

УДК 544.726.2:549.28

DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4446

Шифр специальности ВАК: 1.4.2

Новый меняющий цвет сорбционный материал для эффективного удаления тяжелых металлов из сточных вод

Э.А. Камбарова^{1,✉}, Н.А. Бектенов², К.Ж. Базарбаева³, А.К. Мажибаев¹,
С.М. Болысбекова⁴, М.А. Гавриленко⁵

¹ Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Казахстан, г. Тараз

² Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Казахстан, г. Алматы

³ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Казахстан, г. Астана

⁴ Международный университет Астаны, Казахстан, г. Астана

⁵ Томский государственный университет, Россия, г. Томск

✉ilmira080884@mail.ru

Аннотация. **Актуальность** исследования обусловлена необходимостью очистки водных ресурсов от катионов Me(II) . Получение действенных и дешевых сорбентов, позволяющих обнаруживать и адсорбировать катионы тяжелых металлов в питьевой или водопроводной воде и параллельно осуществлять систематический мониторинг качества воды в окружающей среде, является одним из приоритетных направлений для очистки вод различного назначения. **Цель:** синтезировать сорбционный материал для эффективного удаления катионов Me(II) из сточных вод, изучить основные параметры нового сорбционного материала. **Объекты:** Шанханайский природный цеолит и его модифицированные полиэтиленполиамином, 1,2-пиридилазонафтолом и эпоксидной смолой (ЭД-20) формы. **Методы:** спектрофотометрия. **Результаты.** Предложен сорбент на основе комбинации поверхностного слоя полиэтиленполиамины, 1,2-пиридилазонафтола и эпоксидной смолы ЭД-20, которая затем успешно иммобилизована на цеолите для адсорбции катионов металлов Me(II) из воды. Синтезированный сорбент позволяет проводить диагностику собственной работоспособности по изменению цвета поверхности после сорбции катионов Me(II) . Изучены основные экспериментальные параметры, такие как текстура сорбента, диапазон pH сорбции, интенсивность цвета, сорбционная емкость, эффект конкурирующих катионов жесткости воды и возможность десорбции накопленных катионов раствором кислоты. pH образца воды играет ключевую роль. На основе максимальных величин интенсивности сигнала и полноты очистки воды предложено эффективный диапазон pH 6–7. Конкурирующие катионы щелочных и щелочноземельных металлов (соли жесткости воды) не препятствуют адсорбции катионов Me(II) . Максимальная сорбционная емкость составила 220 мг/г, что сопоставимо с другими распространенными сорбентами. Также сорбент продемонстрировал возможность повторного использования после 10–12 циклов десорбции и регенерации цветообразующего компонента 1,2-пиридилазонафтола. Десорбцию проводили с помощью 0,20 М HCl, затем сорбент был готов к использованию после промывки водой без существенной потери своих характеристик. Восстановление способности изменения цвета достигнуто обработкой сорбента в 10^{-3} М водным раствором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в течение 10 минут.

Ключевые слова: Шанханайский природный цеолит, сорбция, катионы Me(II) , полиэтиленполиамин, эпоксидная смола, 1,2-пиридилазонафтол, тяжелые металлы

Благодарности: Исследование поддержано Министерством образования и науки Российской Федерации, грант 0721-2020-0037.

Для цитирования: Новый меняющий цвет сорбционный материал для эффективного удаления тяжелых металлов из сточных вод / Э.А. Камбарова, Н.А. Бектенов, К.Ж. Базарбаева, А.К. Мажибаев, С.М. Болысбекова, М.А. Гавриленко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 3. – С. 40–49. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4446

UDC 544.726.2:549.28

DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4446

New color changing sorption material for effective removal of heavy metals from wastewater

E.A. Kambarova^{1,✉}, N.A. Bektenov², K.Zh. Bazarbaeva³, A.K. Mazhibayev¹,
S.M. Bolysbekova⁴, M.A. Gavrilenko⁵

¹ Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan

² Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, Kazakhstan

³ Eurasian National University named after L.N. Gumilev, Astana, Kazakhstan

⁴ Astana International University, Astana, Kazakhstan

⁵ Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

✉ilmira080884@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to purify water resources from Me(II) cations. Obtaining effective and cheap sorbents is one of the priority areas for water purification for various purposes. Namely, the sorbents, allowing the detection and adsorbing heavy metal cations in drinking or tap water and, at the same time, systematic monitoring of water quality in the environment. **Aim.** Synthesis of sorption material for effective removal of Me(II) cations from wastewater, study of the main parameters of new sorption material. **Objects.** Shanghai natural zeolite and its forms modified with polyethylene polyamine, 1,2-pyridylazonaphthol and epoxy resin (ED-20). **Methods.** Spectrophotometry. **Results.** A sorbent is proposed based on a combination of a surface layer of polyethylene polyamine, 1,2-pyridylazonaphthol and ED-20 epoxy resin, which is then successfully immobilized on zeolite for adsorption of metal cations Me(II) from water. The synthesized sorbent makes it possible to diagnose its own efficiency by color changing of the surface after sorption of Me(II) cations. Competing cations of alkali and alkaline earth metals (water hardness salts) do not interfere with the adsorption of Me(II) cations. The maximum sorption capacity was 220 mg/g, which is comparable to other common sorbents. The sorbent also demonstrated the possibility of reuse after 10–12 cycles of desorption and regeneration of the color-forming component 1,2-pyridylazonaphthol. Desorption was carried out using 0.20 M HCl, then the sorbent was ready for being used without significant loss of its characteristics after washing with water. Restoration of the ability to color change was achieved by treating the sorbent in a 10⁻³ M aqueous solution of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for 10 minutes.

Keywords: Shanghai natural zeolite, sorption, Me(II) cations, polyethylene polyamine, epoxy resin, 1,2-pyridylazonaphthol, heavy metals

Acknowledgements: The study was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, grant 0721-2020-0037.

For citation: Kambarova E.A., Bektenov N.A., Bazarbaeva K.Zh., Mazhibayev A.K., Bolysbekova S.M., Gavrilenko M.A. New color changing sorption material for effective removal of heavy metals from wastewater. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 3, pp. 40–49. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4446

Введение

В настоящее время распространенными источниками токсичных катионов Me(II) в окружающей среде являются промышленные стоки и, в меньшей степени, контакт водоемов с залежами рудных ископаемых [1, 2]. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) допускает, что максимальное содержание ионов Me(II) в питьевой воде 3,0 мг/л [3] и максимально допустимый предел суммы содержания катионов Me(II) в воде пресных водоемов составляет 2 мг/л по данным Агентства по охране окружающей среды США (Environmental Protection Agency) [4]. В Европе (ЕС) максимально допустимое суммарное содержание катионов Me(II) в по-

верхностных водах регламентируется на уровне 3,0 мг/л, за исключением некоторых наиболее токсичных катионов [5]. Поэтому крайне важно разработать химические сорбенты, позволяющие обнаруживать и адсорбировать катионы тяжелых металлов в питьевой или водопроводной воде и одновременно осуществлять непрерывный мониторинг качества воды в окружающей среде.

Разработано множество методов удаления тяжелых металлов из водной среды, таких как: ионный обмен, химическое осаждение, обратный осмос, выпаривание, мембранное разделение, ионный обмен и адсорбция, электроосаждение, хлорирование, выщелачивание, цианирование и биосорбция

[6–10]. Перспективным направлением является использование природных и техногенных сорбентов на основе оксидов металлов, включая магнетит и оксид титана, для удаления и извлечения ионов ценных металлов из отходов [11–14]. Тем не менее адсорбция с использованием природных сорбентов с большой площадью поверхности и электроотрицательными группами поверхности остается преобладающим способом в адсорбции катионов из сточных вод. В частности, сорбционные материалы с группами органических лигандов привлекают внимание научного сообщества вследствие устойчивости поверхностных хромофорных групп, специфичности связывания и высокой интенсивности цвета комплексов с катионами металлов. Ряд таких сорбентов предложены как материалы нового класса для одновременного обнаружения и удаления Me(II) из водных растворов [15, 16]. Основными преимуществами сорбции на специально подготовленных сорбентах, особенно на модифицированных слоями полимеров, являются высокая селективность и производительность, обратимость и возможность повторного использования адсорбента, низкие эксплуатационные расходы, эффективная кинетика сорбции, отсутствие необходимости в сложных приборах для мониторинга присутствия токсичных катионов металлов [17–21].

Для мониторинга тяжелых металлов в пробах воды разработано множество методов, в том числе атомно-абсорбционная спектроскопия [22, 23], оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой [24], масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [2] и ионная хроматография [25, 26]. Эти методы требуют дорогостоящих инструментов, длительной пробоподготовки и не являются мобильными для анализа *in situ*, особенно для мониторинга окружающей среды в режиме реального времени. В качестве альтернативы предложены полевые аналитические методы, включая электрохимический мониторинг [27, 28], флуоресцентное и колориметрическое обнаружение [29, 30], тест-методы [31]. Эти методы демонстрируют чрезвычайно низкий предел обнаружения, также они могут быть адаптированы для мониторинга окружающей среды в режиме реального времени. Колориметрический подход является привлекательным методом вследствие его простоты, короткого времени обнаружения, низкой стоимости, простоты в использовании, безвредности для окружающей среды [32–34]. Эффект, аналогичный использованию тест-методов, может быть достигнут закреплением хромофорного лиганда на поверхностных полимерных слоях модифицированных природных сорбентов. Имобилизованные на поверхности полимерного слоя хромофорные лиганды на различных твердых носителях успешно

используются для разделения и колориметрического определения катионов металлов [35, 36]. Лиганд в сорбенте выполняет две функции. Первая функция – рецепторная, которая трансформирует химическую информацию в аналитические сигналы путем переноса заряда при связывании с катионами Me(II) . Вторая функция заключается в обеспечении дополнительной селективности по отношению к катионам исследуемых металлов.

Одновременное обнаружение и адсорбция токсичных катионов является перспективным направлением контроля опасного загрязнения водных объектов. Необходимо объединение сорбционных и колориметрических свойств в одном многофункциональном материале для быстрого обнаружения катионов тяжелых металлов и одновременной эффективной адсорбции из сточных вод. Цель исследования состоит в изучении колориметрического эффекта распространенного реагента ПАН после контакта с катионами тяжелых металлов на поверхности природного цеолита, модифицированного эпоксидной смолой ЭД-20.

Экспериментальная часть

Образец природного цеолита получен из местного месторождения (Алматинская область, Казахстан). Для увеличения сорбирующей способности и избирательности сорбции минерал модифицировали смесью полиамиона ПЭПА и эпоксидной смолы ЭД-20, относящейся к эпоксидно-диановым смолам. Перед модификацией цеолит измельчали до размера зерен 0,4 мм. Для модифицирования к 100 г измельченного цеолита добавляли компоненты для олигомеризации эпоксидной смолы массой 40 и 10 г полиэтиленполиамиона до равномерного распределения по объему цеолита. Образовавшуюся смесь в лабораторных огнеупорных тиглях помещали в сушильный шкаф при 120 °C на 12 ч. После сушки изучаемый сорбент извлекали и остужали в течение 10 ч. Затем осушенные и охлажденные сорбенты вымачивали в *N,N*-диметилформамиде в течение суток, затем промывали деионизированной водой до нейтральной среды.

Окончательный вариант сорбента приготовлен путем прямой иммобилизации ПАН из водного раствора на поверхности приготовленного цеолит-ЭД-20. ПАН образует окрашенные комплексы с этими металлами, которые можно измерить фотометрически. Применение ПАН в работе связано с его способностью образовывать стабильные и видимые соединения с катионами Me(II) . При реакции ПАН с металлом образуется хелатный комплекс, который имеет интенсивный цвет. Цветовая интенсивность комплекса пропорциональна концентрации металла, что позволяет определить его содержание в образце. Навеску ПАН массой 40 мг

растворяли 10 мл воды и перемешивали с 50 г порошка цеолит-ЭД-20 в течение 2 ч. Иммунизацию проводили в течение 1 ч, затем растворитель удаляли под вакуумом при 30 °С. На завершающей стадии полученный сорбент промывали теплой водой для проверки стабильности и отсутствия элюирования ПАН. Затем материал сушили при 50 °С в течение 6 ч и использовали в дальнейшей работе.

Адсорбция катионов Me(II)

Адсорбцию катионов Me(II) исследовали в статическом режиме при перемешивании на мультитраторах. Для этого 10 мг полученного сорбента вносили в раствор, содержащий сумму катионов Me(II) , и доводили до необходимых значений pH путем добавления HCl или NaOH (0,05 М) из 20 мл раствора. После перемешивания в течение 20 мин при комнатной температуре сорбент отделяли фильтрованием и определяли концентрации Me(II) спектрофотометрией до и после адсорбции, в том числе в присутствии сопоставимых концентраций сопутствующих катионов металлов Na(I), K(I), Li(I), Ca(II), Ba(II), Mg(II), Bi(III), Fe(III), Al(III) и некоторых анионов.

Десорбцию катионов также исследовали в статическом режиме, для этого использовали 50 мг сорбента после сорбции суммы катионов Me(II) с концентрациями 10–100 мг/л из 50 мл раствора. Сорбент отфильтровывали, промывали деионизированной водой и переносили в мерную колбу на 250 мл. В колбу вносили 10,0 мл элюирующего агента, например, 0,20 М HCl или NaCl, и перемешивали в течение 10 мин. Концентрацию катионов Me(II) после десорбции из сорбента в раствор определяли спектрофотометрией. Затем высушенный сорбент повторно использовали в течение нескольких циклов после промывки водой для изучения возможности многократного применения.

Материалы

В работе использованы реактивы: полиэтиленполиамин (ПЭПА, Россия, ТУ 2413-357-00203447-9920), двухкомпонентная смесь для олигомеризации эпоксидной смолы (ЭД-20, Россия, ГОСТ 10587-84), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН, Sigma-Aldrich, Германия). Все химические вещества соответствовали квалификации х.ч. и ч.д.а. и использованы без дополнительной очистки.

Аппаратура

Оценку параметров удельной поверхности проводили с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II 3020 (Micrometrics, США). Регистрацию спектров раствора и поверхности сорбента осуществляли с помощью спектрофотометра Shimadzu-1800 (Shimadzu, Япония).

Результаты и их обсуждение

На поверхности полимеризованной эпоксидной смолы ЭД-20 присутствуют льюисовские кислотные центры, которые способны образовывать устойчивые комплексы с органическими реагентами [37], поэтому в качестве хромофорного реагента выбрали распространенный и изученный 1,2-пиридазонафтол (ПАН). Иммунизированный ПАН обладает устойчивостью в широком диапазоне pH от 2,0 до 11,0, что является важным фактором при использовании цеолит-ЭД-20 как сорбента в средах различной кислотности. В процессе иммобилизации происходит окрашивание поверхности сорбента, однако до образования комплекса цвет сорбента с ПАН не отличается от исходного цвета Цеолит-ЭД-20 (рис. 1), после сорбции поверхность приобретает красно-коричневый цвет. Спектры диффузного отражения представляют собой широкую полосу с максимумами при 490 и 520 нм.

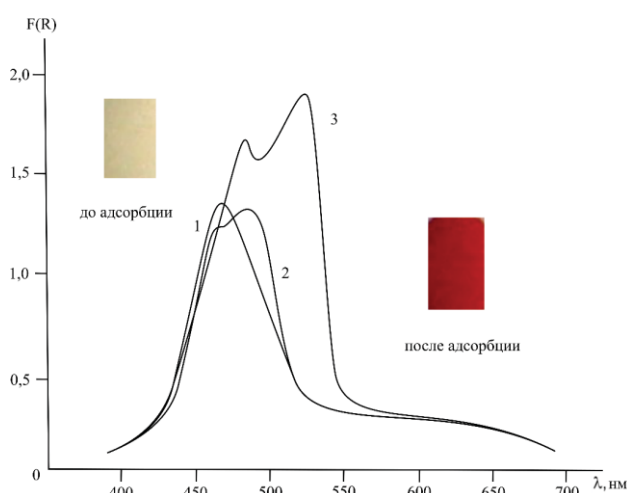


Рис. 1. Спектры диффузного отражения Цеолит-ЭД-20 (1), модифицированного ПАН (2) после адсорбции катиона металла (3), и интенсивность цвета до и после адсорбции

Fig. 1. Diffuse reflectance spectra of Zeolite-ED-20 (1) modified with PAN (2) after adsorption of a metal cation (3) and color intensity before and after adsorption

Интенсивность изменения цвета соответствует увеличению концентрации катионов Me(II) , при этом спектры отражения расширены и смещены после образования комплекса ПАН- Me(II) . Максимумы отражения батохромно сдвинуты от $\lambda_{\text{макс}}$ при 462 до 520 нм, что указывает на комплекс с переносом заряда [38]. Изменение положения максимума спектра является результатом присоединения катионов Me(II) и образования стабильного комплекса, что обеспечивает равномерное цветообразование в

поверхностном слое ЭД-20. С увеличением pH количество льюисовских кислотных центров на поверхности ЭД-20 уменьшается и закрепление ПАН на поверхности сорбента происходит дополнительно за счет электростатического взаимодействия с аминогруппами ПЭПА, о чем свидетельствует увеличение интенсивности максимума в спектрах диффузного отражения при 520 нм.

Графики показывают линейную корреляцию с интенсивностью цвета в диапазоне низких концентраций ионов Me(II) (рис. 2, 3, а.) По градуировочной зависимости минимальный предел спектрофотометрического обнаружения Me(II) сорбентом составил 0,4 мг/л. Низкое значение предела обнаружения может быть связано с большой площадью поверхности сорбента.

Сорбент достаточно чувствителен к pH во время адсорбции Me(II) , и самый высокий отклик сигнала был обнаружен в нейтральной и слабокислой области при pH 6,0–7,0 (рис. 3, б). В диапазоне $\text{pH} > 8,5$ ряд катионов металлов образует малорастворимые гидроксокомплексы, которые не вступают в реакцию комплексообразования с ПАН, однако сорби-

руются на поверхности Цеолит-ЭД-20. Таким образом, сорбционные свойства Цеолит-ЭД-20 остаются высокими независимо от изменения интенсивности цвета в щелочной среде.

Поскольку закрепление органических реагентов на поверхности эпоксидной смолы происходит за счет электростатических взаимодействий и образования водородных связей, то существенное влияние на прочность их закрепления могут оказывать кислые или высокосолевые среды. Устойчивость закрепления ПАН изучали обработкой сорбента растворами NaCl , HCl и HNO_3 . Об устойчивости закрепления реагента судили по степени его десорбции (рис. 4). Как видно из диаграммы, концентрация в воде солей не оказывает существенного влияния на десорбцию ПАН с поверхности, в то время как увеличение кислотности среды повышает степень десорбции органического реагента за счет протонизации поверхности ЭД-20 и конкурентного взаимодействия с положительно заряженным азотом полиамина. Особенно это заметно для HNO_3 , которая дополнительно способна разрушать поверхностный слой сорбента.

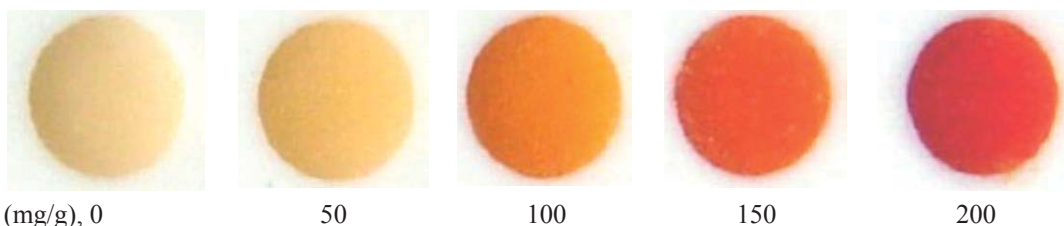


Рис. 2. Изменение цвета сорбента в зависимости от количества сорбированных катионов Me(II)

Fig. 2. Change in sorbent color depending on the amount of sorbed Me(II) cations

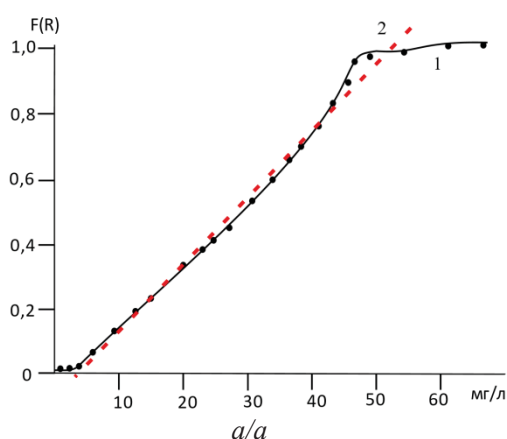


Рис. 3. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) градуировочные зависимости (а) и зависимость полноты сорбции исходного цеолита (1) и модифицированного ЭД-20 цеолита (2) от pH (б) при времени контакта 40 минут

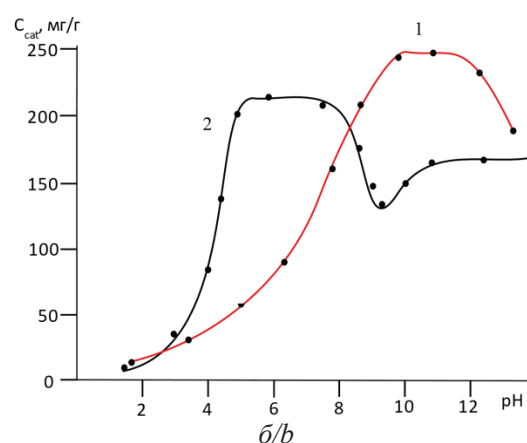


Fig. 3. Experimental (1) and theoretical (2) calibration dependences (a) and dependence of sorption completeness of the original zeolite (1) and modified ED-20 zeolite (2) on pH (b) at 40 minutes contact time

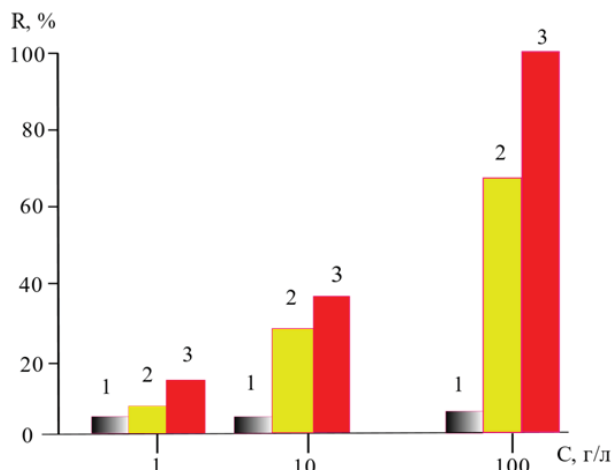


Рис. 4. Степень десорбции (%) ПАН с поверхности Цеолит-ЭД-20 при обработке сорбента растворами NaCl (1), HCl (2) и HNO₃ (3)

Fig. 4. Degree of desorption (%) of PAN from the surface of Zeolite-ED-20 when the sorbent is treated with solutions of NaCl (1), HCl (2) and HNO₃ (3)

ПАН с поверхности ЭД-20 десорбируется при обработке сорбента 0,1 М HCl, что, вероятно, также связано со слабой устойчивостью закрепления низкомолекулярных олигомеров ЭД-20 на поверхности цеолита. Устойчивость слоя органического реагента на полимерном слое в кислых и солевых растворах зависит от природы и количества кислотных групп в молекуле реагента. Наличие в составе органических реагентов функциональных групп (NH₂–, OH–, O= и др.), способных к взаимодействию с аминогруппами ПЭПА, снижает степень десорбции реагентов при воздействии этих растворов.

Мешающее влияние катионов, часто присутствующих в воде, оценено в оптимальных условиях с использованием Na (I), K (I), Li (I), Ca (II), Ba (II), Mg (II), Bi(III), Fe(III) и Al(III). Для сравнения соотношения концентраций суммы катионов Me(II) 1,0 мг/л и других катионов металлов 20 мг/л их сохраняли одинаковыми и оценивали изменения интенсивности максимума отражения и цвета сорбента (рис. 5). Экспериментальные результаты показали, что добавление солей жесткости воды с концентрацией до 100 мг/л не вызывает существенных изменений в спектрах отражения адсорбента, за исключением катионов Me(III). Это связано с их способностью образовывать искаженные комплексы с ПАН, причем одна из связей может либо образовывать спейсер к поверхности сорбента, либо присоединять гидроксильную группу –OH в зависимости от кислотности среды. Независимо от солевого состава образцов воды, до достижения максимальной сорбционной емкости 220 мг/г сорбция катионов Me(II) осуществляется полностью.

Несмотря на минимальное увеличение интенсивности максимума в спектрах отражения адсорбента, выявлены изменения интенсивности окраски сорбента, когда концентрация Me(III) в растворе превышала 20 мг/л в присутствии Fe(III) и Al(III). Минимизация связанной этим погрешности достигнута после добавления маскирующего реагента 0,10 мг/л фторида для Al(III) и ЭДТА для Fe(III). Прочность связывания этих катионов с ПАН ниже, чем для катионов Me(II) [36]. Результаты показали, что сорбент обладает достаточной селективностью к ионам Me(II) даже в присутствии большого количества посторонних ионов.

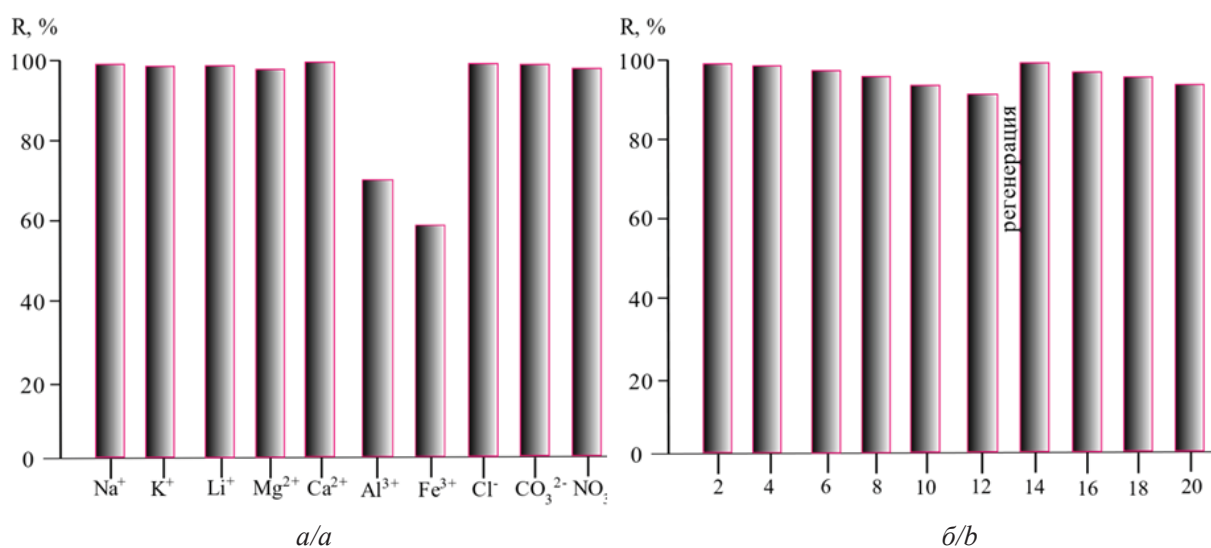


Рис. 5. Влияние фоновых анионов и катионов на адсорбцию (а) катионов Me(II) из водных образцов и десорбцию (б) катионов Me(II) при различном количестве циклов использования

Fig. 5. Effect of background anions and cations on adsorption (a) of Me(II) cations from aqueous samples and desorption (b) of Me(II) cations at different numbers of regeneration cycles

Десорбция сорбированных катионов металлов является важным параметром, который определяет, является ли адсорбция рентабельной и потенциально пригодной для крупномасштабного использования. Элюирование важно для выяснения природы процесса адсорбции, чтобы регенерировать материал и извлекать катионы металлов. Для оценки возможности регенерации цвета и сорбционной способности материала проведены серии по 10–12 циклов использования сорбента. Для десорбции сорбированных катионов металлов в качестве элюента использовали кислый раствор 0,20 М HCl (рис. 5, б). Данные подтвердили, что эффективность адсорбции ионов Me(II) сохраняется даже после нескольких последовательных циклов адсорбция–элюирования/регенерация. После серии из 10–12 циклов адсорбированные катионы элюировали 0,20 М HCl, затем одновременно регенерировали 10^{-3} М раствором ПАН в исходную форму для следующей операции детектирования и адсорбции без существенной потери своих первоначальных свойств.

Заключение

Сорбент может обнаруживать и удалять катионы Me(II) с высокой адсорбционной способностью и эффективностью. Синтезированный сорбент демонстрирует быстрое обнаружение катионов Me(II) по изменению цвета и одновременно эффективное удаление ионов Me(II) посредством адсорбции. Сорбент является реверсивным с точки зрения нескольких химических обработок и может быть повторно использован в течение 10–12 циклов без существенной потери своих первоначальных характеристик, и потенциально может использоваться для анализа и очистки воды в полевых условиях.

Таким образом, обнаружение и поглощение ионов Me(II) предложенным сорбентом является эффективной альтернативой, замещающей сразу два процесса – очистку воды и мониторинг тяжелых металлов в водоемах. Сорбент предложен к использованию для очистки сточных вод предприятий и для реального применения в крупномасштабных исследованиях, содержащих Me(II) проб воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A review on detection of heavy metal ions in water – an electrochemical approach / M.B. Gumpua, S. Sethuraman, U.M. Krishnan, J.B.B. Rayappana // *Sens. Actuators B Chem.* – 2015. – Vol. 213. – 515.
2. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste – a review / A. Islam, T. Ahmed, M.R. Awual, A. Rahman, M. Sultana, A.A. Aziz, M.U. Monir, S.H. Teo, M. Hasan // *J. Clean. Prod.* – 2020. – Vol. 244. – 118815.
3. World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-Water Quality. 4th ed. – Geneva: World Health Organization, 2011. – 327 p.
4. Environmental protection agency office of water office of science and technology health and ecological criteria division. – Washington, D.C. EPA 820-R-16-002, 2016. – 721 p.
5. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and the Council // *Environmental Quality Standards*, Official Journal of the European Union. – 2013. – 17 p.
6. Grba N., Baldermann A., Dietzel M. Novel green technology for wastewater treatment: Geo-material/geopolymer applications for heavy metal removal from aquatic media // *International Journal of Sediment Research.* – 2023. – Vol. 38. – № 1. – P. 33–48.
7. Iron-based materials for simultaneous removal of heavy metal(loid)s and emerging organic contaminants from the aquatic environment: Recent advances and perspectives / Y. Gong, Y. Wang, N. Lin, R. Wang, M. Wang, X. Zhang // *Environmental Pollution.* – 2022. – Vol. 299. – 118871.
8. Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments / L.S. Miranda, B. Wijesiri, G.A. Ayoko, P. Egodawatta, A. Goonetilleke // *Water Research.* – 2021. – Vol. 202. – 117386.
9. Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: a review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects / S. Liu, J. Huang, W. Zhang, L. Shi, K. Yi, H. Yu, C. Zhang, S. Li, J. Li // *Journal of Environmental Management.* – 2022. – Vol. 302. – Part A. – 113995.
10. Sequestration and oxidation of heavy metals mediated by Mn(II) oxidizing microorganisms in the aquatic environment / Y. Huang, X. Huangfu, C. Ma, Z. Liu // *Chemosphere.* – 2023. – Vol. 329. – 138594.
11. Dashtian K., Ghaedi M., Hajati S. Photo-sensitive $Pb_5S_2I_6$ crystal incorporated polydopamine biointerface coated on nanoporous TiO_2 as an efficient signal-on photoelectrochemical bioassay for ultrasensitive detection of Cr(VI) ions // *Biosensor. Bioelectr.* – 2019. – Vol. 132. – P. 105–114.
12. Development of 3-methoxyaniline sensor probe based on thin $Ag_2O@La_2O_3$ nanosheets for environmental safety / M.M. Rahman, T.A. Sheikh, A.M. Asiri, M.R. Awual // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 43. – P. 4620–4632.
13. Amourizi F., Dashtian K., Ghaedi M. Polyvinylalcohol-citrate-stabilized gold nanoparticles supported congo red indicator as an optical sensor for selective colorimetric determination of Cr(III) ion // *Polyhedron.* – 2020. – Vol. 176. – 114278.
14. Dashtian K., Zare-Dorabei R. An easily organic-inorganic hybrid optical sensor based on dithizone impregnation on mesoporous SBA-15 for simultaneous detection and removal of Pb(II) ions from water samples: response-surface methodology // *Appl. Organometal. Chem.* – 2017. – Vol. 31. – 3842.
15. Elmas S., Arslan F., Aydin D. A novel ratiometric fluorescent and colorimetric sensor based on a 1,8-naphthalimide derivative for nanomolar Cu^{2+} sensing: smartphone and food applications // *The Analyst.* – 2022. – Vol. 147. – № 12. – P. 2687–2695.
16. Hg^{2+} – selective ratiometric and colorimetric probe based on dansyl-rhodamine and its staining function in cell imaging / Y. Wang, H. Ding, S. Wang, C. Fan, Y. Tu, G. Liu, S. Pu // *Luminescence.* – 2019. – Vol. 34. – № 8. – P. 911–917.

17. Evaluation of lanthanide sorption and their coordination mechanism by EXAFS measurement using novel hybrid adsorbent / M.R. Awual, T. Kobayashi, H. Shiwaku, Y. Miyazaki, R. Motokawa, S. Suzuki, Y. Okamoto, T. Yaita // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 225. – P. 558–566.
18. Schiff based ligand containing nano-composite adsorbent for optical copper(II) ions removal from aqueous solutions / M.R. Awual, G.E. Eldesoky, T. Yaita, M. Naushad, H. Shiwaku, Z.A. Al Othman, S. Suzuki // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 279. – P. 639–647.
19. Large-pore diameter nano-adsorbent and its application for rapid lead (II) detection and removal from aqueous media / A. Shahat, M.R. Awual, M.A. Khaleque, M.Z. Alam, M. Naushad, A.M.S. Chowdhury // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 273. – P. 286–295.
20. Ultimate selenium(IV) monitoring and removal from water using a new class of organic ligand based composite adsorbent / M.R. Awual, T. Yaita, S. Suzuki, H. Shiwaku // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – Vol. 291. – P. 111–119.
21. Mesoporous aluminosilica sensors for the visual removal and detection of Pd(II) and Cu(II) ions / S.A. El-Safty, M.A. Shenashen, M. Ismael, M. Khairy, M.R. Awual // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2013. – Vol. 166. – P. 195–205.
22. Development of a new green non-dispersive ionic liquid microextraction method in a narrow glass column for determination of cadmium prior to couple with graphite furnace atomic absorption spectrometry / T.G. Naeemullah, M. Kazi, F. Tuzen, H.I. Shah, D. Afridi // *Anal. Chimica. Acta.* – 2014. – Vol. 812. – P. 59–64.
23. Gunduz S., Akman S., Kahraman M. Slurry analysis of cadmium and copper collected on 11-mercaptoundecanoic acid modified TiO₂ core-Au shell nanoparticles by flame atomic absorption // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – Vol. 186. – P. 212–217.
24. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic studies for the adsorption of Pb²⁺ and Hg²⁺ metal ions from aqueous medium using Ti(IV) iodovanadate cation exchanger / M. Naushad, Z.A. Al Othman, M.R. Awual, M.M. Alam, G.E. Eldesoky // *Ionics.* – 2015. – Vol. 21. – P. 2237–2245.
25. Determination of Cu, Fe, Mn, and Zn in blood fractions by SEC-HPLC-ICP-AES coupling / K. Pomazal, C. Prohaska, I. Steffan, G. Reich, J.F.K. Huber // *Analyst.* – 1999. – Vol. 124. – P. 657–663.
26. pH dependent Cu(II) and Pd(II) ions detection and removal from aqueous media by an efficient mesoporous adsorbent / M.R. Awual, I.M.M. Rahman, T. Yaita, M.A. Khaleque, M. Ferdows // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 236. – P. 100–109.
27. Awual M.R. New type mesoporous conjugate material for selective Andersen JET A novel method for the filterless preconcentration of iron // *Analyst.* – 2005. – Vol. 130. – P. 385–390.
28. Berg V. CMG Chemical speciation of iron in seawater by cathodic stripping voltammetry with dihydroxynaphthalene // *Anal. Chem.* – 2006. – Vol. 78. – P. 156–163.
29. Efficient FRET-based colorimetric and ratiometric fluorescent chemosensor for Al³⁺ in living cells *Sensors and Actuators B* / C. Li, Y. Zhou, Y. Li, C. Zou, X. Kong // *Chemical.* – 2013. – Vol. 186. – P. 360–366.
30. Prediction of sensor ability based on chemical formula: possible approaches and pitfalls / D.N. Yarullin, M.N. Zavalishin, G.A. Gamov, M.M. Lukanov, A.A. Ksenofontov, N.A. Bumagina, E.V. Antina // *Inorganics.* – 2023. – Vol. 11. – № 4. – P. 158.
31. Kaur B., Kaur N., Kumar S. Colorimetric metal ion sensors – a comprehensive review of the years 2011–2016 // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2018. – Vol. 358. – P. 13–69.
32. Potentially toxic elements and environmentally-related pollutants recognition using colorimetric and ratiometric fluorescent probes / T. Rasheed, C. Li, M. Bilal, C. Yu, H.M.N. Iqbal // *Science of The Total Environment.* – 2018. – Vol. 640–641. – P. 174–193.
33. Wang S., Meng X., Zhu M. A naked-eye rhodamine-based fluorescent probe for Fe(III) and its application in living cells // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52. – P. 2840–2843.
34. Phase behavior of poly diacetylene mixed with a xanthene dye at air – water interface and onto solid support / S. Suklabaidya, S. Chakraborty, B. Dey, D. Bhattacharjee, S.A. Hussain // *Soft Materials.* – 2019. – Vol. 17. – № 1. – P. 77–92.
35. Ngororabanga J.M., Tshentu Z.R., Mama N. A highly selective and sensitive ESIPT-based coumarin–triazole polymer for the ratiometric detection of Hg²⁺ // *New Journal of Chemistry.* – 2019. – Vol. 43. – № 30. – P. 12168–12177.
36. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Колориметрический сенсор для определения кобальта на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // *Журнал аналитической химии.* – 2015. – Т. 70. – № 12. – С. 1283–1287.
37. Камбарова Э.А., Гавриленко М.А., Бектенов Н.А. Модифицированные полиэтиленполиамином и эпоксидной смолой шунгиты для извлечения ионов свинца из сточных вод // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2021. – Т. 332. – № 1. – С. 7–13.
38. Colorimetric and fluorescent sensing of rhodamine using polymethacrylate matrix / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, E.A. Kambarova, E.V. Urazov, M.A. Gavrilenko // *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2019. – Vol. 220. – P. 117106.

Информация об авторах

Эльмира Абдувалиевна Камбарова, магистр химии, старший преподаватель Таразского регионального университета им. М.Х. Дулати, Казахстан, 080000, г. Тараз, ул. Толе би, 60. ilmira080884@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9474-2923>

Несипхан Абжапарович Бектенов, доктор химических наук, профессор Казахского национального педагогического университета имени Абая, Казахстан, 050000, г. Алматы, пр. Достык, 13. bekten_1954@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0003-1427-438X>

Карлыгаш Жаксыбековна Базарбаева, кандидат химических наук, и. о. доцента Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, Казахстан, 010008, г. Астана, ул. Сатпаева, 2. Karlygash.ba@mail.ru; <http://orcid.org/0009-0002-5372-0784>

Асылжан Кенжекереевич Мажибаев, кандидат химических наук, доцент Таразского регионального университета им. М.Х. Дулати, Казахстан, 080000, г. Тараз, ул. Толе би, 60. 707olo@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4942-7307>

Салтанат Манарбековна Болысбекова, кандидат химических наук, доцент Школы образования, Международного университета Астаны, Казахстан, 010000, г. Астана, пр. Кабанбай батыр, 8. bolysbekova.s@mail.ru

Михаил Алексеевич Гавриленко, доктор химических наук, профессор химического факультета Томского государственного университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36. dce@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-1111-0016>

Поступила в редакцию: 24.10.2023

Поступила после рецензирования: 01.12.2023

Принята к публикации: 14.02.2024

REFERENCES

1. Gumpua M.B., Sethuraman S., Krishnan U.M., Rayappana J.B.B. A review on detection of heavy metal ions in water – an electrochemical approach. *Sens. Actuators B Chem.*, 2015, vol. 213, 515.
2. Islam A., Ahmed T., Awual M.R., Rahman A., Sultana M., Aziz A.A., Monir M.U., Teo S.H., Hasan M. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste – a review. *J. Clean. Prod.*, 2020, vol. 244, 118815.
3. *World Health Organization (WHO). Guidelines for Drinking-Water Quality.* 4th ed. Geneva, World Health Organization, 2011. 327 p.
4. *Environmental protection agency office of water office of science and technology health and ecological criteria division.* Washington, D.C. EPA 820-R-16-002, 2016. 721 p.
5. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and the Council. *Environmental Quality Standards. Official Journal of the European Union*, 2013. 17 p.
6. Grba N., Baldermann A., Dietzel M. Novel green technology for wastewater treatment: Geo-material/geopolymer applications for heavy metal removal from aquatic media. *International Journal of Sediment Research*, 2023, vol. 38, no. 1, pp. 33–48.
7. Gong Y., Wang Y., Lin N., Wang R., Wang M., Zhang X. Iron-based materials for simultaneous removal of heavy metal(loid)s and emerging organic contaminants from the aquatic environment: Recent advances and perspectives. *Environmental Pollution*, 2022, vol. 299, 118871.
8. Miranda L.S., Wijesiri B., Ayoko G.A., Egodawatta P., Goonetilleke A. Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments. *Water Research*, 2021, vol. 202, 117386.
9. Liu S., Huang J., Zhang W., Shi L., Yi K., Yu H., Zhang C., Li S., Li J. Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects. *Journal of Environmental Management*, 2022, vol. 302, Part A, 113995.
10. Huang Y., Huangfu X., Ma C., Liu Z. Sequestration and oxidation of heavy metals mediated by Mn(II) oxidizing microorganisms in the aquatic environment. *Chemosphere*, 2023, vol. 329, 138594.
11. Dashtian K., Ghaedi M., Hajati S., Photo-sensitive Pb₃S₂I₆ crystal incorporated polydopamine biointerface coated on nanoporous TiO₂ as an efficient signal-on photoelectrochemical bioassay for ultrasensitive detection of Cr(VI) ions. *Biosensor. Bioelectr.*, 2019, vol. 132, pp. 105–114.
12. Rahman M.M., Sheikh T.A., Asiri A.M., Awual M.R. Development of 3-methoxyaniline sensor probe based on thin Ag₂O@La₂O₃ nanosheets for environmental safety. *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, pp. 4620–4632.
13. Amourizi F., Dashtian K., Ghaedi M. Polyvinylalcohol-citrate-stabilized gold nanoparticles supported congo red indicator as an optical sensor for selective colorimetric determination of Cr(III) ion. *Polyhedron*, 2020, vol. 176, 114278.
14. Dashtian K., Zare-Dorabei R. An easily organic-inorganic hybrid optical sensor based on dithizone impregnation on mesoporous SBA-15 for simultaneous detection and removal of Pb(II) ions from water samples: response-surface methodology. *Appl. Organometal. Chem.*, 2017, vol. 31, 3842.
15. Elmas S., Arslan F., Aydin D. A novel ratiometric fluorescent and colorimetric sensor based on a 1,8-naphthalimide derivative for nanomolar Cu²⁺ sensing: smartphone and food applications. *The Analyst.*, 2022, vol. 147, no. 12, pp. 2687–2695.
16. Wang Y., Ding H., Wang S., Fan C., Tu Y., Liu G., Pu S. Hg²⁺ – selective ratiometric and colorimetric probe based on dansyl-rhodamine and its staining function in cell imaging. *Luminescence*, 2019, vol. 34, no. 8, pp. 911–917.
17. Awual M.R., Kobayashi T., Shiwaku H., Miyazaki Y., Motokawa R., Suzuki S., Okamoto Y., Yaita T. Evaluation of lanthanide sorption and their coordination mechanism by EXAFS measurement using novel hybrid adsorbent. *Chem. Eng. J.*, 2013, vol. 225, pp. 558–566.
18. Awual M.R., Eldesoky G.E., Yaita T., Naushad M., Shiwaku H., Al Othman Z.A., Suzuki S. Schiff based ligand containing nano-composite adsorbent for optical copper(II) ions removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, 2015, vol. 279, pp. 639–647.
19. Shahat A., Awual M.R., Khaleque M.A., Alam M.Z., Naushad M., Chowdhury A.M.S. Large-pore diameter nano-adsorbent and its application for rapid lead (II) detection and removal from aqueous media. *Chem. Eng. J.*, 2015, vol. 273, pp. 286–295.
20. Awual M.R., Yaita T., Suzuki S., Shiwaku H. Ultimate selenium(IV) monitoring and removal from water using a new class of organic ligand based composite adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 2015, vol. 291, pp. 111–119.
21. El-Safty S.A., Shenashen M.A., Ismael M., Khairy M., Awual M.R. Mesoporous aluminosilica sensors for the visual removal and detection of Pd(II) and Cu(II) ions. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, vol. 166, pp. 195–205.

22. Naeemullah T.G., Kazi M., Tuzen F., Shah H.I., Afridi D. Development of a new green non-dispersive ionic liquid microextraction method in a narrow glass column for determination of cadmium prior to couple with graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chimica. Acta.*, 2014, vol. 812, pp. 59–64.
23. Gunduz S., Akman S., Kahraman M. Slurry analysis of cadmium and copper collected on 11-mercaptoundecanoic acid modified TiO₂ core-Au shell nanoparticles by flame atomic absorption. *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 186, pp. 212–217.
24. Naushad M., Al Othman Z.A., Awual M.R., Alam M.M., Eldesoky G.E. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic studies for the adsorption of Pb²⁺ and Hg²⁺ metal ions from aqueous medium using Ti(IV) iodovanadate cation exchanger. *Ionics*, 2015, vol. 21, pp. 2237–2245.
25. Pomazal K., Prohaska C., Steffan I., Reich G., Huber J.F.K. Determination of Cu, Fe, Mn, and Zn in blood fractions by SEC-HPLC-ICP-AES coupling. *Analyst.*, 1999, vol. 124, pp. 657–663.
26. Awual M.R., Rahman I.M.M., Yaita T., Khaleque M.A., Ferdows M. pH dependent Cu(II) and Pd(II) ions detection and removal from aqueous media by an efficient mesoporous adsorbent. *Chem. Eng. J.*, 2014, vol. 236, pp. 100–109.
27. Awual M.R. New type mesoporous conjugate material for selective Andersen JET A novel method for the filterless preconcentration of iron. *Analyst.*, 2005, vol. 130, pp. 385–390.
28. Berg V. CMG Chemical speciation of iron in seawater by cathodic stripping voltammetry with dihydroxynaphthalene. *Anal. Chem.*, 2006, vol. 78, pp. 156–163.
29. Li C., Zhou Y., Li Y., Zou C., Kong X. Efficient FRET-based colorimetric and ratiometric fluorescent chemosensor for Al³⁺ in living cells Sensors and Actuators B. *Chemical*, 2013, vol. 186, pp. 360–366.
30. Yarullin D.N., Zavalishin M.N., Gamov G.A., Lukanov M.M., Ksenofontov A.A., Bumagina N.A., Antina E.V. Prediction of sensor ability based on chemical formula: possible approaches and pitfalls. *Inorganics*, 2023, vol. 11, no. 4, 158.
31. Kaur B., Kaur N., Kumar S. Colorimetric metal ion sensors – a comprehensive review of the years 2011–2016. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, vol. 358, pp. 13–69.
32. Rasheed T., Li C., Bilal M., Yu C., Iqbal H.M.N. Potentially toxic elements and environmentally-related pollutants recognition using colorimetric and ratiometric fluorescent probes. *Science of The Total Environment*, 2018, vol. 640–641, pp. 174–193.
33. Wang S., Meng X., Zhu M. A naked-eye rhodamine-based fluorescent probe for Fe(III) and its application in living cells. *Tetrahedron Lett.*, 2011, vol. 52, pp. 2840–2843.
34. Suklabaidya S., Chakraborty S., Dey B., Bhattacharjee D., Hussain S.A. Phase behavior of poly diacetylene mixed with a xanthene dye at air–water interface and onto solid support. *Soft Materials*, 2019, vol. 17, no. 1, pp. 77–92.
35. Ngororabanga J.M., Tshentu Z.R., Mama N. A highly selective and sensitive ESIPT-based coumarin–triazole polymer for the ratiometric detection of Hg²⁺. *New Journal of Chemistry*, 2019, vol. 43, no. 30, pp. 12168–12177.
36. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Colorimetric sensor for the determination of cobalt based on a polymethacrylate matrix with immobilized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, no. 12, pp. 1283–1287. (In Russ.)
37. Kambarova E.A., Gavrilenko M.A., Bektenov N.A. Shungites modified with polyethylene polyamine and epoxy resin for the extraction of lead ions from wastewater. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 1, pp. 7–13. (In Russ.)
38. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Kambarova E.A., Urazov E.V., Gavrilenko M.A. Colorimetric and fluorescent sensing of rhodamine using polymethacrylate matrix. *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, vol. 220, 117106.

Information about the authors

Elmira A. Kambarova, Master of Chemistry, Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, 60, Tole bi street, Taraz, 080000, Kazakhstan. ilmira080884@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9474-2923>

Nesiphan A. Bektenov, Dr. Sc., Professor, Kazakh National Pedagogical University named after Abai, 13, Dostyk avenue, Almaty, 050000, Kazakhstan. bekten_1954@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0003-1427-438X>

Karlygash Zh. Bazarbaeva, Cand. Sc., Acting Associate Professor, Eurasian National University named after L.N. Gumilev, 2, Satpaev street, Astana, 010008, Kazakhstan. Karlygash.ba@mail.ru; <http://orcid.org/0009-0002-5372-0784>

Assylzhan K. Mazhibayev, Ph.D., associate professor, Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, 60, Tole bi street, Taraz, 080000, Kazakhstan. 707olo@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4942-7307>

Saltanat M. Bolysbekova, Cand. Sc., Associate Professor, Astana International University, 8, Kabanbay Batyr avenue, Astana, 010000, Kazakhstan. bolysbekova.s@mail.ru

Mikhail A. Gavrilenko, Dr. Sc., Professor, Tomsk State University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. dce@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-1111-0016>

Received: 24.10.2023

Revised: 01.12.2023

Accepted: 14.02.2024