский торговый порт)				
0	0.45 ± 0.07	1.75 ± 0.26	0.62 ± 0.09	1.83 ± 0.28
1.0	0.94 ± 0.14	2.93 ± 0.44	0.85 ± 0.13	2.96 ± 0.45
5.0	4.38 ± 0.66	6.65 ± 1.00	3.84 ± 0.58	6.81 ± 1.02
10.0	6.76 ± 1.01	11.58 ± 1.74	6.39 ± 0.95	11.97 ± 1.81
Азовское море (г. Тамань, набережная)				
0	<0.33	<0.33	<0.37	<0.37
1.0	0.87 ± 0.13	1.12 ± 0.17	0.72 ± 0.11	1.07 ± 0.16
5.0	4.22 ± 0.61	6.13 ± 0.91	4.51 ± 0.67	4.92 ± 0.73
10.0	6.43 ± 0.92	11.52 ± 1.7	9.10 ± 1.37	10.11 ± 1.52

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценены возможности и ограничения определения олова в водах Черного и Азовского морей методами ИСП-МС и ИСП-АЭС без использования приемов предварительного разделения и концентрирования. Методы позволяют проводить прямое определение олова (неорганическая форма) в природных водах различного уровня минерализации,

включая водоемы рыбохозяйственного значения, но при этом необходимо учитывать матричное влияние анализируемой среды.

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 «Ecological Analytical Center» for Collective Use of the Kuban State University.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. 252 с.
3. Cima F. Tin: Environmental Pollution and Health Effects // Encyclopedia of Environmental Health. Elsevier, 2011. P. 351-359.
4. de Carvalho Oliveira R., Erthal Santelli R. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review // Talanta. 2010. V. 82, № 1. P. 9-24.
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. A review of strategies for the detection and remediation of organotin pollution / C. Finnegan [et al.] // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2018. V. 48, № 1. P. 77-118.
7. Determination of tin species in environmental samples / M.J.F. Leroy [et al.] // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70, № 10. P. 2051-2064.
8. Tuğrul S., Balkas T.I., Goldberg E.D. Methyltins in the marine environment // Mar. Pollut. Bull. 1983. V. 14, № 8. P. 297-303.
9. Specification sheet: iCAP 7400 ICP-OES. For routine analysis requirements and mid-range sample throughput. [Электронный ресурс]: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/PS-43230-ICP-OES-iCAP-7400-PS43230-EN.pdf> (дата обращения: 25.02.2021).
10. Tomoko V. Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS: Typical limits of detection. [Электронный ресурс]: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-43427-ICP-MS-Detection-Limits-iCAP-RQ-TN43427-EN.pdf> (дата обращения: 25.02.2021).
11. 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.
12. Simultaneous determination of Cr, As, Se, and other trace metal elements in seawater by ICP-MS with hybrid simultaneous preconcentration combining iron hydroxide coprecipitation and solid phase extraction using chelating resin / A. Itoh [et al.] // Int. J. Anal. Chem. 2018. V. 8. P. 1-8.
13. Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICP-MS using online preconcentration and matrix elimination with chelating resin / M. Nicolai [et al.] // Talanta. 1999. V. 50, № 2. P. 433-444.
14. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т. 4. С. 335-369.
15. Evans E.H., Giglio J.J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review // J. Anal. At. Spectrom. 1994. V. 8. P. 1-18.
16. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements / R.C. Machado Guo [et al.] // Microchem. J. 2017. V. 130. P. 271-275.
17. Brzezinska-Paudyn A., Van Loon J.C. Determination of tin in environmental samples by graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma-mass spectrometry // Fresenius Z. Anal. Chem. 1998. V. 331. P. 707-712.
18. Capabilities and limits of ICP-MS for direct determination of element traces in saline solutions / H. Falk [et al.] // Fresenius Z. Anal. Chem. 1997. V. 359. P.352-356.
19. Preliminary risk assessment of trace metal pollution in surface water from Yangtze River in Nanjing section, China / B. Wu [et al.] // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2009. V. 82, № 4. P. 405-409.
20. ГОСТ Р 57165–2016. Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2017. 31 с.
21. ГОСТ Р 56219–2014. Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2015. 32 с.
22. ГОСТ 31870–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. М.: Стандартинформ, 2013. 24 с.
23. US EPA SW-846 Reference methodology: Method 6010B. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Revision 2, Washington, DC. 2016. 25 p.
24. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Том 5. Азовское море. Санкт-Петербург: Гидрометеоздат. 1991. 235 с.
25. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Том 4. Черное море. Гидрометеорологические условия. Санкт-Петербург: Гидрометеоздат. 1991. 429 с.
26. Microextraction techniques used in the procedures for determining organomercury and organotin compounds in environmental samples / M. Rutkowska [et al.] // Molecules. 2014. V. 19(6). P. 7581-7609.
27. Quantification of tributyltin in seawater using triple isotope dilution gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry achieving high accuracy and complying with European Water Framework Directive limits / M. Tunç [et al.] // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1637. 461847.
28. ГОСТ 31960–2012. Вода. Методы определения токсичности по замедлению роста морских одноклеточных водорослей *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin и *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve. М.: Стандартинформ, 2014. 40 с.
29. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Ленинград: Гидрометеоздат, 1970. 413 с.
30. Суриков В.Т. Стандартные концентрические пневматические распылители для аналитической спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11, № 4. С. 211-233.
31. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. Ленинград: Гидрометеоздат, 1984. 344 с.
32. Drever J.I. The Geochemistry of Natural Waters. Prentice-Hall, 2nd Edition, 1988. 437 p.
33. Beer T. Water composition // Environmental oceanography. Elsevier Ltd, 1983. P. 83-89.
34. ГОСТ Р 52361–2018 Контроль объекта аналитический. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2018. 12 с.

REFERENCES

1. *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» [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).
2. Spivakovskij V.B. *Analiticheskaja himija olova [Analytical chemistry of tin]*. Moscow, Nauka Publ., 1975. 252 p. (in Russian).
 3. Cima F. Tin: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier Publ., 2011. pp. 351-359. doi: 10.1016/B978-0-444-52272-6.00645-0.
 4. de Carvalho Oliveira R., Erthal Santelli R. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review. *Talanta*. 2010. vol. 82. no. 1. pp. 9–24. doi: 10.1016/j.talanta.2010.04.046.
 5. 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.
 6. 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.
 7. Leroy M.J.F., Quevauviller P., Donard O.F.X., Astruc M. Determination of tin species in environmental samples. *Pure and Applied Chemistry*. 1998. vol. 70. no. 10. pp. 2051-2064. doi: 10.1351/pac199870102051.
 8. Tuğrul S., Balkas T.I., Goldberg E.D. Methyltins in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*. 1983. vol. 14. no. 8. pp. 297-303. doi: 10.1016/0025-326X(83)90539-8.
 9. *Specification sheet: iCAP 7400 ICP-OES. For routine analysis requirements and mid-range sample throughput*. Available at: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/PS-43230-ICP-OES-iCAP-7400-PS43230-EN.pdf> (Accessed 25 February 2021).
 10. Tomoko V. *Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS: Typical limits of detection*. Available at: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-43427-ICP-MS-Detection-Limits-iCAP-RQ-TN43427-EN.pdf> (Accessed 25 February 2021).
 11. 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).
 12. Itoh F., Ono M., Suzuki K., Yasuda T., Nakano K., Kaneshima K., Inaba K. Simultaneous determination of Cr, As, Se, and other trace metal elements in seawater by ICP-MS with hybrid simultaneous preconcentration combining iron hydroxide coprecipitation and solid phase extraction using chelating resin. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2018. vol. 8. pp. 1-8. doi: 10.1155/2018/9457095.
 13. Nicolai M., Rosin C., Tousset N., Nicolai Y. Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICP-MS using on line preconcentration and matrix elimination with chelating resin. *Talanta*. 1999. vol. 50. no. 2. pp. 433-444. doi: 10.1016/S0039-9140(99)00130-7.
 14. Pupyshv A.A., Jepova E.N. [Spectral interference of polyatomic methods in the method of mass spectrometry with inductive-structures plasma]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*. 2001. vol. 4. pp. 335-369 (in Russian).
 15. Evans E.H., Giglio J.J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1994. vol. 8. pp. 1-18. doi: 10.1039/JA9930800001.
 16. Machado R.C., Amaral C.D.B., Schiavo D., Nóbrega J.A., Nogueira A.R.A. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements. *Microchemical Journal*. 2017. vol. 130. pp. 271-275. doi: 10.1016/j.microc.2016.09.011.
 17. Brzezinska-Paudyn A., Van Loon J.C. Determination of tin in environmental samples by graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. 1998. vol. 331. pp. 707-712. doi: 10.1007/BF01105605.
 18. Falk H., Geerling R., Hattendorf B., Krenzel-Rothensee K., Schmidt K.P. Capabilities and limits of ICP-MS for direct determination of element traces in saline solutions. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. 1997. vol. 359. pp.352-356. doi:10.1007/s002160050585.
 19. Wu B., Zhao D.Y., Jia H.Y., Zhang Y., Zhang X.X., Cheng S.P. Preliminary risk assessment of trace metal pollution in surface water from Yangtze River in Nanjing section, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2009. vol. 82. no. 4. pp. 405-409. doi: 10.1007/s00128-009-9673-0.
 20. GOST R 57165–2016. *Voda. Opredelenie 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).
 21. GOST R 56219–2014. *Voda. Opredelenie soderzhanija 62 jelementov metodom mass-spektrometrii s induktivno-svjazannoj plazmoj [State Standard 56219–2014. Water. Determination of 62 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry]*. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 32 p. (in Russian).
 22. GOST 31870–2012. *Voda pit'evaja. Opredelenie 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).
 23. *US EPA SW–846 Reference methodology: Method 6010B. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. Revision 2, Washington, DC. 2016. 25 p.
 24. *Gidrometeorologija 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).
 25. *Gidrometeorologija 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).
 26. Rutkowska M., Dubalska K., Konieczka P., Namieśnik J. Microextraction techniques used in the procedures for determining organomercury and organotin compounds in environmental samples. *Molecules*. 2014. vol. 19(6). pp. 7581-7609. doi: 10.3390/molecules19067581.
 27. Tunç M., Ay Ü., Can S.Z., Bingöl D., Ün İ. Quantification of tributyltin in seawater using triple isotope dilution gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry achieving high accuracy and complying with European Water Framework Directive limits. *Journal of Chromatography A*. 2021. vol. 1637. 461847. doi: 10.1016/j.chroma.2020.461847.
 28. 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).
29. Alekin O.A. *Osnovy gidrohimii* [Fundamentals of Hydrochemistry]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1970. 413 p. (in Russian).
30. Surikov V.T. [Standard concentric pneumatic nebulizers for analytical spectrometry with inductively coupled plasma]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control]. 2007. vol. 11. no. 4 pp. 211-233. (in Russian).
31. Alekin O.A., Ljahin Ju.I. *Himija okeana* [Ocean chemistry]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1984. 344 p. (in Russian).
32. Drever J.I. *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice-Hall, 2nd Edition Publ., 1988. 437 p.
33. Beer T. *Water composition. Environmental oceanography*. Elsevier Ltd Publ., 1983. P. 83-89. doi: 10.1016/B978-0-08-026291-8.50013-4.
34. GOST R 52361–2018 *Kontrol' ob"ekta analiticheskij. Terminy i opredeleniya* [State Standard 52361–2018 Analytical control of the object. Terms and definitions]. Moscow, Standartinform Publ., 2018. 12 p. (in Russian).