

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-14-19>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb (II), Cu (II), Co (II), Mn (II) И Fe (III) МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНАМИ

© Александра Ильинична Данчук, Юлия Валерьевна Грунова, Марина Касимовна Габидулина, Сергей Юрьевич Доронин*

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83; e-mail: alexandra-danchuk@yandex.ru, *doroninsu@mail.ru

Статья поступила 7 июня 2019 г. Поступила после доработки 26 июля 2019 г. Принята к публикации 23 октября 2019 г.

Приведены результаты сорбционного концентрирования некоторых ионов тяжелых металлов с их последующим определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) в природных и питьевых водах. Оптимизированы и исследованы сорбция и десорбция (0,01 – 1 М HNO₃) ионов свинца, меди, железа, кобальта и марганца из водных сред на образцах нановолокон, полученных из полиакрилонитрила (ПАН) с последующей направленной модификацией 1,25 М раствором NaOH при нагревании (70 °С) (ПАН*). Нановолокна получены методом бескапиллярного электроформования из растворов ПАН в диметилформамиде. Данный метод позволяет получать наноматериалы с заданными свойствами и обладает рядом преимуществ (аппаратурная простота, высокая энергетическая эффективность производства нановолокон, универсальность и гибкость в управлении параметрами процесса). Рассчитаны значения степеней извлечения (95,8 – 99,5 %) и коэффициенты селективности для конкурирующих пар ионов металлов: $\beta_{Pb/Cu} = 1,2$; $\beta_{Pb/Co} = 2,8$; $\beta_{Pb/Mn} = 3,2$; $\beta_{Cu/Co} = 1,7$; $\beta_{Cu/Mn} = 3,7$; $\beta_{Co/Mn} = 2,5$. Проведен сравнительный анализ сорбционной активности полученных нановолокон: установлено, что нановолокно неселективно сорбирует ионы свинца, меди, кобальта и марганца (их сумму) при pH 6 – 8 и селективно — ионы железа (III) при pH ≈ 3. Предложена методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения указанных ионов металлов в реальных объектах с предварительным нановолоконным концентрированием на уровне десятых и сотых долей ПДК. Нетканые материалы на основе модифицированного ПАН применены в качестве эффективных экстрагентов нанограммовых количеств ионов ТМ. Пределы обнаружения ионов металлов составляют 40 – 80 нг/дм³.

Ключевые слова: нетканые материалы; нановолокна; электроформование; сорбционное концентрирование; металлы; атомно-абсорбционная спектроскопия.

DETERMINATION OF Pb (II), Cu (II), Co (II), Mn (II), AND Fe (III) BY ELECTROTHERMAL ATOMIZATION ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY AFTER PRECONCENTRATION WITH NANOFIBERS

© Alexandra I. Danchuk, Yuliya V. Grunova, Marina K. Gabidulina, Sergey Yu. Doronin*

Saratov State University, 83, Astrakhanskaya st.; Saratov, 410012, Russia; e-mail: alexandra-danchuk@yandex.ru, *doroninsu@mail.ru

Received June 7, 2019. Revised July 26, 2019. Accepted October 23, 2019.

The results of sorption preconcentration of some heavy metal (HM) ions with their subsequent determination in natural and drinking water by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETAAS) are presented. The sorption and desorption (0.01 – 1 M HNO₃) of lead, copper, iron, cobalt and manganese ions from aqueous media on nanofiber samples obtained from polyacrylonitrile (PAN) with subsequent directed modification by 1.25 M NaOH solution upon heating (70°C) (PAN*) are studied and optimized. Nanofibers were obtained by capillary-free electroforming from solutions of PAN in dimethylformamide. This method is advantageous for the simplicity of equipment, high energy efficiency of nanofiber production, versatility and flexibility in controlling process parameters and allows production of nanomaterials with desired properties. The values of the extraction degree (95.8 – 99.5%) and selectivity coefficients for competing pairs of metal ions are calculated: $\beta_{Pb/Cu} = 1.2$; $\beta_{Pb/Co} = 2.8$; $\beta_{Pb/Mn} = 3.2$;

$\beta_{\text{Cu/Co}} = 1.7$; $\beta_{\text{Cu/Mn}} = 3.7$; $\beta_{\text{Co/Mn}} = 2.5$. A comparative analysis of the sorption activity of the obtained nanofibers revealed that the character of lead, copper, cobalt and manganese ion sorption by nanofibers is non-selective at pH 6 – 8 and selective for iron (III) ions at pH $\approx$ 3. A technique of sorption-atomic absorption determination of the aforementioned metal ions in real objects with preliminary nanofiber concentration at the level of tenths and hundredths of MPC is proposed. Non-woven materials based on modified PAN are used as effective extractants of nanogram quantities of HM ions. The detection limits for heavy metal ions are 40 – 80 ng/dm³.

Keywords: non-woven materials; nanofibers; electroforming (electrospinning); sorption preconcentration; metals; atomic absorption spectrometry.

Введение

Одной из современных экологических проблем является загрязнение объектов окружающей среды (ООС) приоритетными токсикантами, в том числе и тяжелыми металлами (ТМ), которые способны аккумулироваться в живых организмах, вызывая различные заболевания [1].

Контроль содержания ТМ, таких как свинец, хром, кобальт, никель, ртуть, кадмий, мышьяк, медь и др., в ООС и пищевых продуктах на уровне долей ПДК является актуальной и, в ряде случаев, сложной аналитической задачей, решаемой с применением высокочувствительных методов определения. Для этой цели используют атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС), рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой и др. [2, 3]. При определении следовых количеств ТМ влияние компонентов матрицы объекта на результаты анализа нивелируется применением селективных методов, например, ЭТААС, однако для улучшения чувствительности таких методов, уменьшения погрешностей измерения аналитического сигнала, а также для возможности применения иных более простых и универсальных способов определения металлов в водах (спектрофотометрия, цветометрия), определению ТМ должны предшествовать стадии предварительного концентрирования и (или) разделения, что позволяет минимизировать или устранить влияние матрицы и снизить пределы обнаружения [4, 5].

Одним из способов предварительного концентрирования ионов ТМ является твердофазная экстракция [6] с применением различных сорбентов, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к ионам ТМ, оптимальной водопроницаемостью и возможностью последующей регенерации. К таким сорбентам относят нетканые материалы (нановолокна), которые получают преимущественно электроформованием из растворов полимеров или их комбинированных смесей [7 – 9]. Направленная физическая и химическая модификация нановолокон, характеризующихся относительно высокими значениями удельных поверхности и объема, позволяет улучшить ряд их сорбционных характеристик по сравнению с другими твердофазными сорбента-

ми ТМ (пены [10], глины [11], алюмосиликаты [12] и т.п.). Известны нановолокна на основе модифицированного полиакрилонитрила (ПАН), применяемые в качестве эффективных экстрагентов ионов ТМ [13]. Наряду с известными ГОСТ, регламентирующими определение ионов ТМ в различных водах (природных и питьевых), описанный в настоящей работе способ концентрирования позволяет исключить некоторые стадии подготовки пробы (например, маскирование, включающее озоление, растворение в кислотах, упаривание) и, соответственно, упростить методику пробоподготовки. Кроме того, нановолокна можно использовать в качестве тест-средств для определения ионов ТМ [14 – 16].

Цель настоящей работы — разработка высокочувствительной и селективной методики атомно-абсорбционного определения некоторых ионов ТМ (свинца (II), меди (II), железа (III), кобальта (II) и марганца (II)) в природных и питьевых водах Саратова и Саратовской области с предварительным сорбционным концентрированием модифицированным нановолокном на основе ПАН.

Экспериментальная часть

Нановолокна получали методом бескапиллярного электроформования растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде с использованием установки Elmarco “Nanospider NS Lab 200” (Чехия), как описано в работе [17]. Ранее нами было установлено [18], что наилучшими сорбционными характеристиками (Q , мг/г; R , %) по отношению к ионам ТМ обладает нановолокно ПАН*, модифицированное реакцией щелочного гидролиза 1,25 М раствором NaOH (по сравнению, например, с реагентом-модификатором гидроксиламином), которое и применяли в настоящей работе.

Сорбцию ионов металлов изучали в статическом режиме, для этого образцы материала ПАН* (0,020 г) помещали в растворы соответствующих солей исследуемых металлов с различными концентрациями и выдерживали при комнатной температуре при непрерывном перемешивании на горизонтальном шейкере от 2 до 5 ч. Сорбцию ионов металлов осуществляли без до-

Таблица 1. Параметры для определения ионов ТМ методом ЭТААС**Table 1.** Parameters for ETAAS determination of heavy metal ions

Металл	Pb	Cu	Fe	Co	Mn
Длина волны резонансного излучения $\lambda_{\max}$, нм	283,3	324,8	248,3	240,7	279,5
Ток лампы с полым катодом I , мА	10	6	12	12	10
Ширина щели, нм	0,7	0,7	0,2	0,2	0,2
Тип печи*	2	1	1	1	1

* 1 — кювета с пиропокрытием; 2 — высокоплотная кювета.

Таблица 2. Температурные программы для определения ионов металлов методом ЭТААС**Table 2.** Temperature programs for ETAAS determination of heavy metal ions

Стадия	Pb		Cu, Fe, Co, Mn	
	T , °C	τ , с	T , °C	τ , с
1	60	3	60	3
2	120	20	120	20
3	250	10	250	10
4	700	10	800	10
5	700	10	800	10
6	700	3	800	3
7	2000	3	2300	3
8	2500	2	2500	2

Примечание. Стадии температурной программы: 1, 2 — удаление растворителя; 3–6 — пиролиз; 7 — атомизация; 8 — очистка печи.

бавления буферных растворов в интервале pH 5,8–6,5.

Для определения ультрамалых остаточных концентраций ионов ТМ после их предварительной сорбции нановолокном ПАН* и последующей десорбции использовали атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией (ЭТА) и коррекцией фона (дейтериевая лампа) Shimadzu AA7000. Параметры работы спектрометра и температурные программы нагрева печи представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Для построения градуировочных характеристик готовили стандартные растворы ионов Pb^{2+} (4–20 мкг/дм³), Cu^{2+} (2–8 мкг/дм³), Mn^{2+} (0,4–2 мкг/дм³), Co^{2+} (2,5–12 мкг/дм³), Fe^{3+} (2–10 мкг/дм³) разбавлением соответствующего ГСО (1 г/дм³) деионизованной водой. Аликвоты объемом 20 мкл вносили в графитовую печь указанного в табл. 1 типа и регистрировали поглощение резонансного излучения.

Концентрации ионов ТМ определяли по предварительно полученным градуировочным характеристикам (A — c_{Me} , мкг/дм³): $y = 0,0194x + 0,0050$ ($R^2 = 0,9995$) — Pb; $y = 0,0353x + 0,0061$ ($R^2 = 0,9991$) — Co; $y = 0,1855x +$

$+ 0,0040$ ($R^2 = 0,9995$) — Mn; $y = 0,0641x + 0,0410$ ($R^2 = 0,9953$) — Cu, Fe.

Обсуждение результатов

Сорбцию ионов ТМ осуществляли на полученных модифицированных NaOH нетканых материалах ПАН*. Эффективность модификации нетканых материалов доказана нами ранее ИК-спектроскопически [17, 18]. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология полученного материала (в поперечном сечении — округлая форма волокон, размер которых составлял от 130 до 240 нм). Селективность сорбции ионов ТМ в настоящей работе определяли, изучая их групповое извлечение из модельных растворов двух- и четырехкомпонентных эквимольных смесей, с учетом кинетики сорбции (равновесие в системах устанавливалось после 5 ч сорбции [18]). Для систем, содержащих попарно два конкурирующих иона металла ($c = 10$ мкг/дм³), рассчитывали коэффициенты селективности:

$$\beta_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}, \quad (1)$$

где D_{M_1} и D_{M_2} — коэффициенты распределения для двух различных ионов металлов.

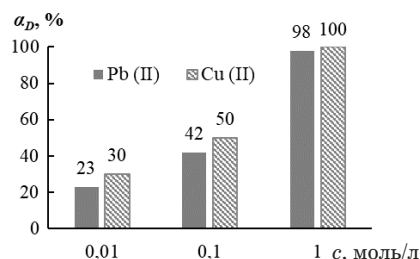
Установлено, что для конкурирующих пар ионов металлов, в составе которых присутствовали ионы Pb (II), Cu (II), Co (II) и Mn (II) ($c = 10$ мкг/дм³), коэффициенты селективности были сопоставимы: $\beta_{\text{Pb/Cu}} = 1,2$; $\beta_{\text{Pb/Co}} = 2,8$; $\beta_{\text{Pb/Mn}} = 3,2$; $\beta_{\text{Cu/Co}} = 1,7$; $\beta_{\text{Cu/Mn}} = 3,7$; $\beta_{\text{Co/Mn}} = 2,5$. Присутствие всех четырех конкурирующих ионов в растворе значительных изменений в соотношениях их коэффициентов распределения не давало. Это свидетельствует о невозможности количественного сорбционного разделения исследуемых металлов в выбранных условиях. Однако варьируя pH, можно изменять селективность полученной системы, например, оптимальное значение pH извлечения ионов Fe (III) ≈ 3 , в связи с чем нановолокно ПАН* может найти свое применение в качестве сорбента для селективного кон-

центрирования ионов железа. Как отмечалось ранее [18], в случае ПАН* варьирование pH в диапазоне 6 – 8 практически не оказывало влияния на извлечение исследуемых ионов.

Влияние матрицы на сорбцию ионов ТМ полученным в настоящей работе нановолокном ПАН* крайне мало. Так, предварительные эксперименты показали отсутствие сорбции представленными неткаными материалами некоторых органических соединений, в частности, фенолов, что также доказывает хемосорбционный характер взаимодействия ионов металлов и нановолокна ПАН* (образование хелатных комплексов между ионами ТМ и пиридиновыми конъюгированными группами, образующимися в ходе реакции щелочного гидролиза нановолокна ПАН [19]) с коэффициентами концентрирования (K) для ионов изучаемых металлов в диапазоне от 67 000 до 81 000.

Кроме того, авторами работы [20] также показано отсутствие влияния макрокомпонентов водных сред — некоторых анионов (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), концентрации которых превышают концентрацию ионов ТМ (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) в 200 раз, на сорбцию этих ионов полимерными хемосорбентами со схожими с ПАН* функциональными группами.

Для изучения возможности повторного применения нетканых материалов в качестве сорбентов ТМ, а также для дальнейшего ААС определения оценили степень десорбции ионов свин-



Степень десорбции ионов свинца и меди 0,1 – 1 М азотной кислотой ($\tau_{\text{десорбции}}$ — 1 ч; V — 5 мл)

The degree of lead and copper ion desorption with nitric acid (time of desorption — 1 h; V — 5 mL)

ца и меди из матрицы ПАН* нановолокна в статическом режиме:

$$\alpha_D = \frac{c_d}{c_s} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где c_d и c_s — концентрации десорбированного и сорбированного нановолокном металла, мг/дм³.

На рисунке представлены зависимости α_D для ионов свинца и меди от концентрации HNO_3 в интервале 0,01 – 1 моль/л.

Увеличение концентрации азотной кислоты приводило к увеличению степеней десорбции ионов изучаемых металлов из нановолокна. Так, степень десорбции ионов свинца и меди 1 М раствором HNO_3 достигала практически 100 %, что позволило осуществить их дальнейшее ААС-определение. В связи с этим можно рекомендовать полученные нетканые материалы для повторного сорбционного извлечения ТМ при опти-

Таблица 3. Метрологические характеристики определения ионов металлов методом ЭТААС после их сорбционного концентрирования ПАН*-нановолокном ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. Some metrological characteristics of ETAAS determination of metal ions after their preconcentration with PAN* nanofibers ($n = 3$; $P = 0.95$)

Определяемый элемент	$c_{\text{исх}}$, мкг/дм ³	$c_{\text{ост}}$, мкг/дм ³	R , %	ПО, нг/дм ³
Pb (II)	20,0	$0,102 \pm 0,008$	99,5	60
	100	$2,05 \pm 0,04$	98,0	
	200	$6,31 \pm 0,05$	96,9	
Cu (II)	20,0	$0,150 \pm 0,009$	99,3	50
	100	$1,81 \pm 0,03$	98,2	
	200	$5,82 \pm 0,04$	97,1	
Co (II)	20,0	$0,25 \pm 0,01$	99,0	80
	100	$2,27 \pm 0,06$	97,5	
	200	$6,92 \pm 0,07$	96,6	
Fe (III)	20,0	$0,450 \pm 0,009$	97,7	70
	100	$3,41 \pm 0,06$	96,6	
	200	$7,82 \pm 0,08$	96,1	
Mn (II)	20,0	$0,71 \pm 0,01$	96,5	40
	100	$3,82 \pm 0,03$	96,2	
	200	$8,42 \pm 0,09$	95,8	

Таблица 4. Результаты определения ионов металлов в природных водах методом ЭТААС с предварительным концентрированием нановолокнами ПАН* ($n = 3$; $P = 0,95$)**Table 4.** The results of ETAAS determination of metal ions in natural waters after their preconcentration with PAN* nanofibers ($n = 3$; $P = 0.95$)

Объект	Металл	Найдено без добавки, мкг/дм ³	Добавка ГСО, (x_1), мкг/дм ³	Найдено с добавкой (x_2), мкг/дм ³	$c_{Me} = (x_2 - x_1)$, мкг/дм ³	S_r
Река Волга, г. Саратов	Cu	1,23 ± 0,01	5,00	6,02 ± 0,05	1,02	0,009
	Pb	2,51 ± 0,06	5,00	8,06 ± 0,08	3,06	0,005
	Mn	1,01 ± 0,08	2,00	3,52 ± 0,06	1,52	0,005
	Co	0,81 ± 0,09	5,00	5,95 ± 0,09	0,95	0,004
Родник Андреевский, г. Саратов	Cu	9,0 ± 0,1	5,00	15,2 ± 0,1	10,2	0,008
	Pb	2,11 ± 0,03	5,00	8,53 ± 0,06	3,53	0,006
	Mn	72,0 ± 0,3	2,00	75,0 ± 0,09	73,0	0,009
	Co	1,15 ± 0,08	5,00	7,12 ± 0,07	5,12	0,005
Пруд, г. Красноармейск	Cu	3,31 ± 0,09	5,00	9,17 ± 0,02	4,17	0,01
	Pb	0,89 ± 0,07	5,00	6,03 ± 0,09	1,03	0,006
	Mn	3,55 ± 0,06	2,00	6,02 ± 0,04	1,02	0,009
	Co	0,99 ± 0,09	5,00	6,06 ± 0,05	1,26	0,01
Вода из водопровода, г. Красноармейск	Cu	1,65 ± 0,07	5,00	7,99 ± 0,03	2,99	0,009
	Pb	0,15 ± 0,05	5,00	5,35 ± 0,02	0,35	0,006
	Mn	0,18 ± 0,09	2,00	2,26 ± 0,01	0,26	0,008
	Co	0,09 ± 0,04	5,00	5,16 ± 0,09	0,16	0,005

мальных соотношениях концентраций десорбента и α_D .

Значения остаточных концентраций, пределы обнаружения (ПО) ионов исследованных ТМ методом ЭТААС и степени их извлечения после сорбции ПАН*-нановолокнами приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что предложенная методика позволяет определять ионы ТМ при их содержании на уровне нг при количественном извлечении ионов изучаемых ТМ в диапазоне концентраций 20 – 200 мкг/дм³.

Значения ПДК ионов Cu (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), Fe (III) в воде объектов рыбохозяйственного значения в соответствии с СанПиН 2.1.5.980–00 составляют 0,001, 0,006, 0,01, 0,01 и 0,1 мкг/л соответственно, что на порядок, а для ионов меди — на три порядка величины меньше аналогичных значений ПДК для поверхностных вод хозяйственно-бытового назначения (СанПиН 2.1.5.980–00, ГН 2.1.5.1315–03). В связи с этим предложенную методику использовали для определения ионов ТМ в реальных объектах — природных и питьевых водах. Правильность результатов оценивали методом добавок (табл. 4).

Относительная погрешность ЭТААС определения ионов ТМ в природных и питьевых водах не превышала 8 – 9 %, систематическая погрешность полученных результатов статистически незначима.

Заключение

Таким образом, предложены эффективные нановолоконные сорбенты на основе модифицированного NaOH полиакрилонитрила для концентрирования из водных сред ионов Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ со степенями извлечения (R), близкими к 100 %. Разработанные оригинальные методики селективного сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов ТМ могут быть рекомендованы для оценки их содержания в различных водах на уровне десятых и сотых долей ПДК с пределами обнаружения 40 – 80 нг/дм³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г. К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем / Соросовский образовательный журнал. 1998. Т. 4. № 5. С. 23 – 29.
2. Aceto M., Abollino O., Bruzzoniti M. C., et al. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review / Food Addit. Contam. 2002. Vol. 19. N 2. P 126 – 133. DOI: 10.1080/0265203011007133.
3. Линник Р. П., Линник П. Н., Запорожец О. А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (обзор) / Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 1. С. 4 – 26.
4. Петрова Ю. С., Неудачина Л. К., Пестов А. В., Яременко Д. А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. 1. С. 11 – 16.
5. Цизин Г. И., Статкус М. А., Золотов Ю. А. Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа (обзор) / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123 – 1142.

6. Plotka-Wasyłka J., Szczepanska N., de la Guardia M., Namiesnik J. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media / *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 77. P. 23 – 43. DOI: 10.1016/j.trac.2015.10.010.
7. Махова Т. М., Доронин С. Ю. Нановолокна как сорбенты для концентрирования органических токсикантов из водных сред / *Бутлеровские сообщения*. 2018. Т. 53. № 3. С. 55 – 66.
8. Su Z. Q., Ding J. W., Wei G. Electrospinning: a facile technique for fabricating polymeric nanofibers doped with carbon nanotubes and metallic nanoparticles for sensor applications / *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. N 94. P. 52598 – 52610. DOI: 10.1039/C4ra07848a.
9. Wang X., Hsiao B. S. Electrospun nanofiber membranes / *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2016. Vol. 12. P. 62 – 81. DOI: 10.1016/j.coche.2016.03.001.
10. Апыри В. В., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. Определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана / *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2011. Т. 52. № 1. С. 36 – 42.
11. Мостальгина Л. В., Костин А. В., Елизарова С. Н. Изучение механизма сорбции ионов меди на пищевом волокне, выделенном из масличных культур Зауралья, и бентонитовой глине / *Химия растительного сырья*. 2015. № 1. С. 167 – 174.
12. Шилина А. С., Милинчук В. К. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента / *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 2. С. 237 – 245.
13. Bode-Aluko C. A., Pereao O., Ndayambaje G., Petrik L. Adsorption of Toxic Metals on Modified Polyacrylonitrile Nanofibres: A Review / *Water Air Soil Pollut.* 2017. Vol. 228. N 1. P. 35 – 46. DOI: 10.1007/s11270-016-3222-3.
14. Li Y., Wang L., Yin X., et al. Colorimetric strips for visual lead ion recognition utilizing polydiacetylene embedded nanofibers / *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. N 43. P. 18304 – 18312. DOI: 10.1039/c4ta04547e.
15. Raj S., Shankaran D. R. Curcumin based biocompatible nanofibers for lead ion detection / *Sens. Actuators, B*. 2016. Vol. 226. P. 318 – 325. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.006.
16. Zhou Y., Li Y. S., Meng X. Y., et al. Development of an immunochromatographic strip and its application in the simultaneous determination of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) / *Sens. Actuators, B*. 2013. Vol. 183. P. 303 – 309. DOI: 10.1016/j.snb.2013.04.028.
17. Данчук А. И., Доронин С. Ю., Махова Т. М. и др. Нановолокно на основе полиакрилонитрила — как сорбент для ионов свинца (II) и меди (II) / *Бутлеровские сообщения*. 2016. № 48. № 11. С. 123 – 131.
18. Данчук А. И., Грунова Ю. В., Доронин С. Ю., Лясникова А. В. Модифицированное нановолокно на основе полиакрилонитрила как сорбент для извлечения некоторых ионов тяжелых металлов / *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 3. С. 404 – 414.
19. Kampalanonwat P., Supaphol P. Preparation of hydrolyzed electrospun polyacrylonitrile fiber mats as chelating substrates: a case study on copper (II) ions / *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 11912. DOI: 10.1021/ie200504c.
20. Renu Agarwal M., Singh K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review / *J. Water Reuse Desalin.* 2017. Vol. 7. N 4. P. 387 – 419. DOI: 10.2166/wrd.2016.104.
- view) / *Met. Ob'ekty Khim. Anal.* 2006. Vol. 1. N 1. P. 4 – 26 [in Russian].
4. Petrova Yu. S., Neudachina L. K., Pestov A. V., Yaremenko D. A. Sorption-atomic-absorption determination of copper in natural and drinking waters with preconcentration by the sorbent based on N-2-sulfoethyl chitosan / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part I. P. 11 – 16 [in Russian].
5. Tsizin G. I., Statkus M. A., Zolotov Yu. A. Adsorption and extraction preconcentration of trace components in flow analytical systems (Review) / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 11. P. 1289 – 1306. DOI: 10.1134/S1061934815110167.
6. Plotka-Wasyłka J., Szczepanska N., de la Guardia M., Namiesnik J. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media / *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 77. P. 23 – 43. DOI: 10.1016/j.trac.2015.10.010.
7. Makhova T. M., Doronin S. Yu. Electrospun nanofibers as sorbents for the concentration of organic toxicants from aqueous media / *Butlerov Commun.* 2018. Vol. 53. N 3. P. 55 – 66. ROI: jbc-02/18-53-3-49.
8. Su Z. Q., Ding J. W., Wei G. Electrospinning: a facile technique for fabricating polymeric nanofibers doped with carbon nanotubes and metallic nanoparticles for sensor applications / *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. N 94. P. 52598 – 52610. DOI: 10.1039/C4ra07848a.
9. Wang X., Hsiao B. S. Electrospun nanofiber membranes / *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2016. Vol. 12. P. 62 – 81. DOI: 10.1016/j.coche.2016.03.001.
10. Apyari V. V., Dmitrienko S. G., Zolotov Yu. A. Analytical possibilities of digital colorimetry. Determination of nitrite using polyurethane foam / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2*. 2011. Vol. 52. N 1. P. 36 – 42 [in Russian].
11. Mostalygina L. V., Kostin A. V., Elizarova S. N. Study of the mechanism of sorption of copper ions on dietary fiber, isolated from oilseeds of trans-Urals, and bentonite clay / *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2015. N 1. P. 167 – 174 [in Russian].
12. Shilina A. S., Milinchuk V. K. Sorption purification of natural and industrial waters from heavy metal cations and radionuclides by a new type of high-temperature aluminosilicate adsorbent / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2010. Vol. 10. N 2. P. 237 – 245 [in Russian].
13. Bode-Aluko C. A., Pereao O., Ndayambaje G., Petrik L. Adsorption of Toxic Metals on Modified Polyacrylonitrile Nanofibres: A Review / *Water Air Soil Pollut.* 2017. Vol. 228. N 1. P. 35 – 46. DOI: 10.1007/s11270-016-3222-3.
14. Li Y., Wang L., Yin X., et al. Colorimetric strips for visual lead ion recognition utilizing polydiacetylene embedded nanofibers / *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. N 43. P. 18304 – 18312. DOI: 10.1039/c4ta04547e.
15. Raj S., Shankaran D. R. Curcumin based biocompatible nanofibers for lead ion detection / *Sens. Actuators, B*. 2016. Vol. 226. P. 318 – 325. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.006.
16. Zhou Y., Li Y. S., Meng X. Y., et al. Development of an immunochromatographic strip and its application in the simultaneous determination of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) / *Sens. Actuators, B*. 2013. Vol. 183. P. 303 – 309. DOI: 10.1016/j.snb.2013.04.028.
17. Danchuk A. I., Doronin S. Yu., Mahova T. M., et al. Nanofiber based on polyacrylonitrile — as a sorbent for lead and copper ions / *Butlerov Commun.* 2016. Vol. 48. N 11. P. 123 – 131. ROI: jbc-02/16-48-11-123.
18. Danchuk A. I., Grunova Yu. V., Doronin S. Yu., Lysnikova A. V. Modified polyacrylonitrile nanofiber material as a sorbent for some of heavy metal ions extraction / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2018. Vol. 18. N 3. P. 404 – 414 [in Russian].
19. Kampalanonwat P., Supaphol P. Preparation of hydrolyzed electrospun polyacrylonitrile fiber mats as chelating substrates: a case study on copper (II) ions / *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 11912. DOI: 10.1021/ie200504c.
20. Renu Agarwal M., Singh K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review / *J. Water Reuse Desalin.* 2017. Vol. 7. N 4. P. 387 – 419. DOI: 10.2166/wrd.2016.104.

REFERENCES

1. Budnikov G. K. Heavy metals in environmental monitoring of water systems / *Soros. Obraz. Zh.* 1998. Vol. 4. N 5. P. 23 – 29 [in Russian].
2. Aceto M., Abollino O., Bruzzoniti M. C., et al. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review / *Food Addit. Contam.* 2002. Vol. 19. N 2. P. 126 – 133. DOI: 10.1080/02652030110071133.
3. Linnik R. P., Linnik P. N., Zaporozhets O. A. Research Methods for Coexisting Metal Forms in Natural Waters (Re-