

УДК 543.[33+054+421]

## КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2020 г. С. Ю. Доронин<sup>а, \*</sup>, А. И. Данчук<sup>а</sup>, Ю. В. Грунова<sup>а</sup>, М. К. Габидулина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Институт химии  
ул. Астраханская, 18/3, Саратов, 410012 Россия

\*e-mail: [doroninsu@mail.ru](mailto:doroninsu@mail.ru)

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 24.07.2019 г.

Принята к публикации 24.01.2020 г.

Получены новые тест-средства из модифицированных NaOH нановолокон на основе полиакрилонитрила для предварительного хемосорбционного концентрирования некоторых ионов тяжелых металлов (ТМ) и последующего цветометрического определения их суммы. Изучена кинетика сорбции ионов ТМ, получены соответствующие изотермы сорбции. Значения сорбционных емкостей нановолоконных сорбентов для  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  составили соответственно 52, 87, 126, 153 и 162 мг/г. Рассчитаны коэффициенты распределения и концентрирования ионов ТМ. Оценены гидрофильно-гидрофобные свойства нановолокон по рассчитанным величинам краевых углов смачивания и водонепроницаемости. Приведены примеры количественной оценки суммарного содержания ультрамалых содержаний ионов ТМ в модельных растворах и реальных объектах (природные и питьевые воды) посредством математической обработки цифровых изображений окрашенных зон тест-средств. Показано, что разработанная цветовая шкала позволяет выявить превышение ПДК суммы ионов ТМ в природной воде (>20 мкг/л), что подтверждено результатами определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

**Ключевые слова:** нановолокна, нетканые материалы, тяжелые металлы, сорбция, цветометрия, тест-методы.

**DOI:** 10.31857/S0044450220070051

Тяжелые металлы (ТМ) [1] являются одними из приоритетных загрязнителей окружающей среды, которые вследствие их чрезвычайно низкой биodeградации способны аккумулироваться в организме человека, вызывая различные отклонения в работе жизненно важных органов [1–4]. Крайне низкие значения ПДК для ТМ, как правило, требуют предварительного их концентрирования, например, на различных сорбентах.

Современной альтернативой традиционным твердофазным сорбентам ТМ (глины, пены, смолы и т.д.) [2–4] являются нетканые материалы (НМ, нановолокна), которые получают преимущественно из растворов индивидуальных полимеров или их смесей [5–7]. Нетканые материалы обладают рядом уникальных свойств. Это – контролируемый размер волокон и пор, высокие удельные площади поверхностей ( $S_{уд.} \sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), водонепроницаемость и др. [8–10].

Наиболее простым и универсальным способом получения НМ является электроформование [5–7] – формирование нановолокон под действи-

ем электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава. Известны два наиболее часто применяемых способа электроформования: капиллярное и бескапиллярное (со струны из гальванической ванны) (табл. 1).

Метод электроформования отличается аппаратной простотой, высокой энергетической эффективностью производства нановолокон, универсальностью и гибкостью управления параметрами процесса [6], что позволяет получать нановолокна с заданными свойствами, при этом осуществляется контроль плотности, толщины и пористости получаемого материала.

При определении эффективности и селективности сорбции нановолокнами, а также возможности их многократного использования, важную роль играют функциональные группы на поверхности НМ. Для сорбции тяжелых металлов преимущественно применяют нановолоконные материалы, полученные из природных (хитозан [11–13]) или синтетических (полиакриловая кис-

**Таблица 1.** Сравнительная характеристика капиллярного электроформования нановолокон и формирования со струны из гальванической ванны

Характеристика	Капиллярный способ	Бескапиллярный способ
Конструкция	Полимер продавливают через капилляр с заданной скоростью	Гальваническую ванну заполняют формовочным раствором полимера, равномерно осаждаемом на коллекторе
Гидростатическое давление	Постоянное	–
Напряжение, кВ	5–20	30–120
Стандартное отклонение	Не изменяется с увеличением диаметра волокна	± 30%
Преимущества	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Простая конструкция установки, возможность самостоятельного сбора.</li> <li>2. Осуществление многокомпонентного электроформования нановолокна.</li> <li>3. Применение различных полимеров в широком концентрационном диапазоне.</li> <li>4. Контроль электроформования и получение материалов с минимальным количеством дефектов</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Получение нановолокон в промышленных масштабах.</li> <li>2. Равномерное распределение нановолокон на подложке.</li> <li>3. Встроенный осушитель позволяет контролировать влажность воздуха при формировании</li> </ol>
Недостатки	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Неравномерное распределение нановолокон на подложке.</li> <li>2. Получение НМ небольших размеров.</li> <li>3. Отсутствует контроль влажности воздуха</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ограниченный набор полимеров.</li> <li>2. Невозможность многокомпонентного электроформования.</li> <li>3. Вероятность образования большего количества дефектов</li> </ol>

лота [14]) полимеров, содержащие в своей структуре активные функциональные (карбоксильные и (или) аминогруппы) группы. Это позволяет использовать их для сорбции экотоксикантов, минуя стадию модификации. Однако для некоторых полимеров, содержащих в своей структуре функциональные группы, электроформование в индивидуальном виде осложняется большим числом внутри- и межмолекулярных водородных связей, а также низкой растворимостью в большинстве органических растворителей, поэтому их смешивают с другими полимерами, способными к электроформованию. Так, исследователи обнаружили, что поли(этиленоксид) и поливиниловый спирт могут служить добавками для улучшения прядильных свойств хитозана [11–14], что позволило достичь высоких степеней извлечения ионов тяжелых металлов.

Описано также применение полимеров, в структуре которых нет функциональных групп, способных к ионному обмену или образованию комплексов с ионами металлов. В связи с этим возникает необходимость ковалентной модификации таких нановолокон, т.е. введения функциональных комплексообразующих групп: карбоксилатных, амидоксимных, тиольных, сульф-, аминогрупп или специальных лигандов [15]. Среди большого разнообразия полимеров модифи-

цированный полиакрилонитрил (ПАН) нашел широкое применение в качестве сорбента ионов ТМ. Его химическая модификация позволяет легко вводить в структуру нановолокна такие хелатообразующие лиганды, как карбоксильные, имино-, amino- и другие группы [15].

Хелатообразующие аминогруппы (в ряде источников амидоксимные группы) полиакрилонитрила получены с применением гидроксил-амин [16–18] и диэтилентриамин [19, 20]. Их введение позволило получить высокие значения степеней извлечения, которые для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  соответственно составили 90.5, 99.9, 100 и 97.0% [19].

В работе [20] нановолокна фосфорилированного ПАН получили путем длительной, многостадийной и достаточно трудоемкой модификации. В качестве модифицирующих агентов применяли  $\text{N}_2\text{H}_4$ , параформальдегид и  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

Авторами работ [21, 22] получены нановолокна ПАН–ОН, которые содержат в своей структуре функциональные группы –ОН, –С=N–, связывающие ионы ТМ в комплекс. Модификацию исходного НМ на основе ПАН осуществляли реакцией щелочного гидролиза. Сорбционные свойства полученного НМ изучали на примере ионов меди, сорбционная емкость составила ~28 мг/г [21] и ~31 мг/г [22].

Таким образом, применение нановолокон на основе модифицированного ПАН в качестве сорбентов ТМ является актуальным и перспективным направлением исследований.

Цель настоящей работы – создание высокоэффективных твердофазных нановолоконных сорбентов для предварительного концентрирования и тест-определения некоторых ионов ТМ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сорбционно-цветометрического определения исследуемых металлов готовили их исходные  $1 \times 10^{-3}$  М растворы из навесок соответствующих солей ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) х. ч. растворением в бидистиллированной воде. Исходный раствор Fe(III) доводили до pH 3 добавлением 0.1 М HCl.

В качестве сорбента ионов ТМ применяли нетканый материал на основе ПАН, полученный методом бескапиллярного электроформования на установке Nanospider NS Lab 200 (Elmarg, Чехия). Полученные НМ модифицировали щелочным гидролизом (далее ПАН\*). Методики приготовления формовочного раствора, условия электроформования и модификации нановолокон подробно рассмотрены в работах [3, 4].

Водонепроницаемость исходных образцов нетканых материалов ПАН оценивали по ГОСТам [23–25] на установке Water Proof-3241 (Messan-Lab, Италия) (скорость увеличения давления воды составила  $6.0 \pm 0.3$  кПа/мин). Для этого из точечной пробы НМ вырезали не менее пяти образцов квадратной формы размером  $160 \times 160$  мм таким образом, чтобы их поверхность не содержала складки, посторонние включения или механические повреждения. Кондиционирование и испытание полученных таким способом образцов проводили в течение 24 ч при  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $50 \pm 10\%$ .

Для определения краевого угла смачивания поверхности ( $\theta^\circ$ ) применяли метод лежащей капли на оптическом тензиометре Theta Meter Lite (программное обеспечение OneAttension, Biolin Scientific, США).

Электронные спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Shimadzu, Япония).

Для сорбционно-цветометрического определения ТМ их предварительно концентрировали материалом ПАН\*, после чего поверхность сорбента обрабатывали  $1 \times 10^{-3}$  М водным раствором 4-(2-пиридилазо)резорцинола (ПАР), образующего устойчивые комплексы с ионами металлов, окрашенные в контрастный цвет (красный для всех металлов) по сравнению с подложкой (желтая окраска). Содержание ионов металлов в водах

оценивали предварительной математической обработкой цифровых изображений окрашенных зон тест-средств, полученных в специализированном снабженном лампами дневного света боксе, внутренняя поверхность которого обработана черной матовой краской. Для получения снимков применяли зеркальный фотоаппарат Nikon D 5100 (параметры фотоаппарата: ISO – 160, выдержка – 1/250, приближение – 18 мм, F – 3.5. Объектив AF-S Nikkor 18–55 мм. Качество изображений – RAW). Цветометрические параметры определяли путем математической обработки цифровых изображений с использованием графического редактора Adobe Photoshop CS6. Для этого часть изображения предварительно усредняли до одного пикселя с помощью фильтра Blur (Average), и определяли значения координат цветовых параметров *R, G, B, C, M, Y, K*.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Сорбционные свойства нановолокон.** Для улучшения сорбционных свойств нетканых материалов, полученных методом электроформования, осуществляли направленную химическую модификацию нитрильных групп ПАН двумя способами. Как показано ранее [4], наилучшие сорбционные характеристики (*Q*, мг/г; *R*, %) по отношению к ионам тяжелых металлов достигнуты для нановолокна, модифицированного раствором NaOH, который в дальнейшем выбрали в качестве реагента-модификатора. Для оценки сорбционных свойств нановолокон, предварительно модифицированных 1.25 М раствором NaOH (ПАН\*), изучали сорбцию ионов ТМ:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  [4] в статическом режиме. Значения степеней извлечения (*R*, %), сорбционных емкостей (*Q*), коэффициентов концентрирования (*K*) и коэффициентов распределения (*D*) рассчитывали соответственно по формулам (1)–(4):

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%; \quad (1)$$

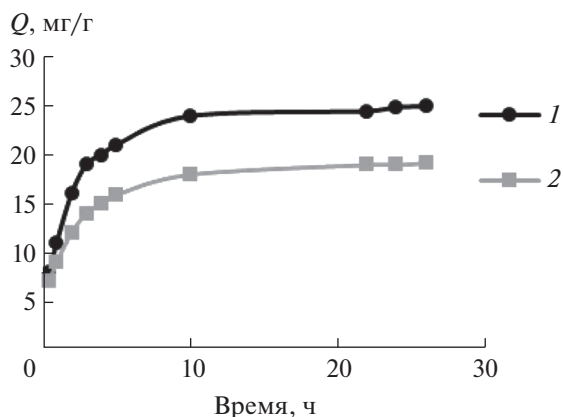
$$Q = \frac{(c_0 - c)V}{m_2}, \text{ мг/г}; \quad (2)$$

$$K = \frac{m_1}{m_2} R; \quad (3)$$

$$D = \frac{R}{100 - R} \times \frac{V}{m_2}, \quad (4)$$

где  $c_0$  и  $c$  – концентрации определяемого катиона металла до и после сорбции соответственно, мг/л;  $m_1$  – масса анализируемого раствора, г, равная его объему ( $\rho_{\text{р-ра}} \sim 1$ );  $m_2$  – масса навески сорбента, г;  $V$  – объем анализируемого раствора, мл.

Кинетика сорбции ионов ТМ ПАН\*-нановолокном изучена на примере ионов Cu(II) и Pb(II)

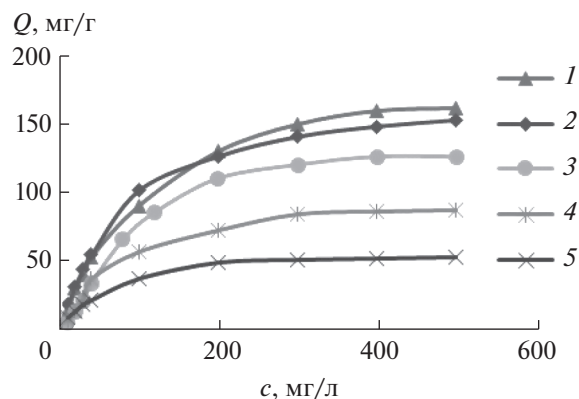


**Рис. 1.** Кинетика сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (1) и  $\text{Pb}^{2+}$  (2) на ПАН\*-нановолокне.  $c(\text{Me}^{n+}) = 35$  мг/мл,  $V = 25$  мл,  $m_{\text{НМ}} = 0.030$  г.

(рис. 1). В результате установлено оптимальное время сорбции ионов металлов – равновесие в исследуемых системах наступало после сорбции в течение 5 ч (рис. 1).

Изотермы сорбции ионов изучаемых металлов (рис. 2) получали с учетом кинетики сорбции, pH и при оптимальном соотношении массы исходного раствора к массе сорбента, которое составило  $540 \pm 20$  [4]. Так, ранее нами установлено [4], что изменение параметров сорбции в диапазоне pH от 4.0 до 6.0 незначительны, что позволяет в дальнейшем не применять буферные растворы и дополнительно не контролировать pH. Механизм сорбции ионов металлов ПАН\*-нановолокном имеет химическую природу (хемосорбция) и заключается в образовании комплексов между его азотсодержащими функциональными группами (конъюгированными пиридиновыми фрагментами) и ионами ТМ [4].

Изотермы сорбции (рис. 2) имеют классический вид изотерм Ленгмюра, что указывает на ее мономолекулярный характер. При этом значения сорбционных емкостей ПАН\*-нановолокна увеличиваются в ряду  $\text{Pb}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$  (0.7, 0.9, 1.5, 1.9, 2.9 ммоль/г соответственно), что коррелирует с уменьшением радиусов (нм) ионов металлов  $0.119 > 0.083 > 0.074 > 0.073 > 0.064$ , т.е.



**Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов ПАН\*-нановолокном. pH 6,  $c(\text{Me}^{n+})$  10–500 мг/л,  $t = 20$  ч. 1 –  $\text{Fe}^{3+}$ , 2 –  $\text{Pb}^{2+}$ , 3 –  $\text{Cu}^{2+}$ , 4 –  $\text{Co}^{2+}$ , 5 –  $\text{Mn}^{2+}$ .

металлы с меньшим ионным радиусом сорбируются ПАН\*-нановолокном лучше.

В оптимальных условиях сорбции оценено влияние концентрации ионов металлов на степень их извлечения  $R$ , коэффициенты концентрирования  $K$  и распределения  $\lg D$  (табл. 2). Установлено, что степени извлечения ионов металлов достигают более 90% практически для всех металлов в диапазоне их концентраций 0.1–10 мг/л, за исключением марганца, для которого константа устойчивости комплекса с хелатными группами волокон меньше по сравнению с другими исследуемыми металлами.

Для реализации возможности применения нановолокон в качестве твердофазных сорбентов для извлечения ионов металлов как в статическом, так и динамическом режимах с хорошей проницаемостью для водных растворов солей изучаемых металлов в настоящей работе для полученных ПАН- и ПАН\*-нановолокон дополнительно исследовали параметры водонепроницаемости, их гидрофильно-гидрофобные свойства. Водонепроницаемость исходного ПАН-нановолокна толщиной (0.07–0.18) мм варьировала от 104 до 150 мм водного столба. Согласно данным [26], гидрофобные материалы практически не пропускают воду при значениях, превышающих

**Таблица 2.** Влияние концентрации ионов металлов на значения  $R$ ,  $\lg D$  и  $K$  для ПАН\*-нановолокна

$c$ , мг/л	$\text{Pb}^{2+}$			$\text{Cu}^{2+}$			$\text{Mn}^{2+}$			$\text{Co}^{2+}$			$\text{Fe}^{3+}$		
	$R$ , %	$\lg D$	$K \times 10^{-4}$	$R$ , %	$\lg D$	$K \times 10^{-4}$	$R$ , %	$\lg D$	$K \times 10^{-4}$	$R$ , %	$\lg D$	$K \times 10^{-4}$	$R$ , %	$\lg D$	$K \times 10^{-4}$
0.1	95	4.2	7.9	95	4.2	7.9	91	2.3	7.6	92	4.0	7.7	97	4.4	8.1
1	94	4.1	7.8	93	4.0	7.8	89	2.4	7.4	91	3.9	7.6	95	4.2	7.9
5	93	4.0	7.8	91	3.9	7.6	88	2.7	7.3	90	3.9	7.5	94	4.1	7.8
10	91	3.9	7.6	90	3.9	7.5	80	3.1	6.7	89	3.8	7.4	93	4.0	7.8

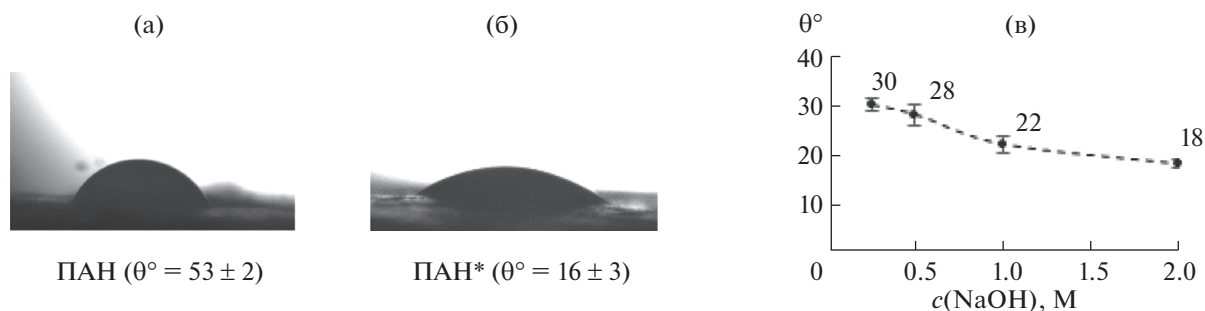


Рис. 3. Фотографии капель воды на материалах ПАН (а), ПАН\* (б). (в): Зависимость краевого угла смачивания ПАН\*-нановолокна от концентрации NaOH.

1000 мм водного столба, следовательно, исследуемый материал обладает относительной гидрофильностью, что также подтверждается сравнительной оценкой величин краевых углов смачивания ( $\theta^\circ$ ) нетканых материалов ПАН и ПАН\* (рис. 3). Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации модифицирующего агента NaOH в диапазоне 0.25–2 М величина краевого угла уменьшается от 30 до 18° (рис. 3в), что связано с ростом гидрофильности исследуемых образцов нановолокон. Таким образом, установленная гидрофильность ПАН\*-нановолокна позволяет применять его в динамическом режиме сорбции ионов ТМ, при этом сокращается время достижения их максимальной сорбции.

**Сорбционно-цветометрическое определение ионов металлов.** Цветометрическому определению ионов ТМ предшествует их сорбционное концентрирование ПАН\*-нановолокном. Установлено, что при статической сорбции, постоянных массах сорбентов (0.030 г) и концентрациях металлов варьирование анализируемого объема водного объекта в диапазоне 25–250 мл позволяет достигать ~100%-ной степени извлечения наногаммовых количеств ТМ (при условии, что общее содержание металла в растворе не превышает величины предельной сорбционной емкости НМ).

Концентрацию ионов металлов выбирали, исходя из минимального значения ПДК [27, 28] исследуемых металлов в водах, которая соответствует величине ПДК<sub>рыб-хоз</sub>, мкг/л:  $c_{Cu(II)} - 1$ ;  $c_{Pb(II)} - 6$ ,  $c_{Co(II), Mn(II)} - 10$ . Так, с увеличением объема проб изучаемых ионов ТМ изменяется цвет ПАН\*-нановолокон (после сорбции и обработки зон аммиачным раствором ПАР) от желтого до красно-коричневого, что позволяет снизить уровень определяемых концентраций исследуемых ТМ от единиц до сотых долей ПДК меди (от 1 до 0.01 мкг/л). Таким образом, объем анализируемой воды 250 мл выбрали в качестве оптимального для построения градуировочных зависимостей, а также для определения ионов ТМ в реальных объектах.

Предварительно оценили влияние природы ионов ТМ на характер градуировочной прямой для их цветометрического определения. Так, рассчитанные по уравнению (5) отклики  $\Delta I_{R/G}$ :

$$\Delta I_{R/G} = I_{R/G, Me(n+)} - I_{R/G, хол}, \quad (5)$$

где  $I_{R/G, Me(n)}$  – отношение параметров цветности  $R$  и  $G$  для пробы, содержащей ион металла;  $I_{R/G, хол}$  – соответствующая интенсивность для холостой пробы, для суммы ионов ТМ, сорбированных ПАН\*-нановолокном при различных соотношениях их концентраций ( $Cu : Pb : Co : Mn = 0.5 : 1 : 2 : 4$  и  $4 : 2 : 1 : 0.5$ ) составили  $0.51 \pm 0.2$  и  $0.58 \pm 0.2$  соответственно.

Кроме того, величины  $\Delta I_{R/G}$  при концентрациях ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  на уровне ПДК описываются уравнением прямой с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.9937$  (рис. 4а). Это указывает на отсутствие зависимости аналитического сигнала от природы изучаемых металлов (применение неселективного реагента), что позволяет применять градуировочную зависимость для одного из ионов металлов (рис. 4б) для оценки их суммарного содержания в водах в диапазоне концентраций 2.5–20 мкг/л.

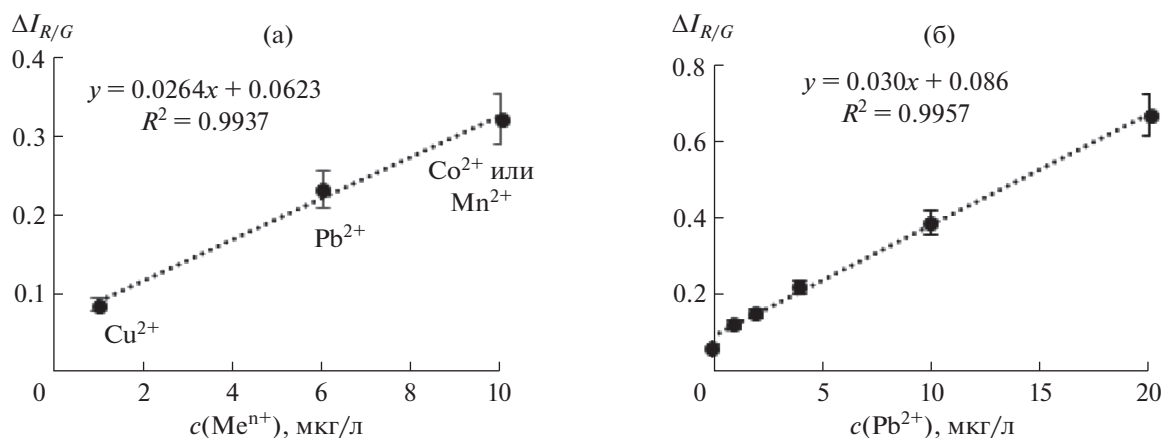
Для количественной оценки содержания ионов металлов в водах после их предварительного концентрирования строили лепестковые диаграммы (ЛД) в координатах цветности  $R, G, B, C, M, Y, K$  и рассчитывали значения периметров  $P$  и площадей  $S$  ЛД соответственно по формулам (6) и (7):

$$P = \sum \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos(ab)}; \quad (6)$$

$$S = \sum \left( \frac{1}{2} ab \sin(ab) \right), \quad (7)$$

где  $a, b$  – радиусы лепестковой диаграммы;  $\cos(ab)$  и  $\sin(ab)$  – косинус и синус угла между радиусами лепестковой диаграммы.

Количественную оценку содержания ионов металлов осуществляли по линейным зависимостям геометрических параметров ЛД ( $P, S$ ) от концентрации аналитов. Сравнительный анализ



**Рис. 4.** (а): Зависимость  $\Delta I_{R/G}$  от концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (точки на прямой – значения ПДК металлов). (б): Градуировочная зависимость  $\Delta I_{R/G}$  от концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $m(\text{ПАН}^*) = 0.030$  г,  $V = 250$  мл,  $R$  98–99%.

полученных линейных зависимостей (градуировочных прямых) показал низкие значения коэффициентов корреляции  $R^2$  при расчете  $P$ , в связи с чем в настоящей работе получали градуировочную зависимость  $S$  от  $c(\text{ТМ})$  (рис. 5).

Сравнение цифровых сигналов  $\Delta I_{R/G}$  и  $S$  лепестковых диаграмм, используемых при построении градуировочных графиков для определения ионов ТМ в водах, показало возможность их применения в анализе для определения ультрамалых концентраций ТМ в природных и питьевых водах.

Кроме того, для сорбционно-цветометрического определения суммы ионов металлов предварительно изучали их групповое извлечение из модельных растворов, создавая эквимольные 2- и 4-компонентные смеси. Присутствие всех четырех конкурирующих ионов в растворе не привело к значительному изменению соотношений

их коэффициентов распределения. Это свидетельствует о невозможности количественного разделения [29] исследуемых металлов в выбранных условиях. Таким образом, с учетом коэффициентов селективности и влияния рН на сорбцию ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  оценили уровень их суммарного содержания как в модельных растворах, так и в реальных объектах.

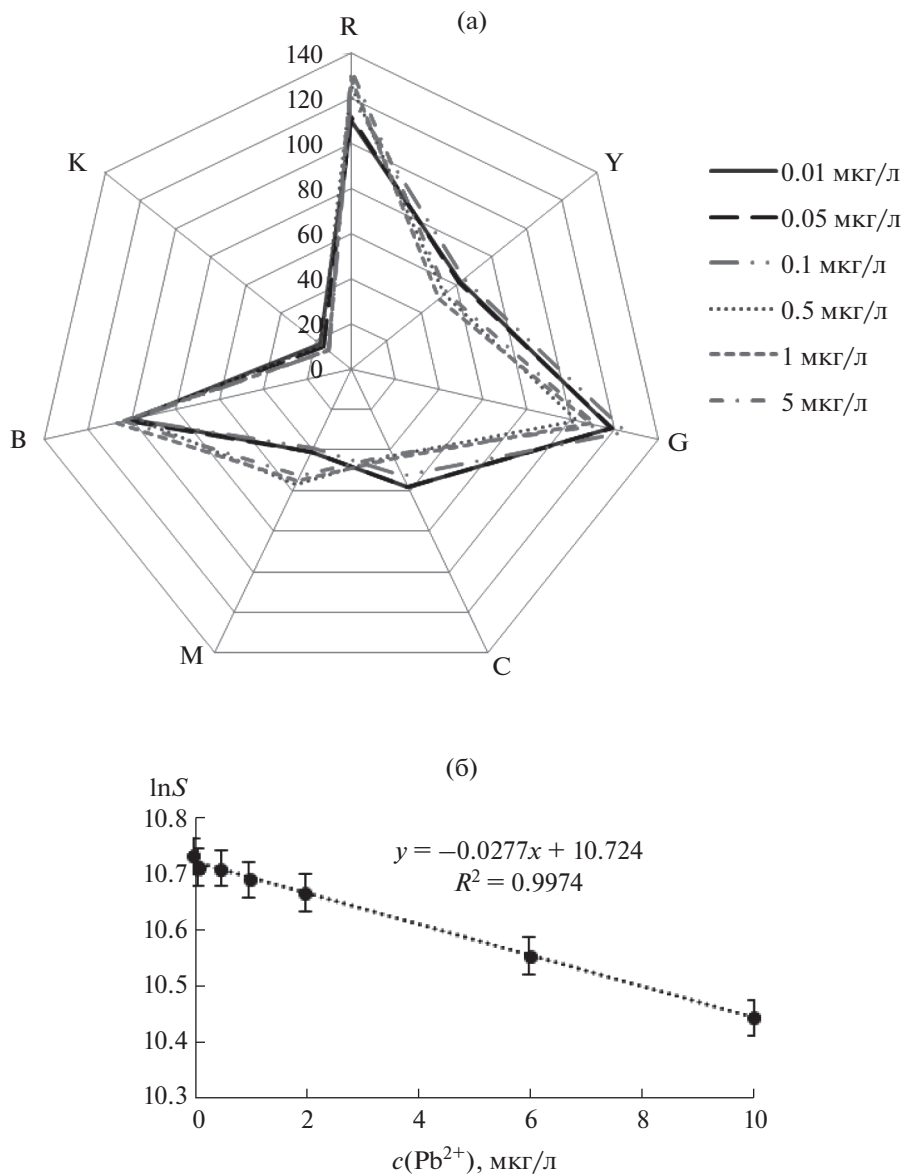
Правильность разработанных цветометрических методик контролировали методом введено–найдено (табл. 3), поскольку значения ПДК<sub>рыб-хоз</sub> составляют для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  0.001, 0.006, 0.01, 0.01 и 0.1 мг/л соответственно, что на порядок, а для ионов меди на 3 порядка меньше аналогичных значений ПДК<sub>культ-быт</sub> для указанных выше металлов [27, 28, 30].

По данным табл. 3, применение цветометрической методики определения суммарного содержания металлов с регистрацией в качестве аналитического сигнала площадей лепестковых диаграмм позволило улучшить повторяемость результатов в 2–4 раза, о чем свидетельствуют соответствующие значения  $s_r$ .

Разработанные методики сорбционно-цветометрического, а также визуального тест-определения суммы ионов ТМ на модифицированных ПАН\*-нанофибровках реализованы при анализе реальных объектов – природных и питьевых вод Саратова и Саратовской области. Показатель суммарного содержания ионов металлов по цветовой шкале для Андреевского родника превышал значение 20 мкг/л, что подтверждено результатами их определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии и определения суммы ионов металлов сорбционно-цветометрическим методом, основанным на расчете площадей лепестковых диаграмм. Относительная погреш-

**Таблица 3.** Контроль правильности сорбционно-цветометрического определения суммарного содержания ионов тяжелых металлов методом введено–найдено ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Параметр	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	$c_{\min}$ , мкг/л	$s_r$
$I_{\Delta R/G}$	5.00	$4.9 \pm 0.6$	2.5	0.05
	10.0	$10 \pm 1$		0.04
	20.0	$20 \pm 2$		0.04
$S$	5.00	$4.6 \pm 0.2$	1.2	0.02
	10.0	$9.0 \pm 0.2$		0.01
	20.0	$19 \pm 0.5$		0.01



**Рис. 5.** (а): Лепестковые диаграммы для различных  $c(\text{Pb}^{2+})$ . (б): Градуировочная зависимость натурального логарифма площади лепестковой диаграммы ( $\ln S$ ) от концентрации ионов свинца (мкг/л).

ность сорбционно-цветометрического определения ионов ТМ не превышала 10%.

\* \* \*

Таким образом, методом бескапиллярного электроформования растворов полиакрилонитрила и последующей модификацией его нановолокон NaOH получены новые эффективные сорбенты ионов тяжелых металлов – приоритетных загрязнителей вод –  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Предложены оригинальные методики сорбционного концентрирования суммы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,

$\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  нановолокнами модифицированного полиакрилонитрила из водных сред (степень извлечения достигает 100%). Предложены тест-средства (нановолокна) для определения ТМ на уровне десятых и сотых долей ПДК методами колориметрии с применением цифровых технологий, которые в последнее время активно применяются для определения аналитов различной природы. Аналитическим сигналом в методиках, основанных на цифровых технологиях, являются цифровые изображения, полученные с помощью различных устройств (видео-, фотокамер, план-

шетных сканеров и т.д.) [31–35], что подтверждает актуальность настоящей работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соровский обзорно-аналитический журн. 1998. № 5. С. 23.
2. Zolotov Yu.A., Bodhya V.A., Zagruzina A.N. Application of extraction methods for the determine of small amounts of metals // Crit. Rev. Anal. Chem. 1982. V. 14. № 2. P. 93.
3. Данчук А.И., Доронин С.Ю., Махова Т.М., Махов С.В., Сальковский Ю.Е., Горбачев И.А. Нановолокно на основе полиакрилонитрила – как сорбент для ионов свинца(II) и меди(II) // Бултеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 11. С. 123.
4. 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.
5. Махова Т.М., Доронин С.Ю. Нановолокна как сорбенты для концентрирования органических токсикантов из водных сред // Бултеровские сообщения. 2018. Т. 53. № 3. С. 55.
6. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие / Под ред. Авдеева В.В. М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2010. 83 с.
7. Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // Compos. Sci. Technol. 2003. V. 63. № 15. P. 2223.
8. Wang X., Li Y., Ding B. Electrospun nanofibers for energy and environmental applications // Nanostruct. Sci. Technol. 2014. V. 11. P. 267.
9. Huang Y., Miao Y.E., Liu T. Electrospun fibrous membranes for efficient heavy metal removal // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 19. P. 1.
10. Nasreen S.A., Sundarrajan S., Nizar S.A., Balamurugan R., Ramakrishna S. Advancement in electrospun nanofibrous membranes modification and their application in water treatment // Membranes (Basel). 2013. V. 3. № 4. P. 266.
11. Salehi E., Daraei P., Arabi Shamsabadi A. A review on chitosan-based adsorptive membranes // Carbohydr. Polym. 2016. V. 152. P. 419.
12. Aliabadi M., Irani M., Ismaeili J., Piri H., Parnian M.J. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution // Chem. Eng. J. 2013. V. 220. P. 237.
13. Esmaeili A., Beni A.A. A novel fixed-bed reactor design incorporating an electrospun PVA/chitosan nanofiber membrane // J. Hazard. Mater. 2014. V. 280. P. 788.
14. Huang Y., Miao Y.E., Liu T. Electrospun fibrous membranes for efficient heavy metal removal // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 19. P. 1.
15. Bode-Aluko C.A., Perea O., Ndayambaje G., Petrik L. Adsorption of toxic metals on modified polyacrylonitrile nanofibers: A review // Water. Air. Soil Pollut. 2017. V. 228. № 1. P. 35.
16. Saeed K., Haider S.S., Oh T.-J., Park S.-Y. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption // J. Memb. Sci. 2008. V. 322. № 2. P. 400.
17. Avila M., Burks T., Akhtar F., Göthelid M., Uheida A. Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions // Chem. Eng. J. 2014. V. 245. P. 201.
18. Huang F., Xu Y., Liao S., Yang D., Hsieh Y.-Lo, Wei I Q. Preparation of amidoxime polyacrylonitrile chelating nanofibers and their application for adsorption of metal ions // Materials (Basel). 2013. V. 6. № 3. P. 969.
19. Kampalananwat P., Supaphol P. Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 12. P. 3619.
20. Zhao R., Li X., Sun B., Shen M., Tan X., Ding Yi, Jiang Z., Wang Ce. Preparation of phosphorylated polyacrylonitrile-based nanofiber mat and its application for heavy metal ion removal // Chem. Eng. J. 2015. V. 268. P. 290.
21. Deng S., Bai R., Chen J.P. Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers // J. Coll. Interface Sci. 2003. V. 260. P. 265.
22. Kampalananwat 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. V. 50. P. 11912.
23. ГОСТ 3816-81 (ИСО 811-81). Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств (с Изменениями № 1–4). Дата введения 1982-07-01. М.: Издательство стандартов, 1997. 14 с.
24. ГОСТ 3826-82. Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3). Дата введения 1984-01-0. М.: Издательство стандартов, 2003. 14 с.
25. ГОСТ Р 51553-99. Материалы текстильные. Метод определения водоупорности. Испытание гидростатическим давлением. Дата введения 2001-01-01. М.: Издательство стандартов, 2000. 7 с.
26. Гурфанова Л.П. Способы и методы улучшения промышленно-потребительских свойств швейных изделий. Уфа: Уфимская государственная академия экономики и сервиса, 2011. 80 с.
27. СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. 2.1.5. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Дата введения 2001-01-01.
28. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Постановление от 30 апреля 2003 г. № 78 (с изменениями на 13 июля 2017 г.).
29. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии. М.: Мир, 1985. С. 264.



30. Гагарина О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы. Ижевск: Удмуртский университет, 2012. С. 199.
31. Аяри В.В., Горбунова М.В., Исаченко А.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в количественном химическом анализе // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 11. С. 963.
32. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Рудакова Л.В. Определение бисфенола А, триклозана и нонилфенола в материалах и экстрактах методом ТСХ, совмещенным с цифровой цветометрией // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 686.
33. Terra I.A.A., Mercante L.A. Fluorescent and colorimetric electrospun nanofibers for heavy-metal sensing // Biosensors. 2017. V. 7. № 61. P. 1.
34. Rattanarat P., Dungchai W., Cate D., Volckens J., Chailapakul O., Henry C.S. Multilayer paper-based device for colorimetric and electrochemical quantification of metals // Anal. Chem. 2014. V. 86. № 7. P. 3555.
35. Raj S., Shankaran D.R. Curcumin based biocompatible nanofibers for lead ion detection // Sens. Actuators B. Chem. 2016. V. 226. P. 318.