



Изучение возможности синтеза стабильного субмикронного диоксида олова и его применения для сорбционного извлечения свинца(II) и кадмия(II)

Р. Р. Ильясова¹✉, И. А. Массалимов¹, А. Г. Мустафин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет, Уфа, Россия, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2021 г.; после доработки: 01.03.2021 г.; принята в печать: 05.03.2021 г.

Аннотация – Исследована возможность химического синтеза субмикронного диоксида олова с размером частиц 3-5 мкм, и изучены сорбционные свойства полученного материала по отношению к ионам свинца(II) и кадмия(II). Показана возможность использования 10%-ого глицерина в качестве стабилизатора размера частиц полученного диоксида олова в соотношении 1 : 1000 к объему реакционной смеси в системе $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 - \text{NaOH} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Установлено, что сорбция изученных ионов металлов частицами субмикронного диоксида олова описывается моделью Ленгмюра. Оптимизация условий сорбции позволила достичь высокой сорбционной активности субмикронного диоксида олова по отношению к указанным ионам – свинца(II) 97% и кадмия(II) 77%. Выявлена более высокая сорбционная эффективность субмикронного диоксида олова по сравнению с аналогичными характеристиками, приведенными в литературе.

Ключевые слова: сорбция, тяжелые металлы, частицы субмикронного размера, стабилизатор размера частиц.

Technologies for elimination of chemical hazards

Study of the possibility of synthesis of stable submicron tin dioxide and its application for sorption extraction Pb(II), Cd(II)

Rimma R. Ilyasova¹✉, Ismail A. Masslimov¹, and Akhat G. Mustafin¹

¹Bashkir State University, Ufa, Russia, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Received: February 10, 2021; Revised: March 1, 2021; Accepted: March 5, 2021

Abstract – The possibility of chemical synthesis and sorption properties of submicron tin dioxide with a particle size of 3-5 microns with respect to Cu(II), Pb(II), and Cd(II) ions are investigated. The possibility of using glycerol as a stabilizer of the particle size of the resulting tin dioxide is shown. It is established that the sorption of the studied metal ions by particles of submicron tin dioxide is described by the Langmuir model. Optimization of the sorption conditions allowed us to achieve a high sorption activity of submicron tin dioxide with respect to the specified ions Pb(II)

97%, Cd (II) 77%. The high sorption efficiency of the obtained submicron tin dioxide hydrosol was revealed in comparison with the corresponding literature data.

Key words: adsorption, heavy metals, submicron particles, the stabilizer of particle size.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы и их соединения относят к распространенным загрязнителям окружающей среды. Обладая кумулятивными, мутагенными и онкогенными свойствами, ионы тяжелых металлов представляют потенциальную опасность для биоты. Попадая из окружающей среды через метаболические цепочки в биосистемы, соединения тяжелых металлов могут привести как к острому, так и к хроническому отравлению живых организмов. В частности, ионы свинца (II) и кадмия (II) способны образовывать устойчивые комплексные соединения в клетках, негативно влияют на реакции свободно-радикального окисления органических молекул, нарушают протекание ферментативных процессов. Наибольшее количество соединений тяжелых металлов поступает в живые системы из водных объектов и с пищей [1–4].

Во многих регионах Российской Федерации установлены достаточно жесткие нормы содержания ионов тяжелых металлов в питьевой воде: по Cd(II) 0,001 мг/л, Pb(II) 0,03 мг/л [5, 6]. Однако часто содержание данных ионов в водах, сбрасываемых в городские канализационные системы, превышает значения предельно допустимой концентрации указанных ионов в десятки и сотни раз.

С целью очистки сточных вод часто используют реагентный способ как наиболее экономичный и доступный. Данный способ основан на превращении соединений тяжелых металлов в нерастворимую форму. Однако указанный метод часто не позволяет извлечь ионы тяжелых металлов в следовых количествах. В этом случае используют сорбционный метод с применением различных сорбентов: активированные угли, оксиды металлов, полимерные сорбенты и другие. Следует отметить, что применяемые в настоящее время сорбенты недостаточно эффективны, а процессы с их участием дорогостоящие. Кроме того, соблюдение условий, требуемых для сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов, затруднительно [7].

В последние годы с развитием нанотехнологий интерес исследователей и технологов все больше привлекают материалы на основе неорганических оксидов, в частности, диоксида олова. Диоксид олова имеет достаточно широкую область практического использования – это электропроводящие пленки, газовые сенсоры, катализаторы, функциональные композиционные материалы и другие. Оксид олова(IV) интересен с точки зрения получения высокодисперсных частиц, так как в результате увеличения площади поверхности материала растет и поверхностная, в частности, сорбционная активность. Для получения высокодисперсных форм диоксида олова применяют различные методы синтеза вещества, например, реакции химического осаждения, золь-гель-технологии в различных вариациях и другие. Так в работах [8–1] изучено получение диоксида олова

электрохимическим синтезом с помощью переменного тока, разложением термически нестабильных соединений. Однако описанные способы требуют наличия специального оборудования, процессы сложно масштабировать из-за их высокой стоимости.

Данная работа посвящена исследованию возможности получения диоксида олова с субмикронным размером частиц простым и экономичным методом химического осаждения, изучению сорбционных характеристик полученного вещества по отношению к ионам Pb(II), Cd(II) с целью применения синтезированного диоксида олова в качестве эффективного сорбента при температурах сорбции, близких к комнатным, сорбционной среды, близкой к нейтральной. Подобраны оптимальные условия синтеза диоксида олова методом химического осаждения, определены факторы, влияющие на сорбцию ионов Cd(II) и Pb(II) частицами субмикронного диоксида олова. Для оценки эффективности изученного сорбента проведено сравнение его сорбционных свойств с аналогичными характеристиками, приведенными в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходную соль $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ растворяли в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты до полного растворения соли, после чего добавляли воду. По измерению плотности определяли точную концентрацию приготовленного раствора. Разбавленные растворы сульфата олова(IV) готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

Оксид олова(IV) получен по известной в неорганической химии реакции химического осаждения взаимодействия сульфата олова $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ с раствором гидроксида натрия NaOH [12].



Полученный осадок промывали, сушили при комнатной температуре, далее растирали в порошок. В качестве стабилизатора размера частиц использовали глицерин.

Распределение размера частиц полученного диоксида кремния изучено с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD 7071 (Шимадзу, Япония), позволяющего определять размеры частиц в диапазоне от 10 нм до 300 мкм, что обеспечивает высокую точность измерений и минимальное время анализа.

Сорбционное извлечение ионов Pb(II) и Cd(II) проведено в статическом и динамическом режимах по известной методике [13].

Для проведения сорбции ионов Cd(II) и Pb(II) в статическом режиме помещали в коническую колбу необходимое количество порошка диоксида олова (IV) в качестве сорбента, добавляли модельные водные растворы вышеуказанных ионов. Далее после проведения сорбции отделяли осадок от фильтрата, после чего в фильтрате определяли остаточное содержание ионов тяжелых металлов. Для проведения сорбции в динамическом режиме в качестве мини-колонки с сорбентом использовали стеклянную бюретку с воронкой

(длина бюретки 30 см), которую заполнили сорбентом, после чего пропускали через колонку порции водных растворов солей Cd(II), Pb(II). Перед использованием мини-колонку очищали этанолом, промывали бидистиллированной водой, чтобы избежать внешнего загрязнения.

Эффективность сорбции исследована по измерению степени извлечения R (%) и величины сорбции α (моль/г) по формулам:

$$R = [C - C_p / C] \cdot 100\%$$

$$\alpha = (C - C_p) V / m$$

где C и C_p – исходная и равновесная концентрации извлекаемых ионов в водном (модельном) растворе, (моль/л)

V – объем раствора соли, л; m – масса сорбента, г

Для количественного анализа ионов Cd(II), Pb(II) в фильтрате после проведения сорбционного процесса использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрофотометр АА - 7000 (Шимадзу). В таблице 1 приведены условия проведения количественного анализа ионов Pb(II), Cd(II) методом атомно-абсорбционной спектроскопии [14].

Таблица 1. Условия проведения анализа на содержание ионов тяжелых металлов при электротермическом способе атомизации исследуемого образца

Table 1. Conditions for the analysis of the content of heavy metal ions in the electrothermal method of atomization of the test sample

Элемент	Длина волны, нм
Cd (II)	228,8
Pb (II)	283,3

Стандартные растворы соединений тяжелых металлов готовили разбавлением государственных стандартных образцов с концентрацией 100 мкг/мл бидистиллированной водой. Для приготовления водных растворов использовали: ГСО 10495 – 2011 ионов кадмия (II); ГСО 10278 – 2011 ионов свинца (II).

Оценку погрешности полученных результатов проводили с использованием критериев Стьюдента (t) и уровня значимости (p). Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование диоксида олова в различных областях промышленности требует высокой устойчивости дисперсных систем, как при их получении, так и при их дальнейшем использовании и хранении.

Влияние условий синтеза на размер частиц диоксида олова

Для поиска оптимальных условий синтеза диоксида олова (IV) в качестве оптимальных параметров получения вещества в субмикронном виде были выбраны: концентрация гидроксида натрия, температура и время хранения диоксида олова.

а) Концентрация гидроксида натрия

На рисунке 1 показана зависимость размера частиц диоксида олова от концентрации гидроксида натрия в исходном растворе. Видно, что с ростом содержания гидроксида натрия увеличивается размер частиц диоксида олова с 2 мкм до 25 мкм. Незначительное увеличение размера частиц, возможно, связано с высокой поверхностной активностью образующихся частиц диоксида олова и протекающей последующей агрегации частиц. При концентрации NaOH 0,7–0,75 моль/л наблюдался наибольший выход продукта реакции диоксида олова – около 70% с размером частиц 3–5 мкм, близкий к субмикронному диапазону размера частиц.

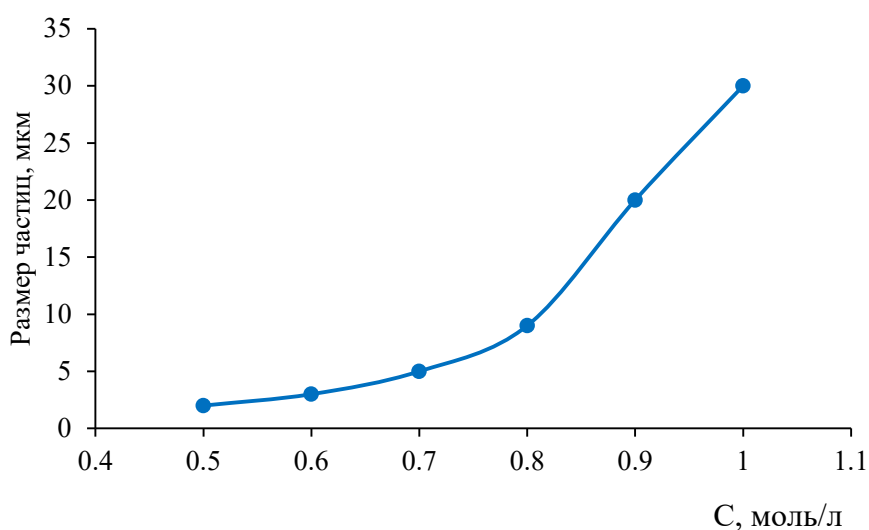


Рис. 1. Зависимость размера частиц SnO_2 от концентрации NaOH в исходном растворе, исходная концентрация соли олова 1 моль/л

Fig. 1. Dependence of the SnO_2 particle size on the NaOH concentration in the initial solution, the initial tin salt concentration is 1 mol/l

б) Время хранения

На рисунке 2 приведена зависимость размера частиц диоксида олова от времени хранения полученного вещества. Видно, что с течением времени происходит агрегация частиц полученного вещества, вследствие чего возможна потеря физико-химической активности, включая сорбционную.

Поэтому для стабилизации размера частиц полученного диоксида кремния потребовалось введение диспергирующего агента. В качестве диспергирующих агентов (стабилизаторов размера частиц) часто используют органические кислоты и их соли, спирты, высокомолекулярные соединения, поверхностно-активные вещества. В работе в качестве стабилизатора размера частиц диоксида олова использован глицерин, хорошо зарекомендовавший себя для получения высокодисперсных систем.

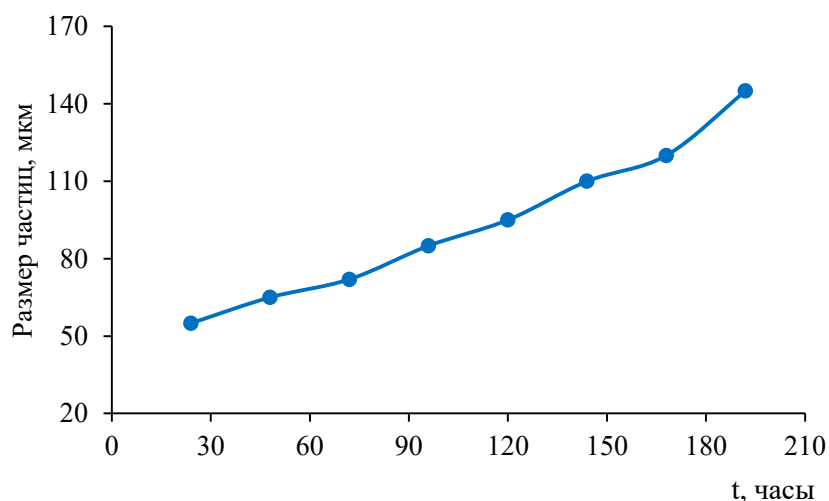


Рис.2. Зависимость размера частиц диоксида олова от времени хранения, концентрация NaOH 0,75 моль/л

Fig. 2. Dependence of tin dioxide particle size on storage time, NaOH concentration 0.75 mol/l

Как следует из результатов, приведенных на рисунке 3, с увеличением концентрации глицерина в системе размер частиц диоксида олова в незначительной степени возрастает, при этом система становится в значительной степени более устойчивой.

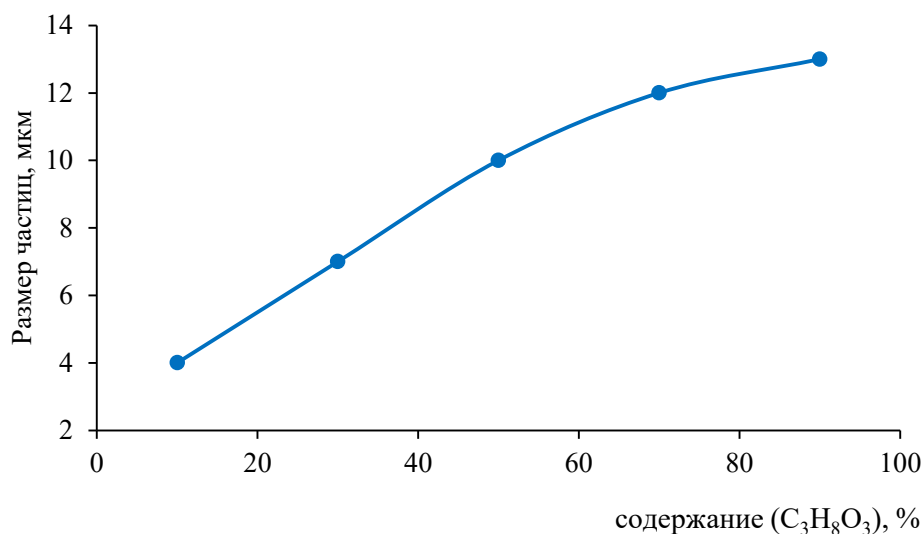


Рис.3. Влияние концентрации глицерина в системе Sn(SO₄)₂, NaOH, C₃H₈O₃ на размер частиц диоксида олова, концентрация NaOH 0,75 моль/л

Fig. 3. Effect of glycerol concentration in the system Sn(SO₄)₂, NaOH, C₃H₈O₃ per tin dioxide particle size, NaOH concentration 0.75 mol/l

При этом наибольшая стабильность частиц диоксида олова по их размеру наблюдалась при соотношении реакционной массы и глицерина 1 : 1000. Размер частиц вещества, полученного при добавлении в смесь 10%-ого глицерина в соотношении 1 : 1000 от общей доли смеси приводило к тому, что

размер частиц диоксида олова оставался постоянным длительное время - до нескольких месяцев.

в) Температура

Влияние температуры на образование диоксида олова оценивалось по величине размера частиц, полученного вещества в процессе протекания реакции в интервале температур от 20°C до 70°C. Из приведенной на рисунке 4 зависимости следует, что с увеличением температуры размер частиц линейно возрастает. Увеличение размера частиц в данном случае, вероятно, связано с ростом скорости протекания реакции образования диоксида олова и увеличением средней кинетической энергии теплового движения молекул реагентов.

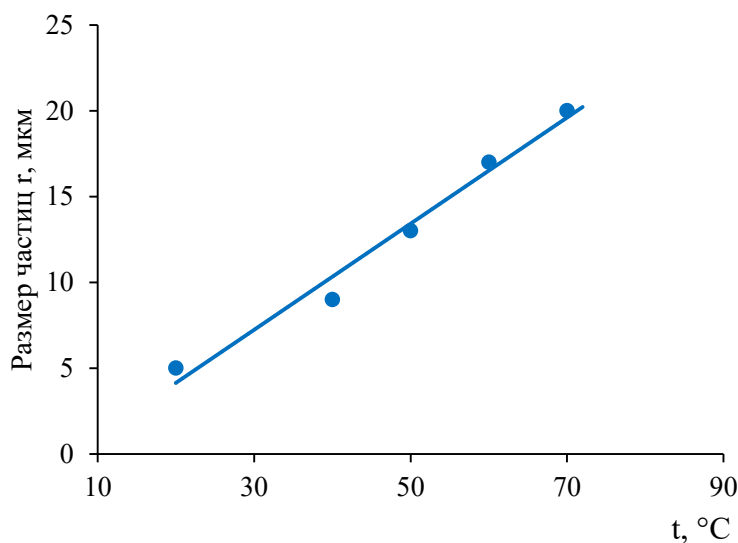


Рис.4. Зависимость размера частиц диоксида олова от температуры, концентрация NaOH 0,75 моль/л

Fig. 4. Temperature dependence of tin dioxide particle size, NaOH concentration 0.75 mol/l

Влияние условий сорбционного извлечения Cd(II), Pb(II)

Для выбора оптимальных условий сорбции катионов металлов из модельных растворов экспериментально установлены условия сорбционного извлечения Cd(II), Pb(II): кислотность среды pH, температура, время установления сорбционного равновесия, соотношение массы сорбента к объему водного раствора солей кадмия и свинца.

а) pH среды сорбции

Изучение сорбции катионов Cd(II) и Pb(II) частицами субмикронного диоксида олова начинали с установления оптимального значения, так как концентрация ионов водорода в растворе является важным фактором, определяющим равновесие подобных процессов (рисунок 5).

Изучение влияния кислотности на сорбцию Cd(II) и Pb(II) частицами диоксида олова в интервале pH 4-9 показало, что максимальное извлечение ионов наблюдается при pH 6,1-6,2. Уменьшение или увеличение значений pH водной фазы ниже 4 и выше pH 9 приводило к уменьшению величин степени извлечения исследуемых катионов.

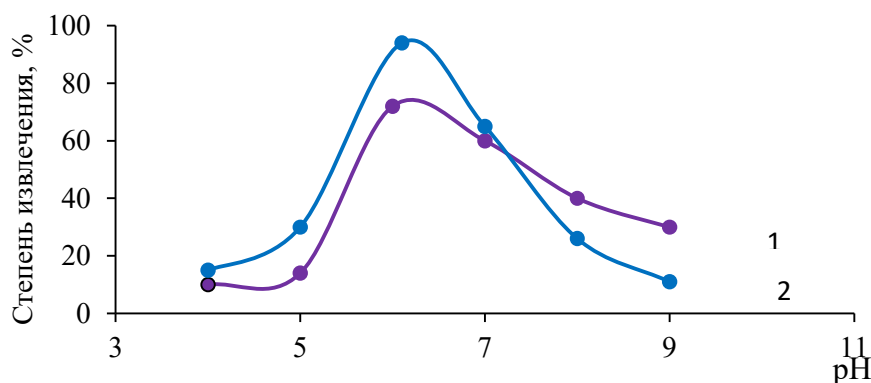


Рис.5. Зависимость степени извлечения Cd(II) – 1 и Pb(II) – 2 от pH среды сорбции частицами диоксида олова при 20°C

Fig. 5. Dependence of the degree of extraction of Cd (II) – 1 and Pb (II) – 2 on the pH of sorption by tin dioxide particles at 20°C

Теория сорбции на поверхности оксидов и гидроксидов металлов в ее современном виде была предложена около 50 лет назад и ее основные положения сохранились в неизменном виде [15, 16]. В соответствии с данной теорией сорбцию на поверхности оксидов (гидроксидов) металлов можно объяснить рядом протекающих процессов в зависимости от pH среды сорбции:

1. Объемное осаждение аквакомплексов металлов в интервале $\text{pH} < 7$.
2. Объемное осаждение гидроксидов металлов и гидроксокомплексов металлов в интервале $\text{pH} \geq 7$.

б) Температура

Влияние температурного фактора на сорбционное извлечение исследуемых катионов показано на рисунке 6. Видно, что оптимальной температурой сорбции является 20°C. При этом с увеличением температуры сорбция ионов частицами диоксида олова уменьшается, что свидетельствует о протекании физической сорбции, химическое взаимодействие между частицами диоксида олова и катионами металлов отсутствует. Об отсутствии хемосорбции также свидетельствуют значения тепловых эффектов сорбции: 9,77 кДж/моль для иона Pb(II) и 10,37 кДж/моль для иона Cd(II).

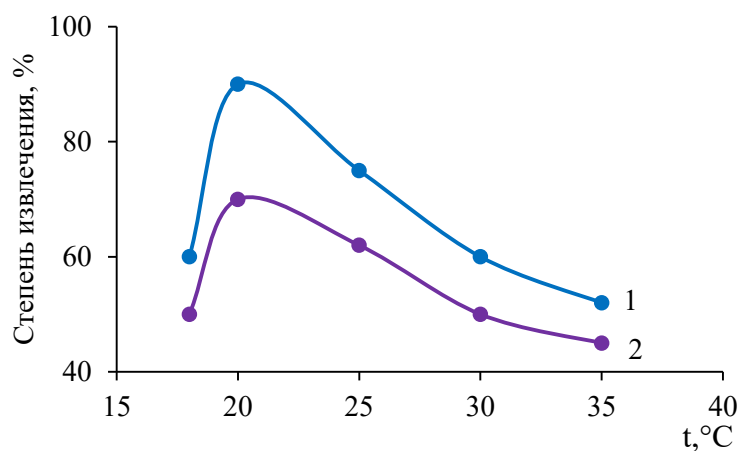


Рис.6. Зависимость степени извлечения Pb(II) – 1 и Cd(II) – 2 частицами субмикронного диоксида олова от температуры сорбции

Fig. 6. Dependence of the degree of extraction of Pb (II) – 1 and Cd (II) – 2 by submicron tin dioxide particles on the sorption temperature

в) Время установления сорбционного равновесия

Наряду с оптимальными значениями pH и температуры сорбции важным фактором, влияющим на протекание процессов сорбции, является время установления сорбционного равновесия. Экспериментально установлено, что оптимальным значением времени установления равновесия сорбции ионов Cd(II), Pb(II) является 30 минут (рис. 7).

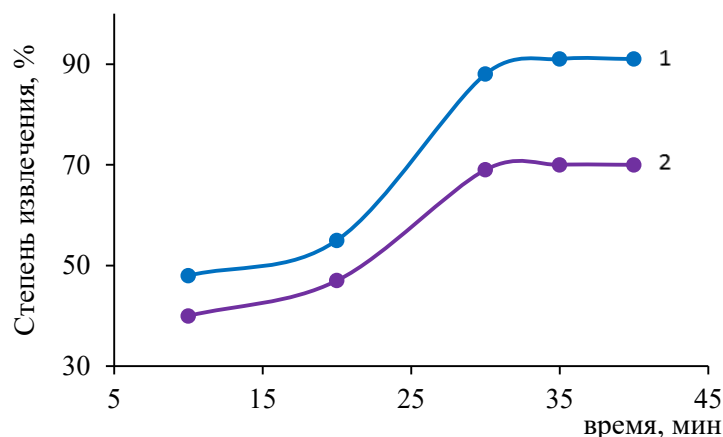


Рис. 7. Зависимость степени извлечения Pb(II) – 1 и Cd(II) – 2 частицами субмикронного диоксида олова от времени установления сорбционного равновесия при 20°C

Fig. 7. Dependence of the degree of extraction of Pb (II) -1 and Cd (II) – 2 by submicron tin dioxide particles on the time of establishing sorption equilibrium at 20°C

г) Соотношение массы сорбента к объему водного раствора солей кадмия и свинца

На рисунке 8 показана зависимость степени извлечения Cd(II) и Pb(II) от массы сорбента, объем водных растворов солей вышеуказанных катионов равен 25 мл. Экспериментально установлено, что оптимальным соотношением массы сорбента и водного раствора солей Cd(II), Pb(II) является 1 г на 25 мл раствора соли.

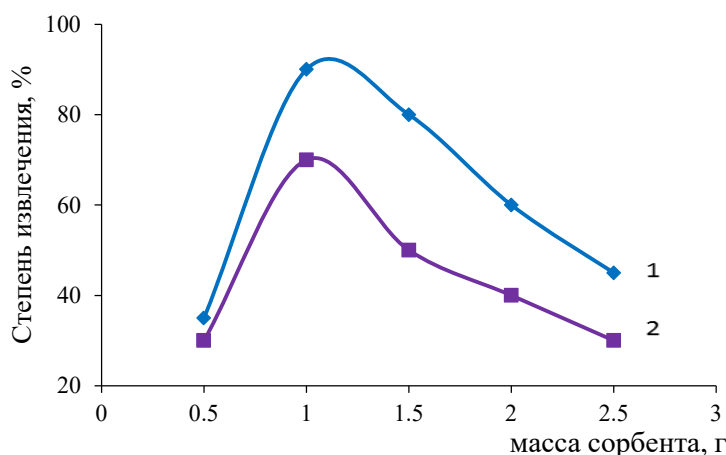


Рис. 8. Зависимость степени извлечения Pb(II) – 1 и Cd(II) – 2 частицами субмикронного диоксида олова от массы сорбента, объем водных растворов солей тяжелых металлов при 20°C = 25 мл

Fig. 8. Dependence of the degree of extraction of Pb (II) -1 and Cd (II) - 2 particles of submicron tin dioxide from the mass of the sorbent, the volume of aqueous solutions of heavy metal salts at 20°C = 25 ml

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены оптимальные условия сорбции: pH 6,1-6,2; температура 20°C, время установления сорбционного равновесия 30 минут, соотношение массы сорбента к объему водных растворов солей тяжелых металлов 1 г на 25 мл.

Механизм сорбции

Описание равновесий сорбционных процессов на поверхности сорбента является частью общей задачи изучения механизма сорбции, что сводится к выводу уравнений изотерм сорбции и определению констант сорбционного концентрирования.

Для оценки сорбционных характеристик и подтверждения механизма сорбции ионов кадмия и свинца (II) были построены изотермы сорбции. На рисунке 9 приведены изотермы сорбции ионов Cd(II) и Pb(II) из водных растворов их солей.

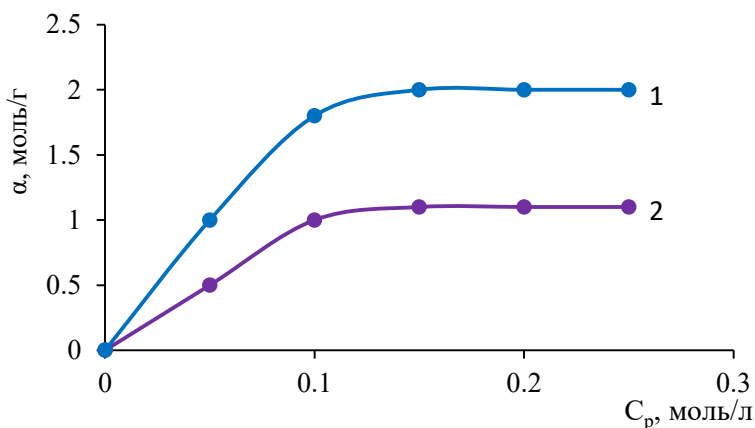


Рис. 9. Изотермы сорбции Pb(II) – 1 и Cd(II) – 2 из водных растворов частицами субмикронного диоксида олова при 20°C

Fig. 9. Isotherms of Pb(II) – 1 and Cd(II) – 2 sorption from aqueous solutions by submicron tin dioxide particles at 20°C

По виду изотерм установлено, что сорбция ионов Pb(II), Cd(II) частицами субмикронного диоксида олова протекает по мономолекулярному механизму Ленгмюра. Данный механизм предполагает, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой и все активные центры на поверхности сорбента обладают равной энергией сорбции. По результатам исследований, приведённым на рисунке, видно, что сродство частиц субмикронного диоксида олова к ионам Pb(II) выше.

Для определения констант, входящих в уравнение Ленгмюра используют линейную форму уравнения данной модели.

$$1/\alpha = 1/S + 1/K_L \times S \times C_p$$

где α – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, моль/г; C_p – равновесная концентрация ионов в растворе, моль/л; K_L – константа изотермы Ленгмюра; S – максимальная емкость сорбента, моль/г.

Полученные значения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Константы изотерм Ленгмюра
Table 2. Langmuir isotherm constants

Ион металла	K_L	$1/K \times S$	R'^*
Pb(II)	24,7	0,05	0,998
Cd(II)	21,5	0,03	9,998

* R' – коэффициент корреляции

Следует отметить, что при оценке сорбционной активности сорбента необходимо учитывать соблюдение многих факторов, в частности, высокую степень извлечения, простоту и экономичность получения сорбента, сорбционного процесса, возможность переработки отходов сорбции. В таблице 3 приведены степени извлечения, полученные при сорбции изученных катионов частицами субмикронного диоксида олова.

Таблица 3. Степень извлечения R ионов Pb(II) и Cd(II) частицами различных сорбентов: синтезированного диоксида олова, диоксида олова промышленного приготовления, оксида железа (III)

Table 3. The degree of extraction of Pb(II) and Cd(II) ions R by particles of various sorbents: synthesized tin dioxide, industrial tin dioxide, iron (III) oxide

Ион металла	R, %		
	SnO ₂ , синтезированный в работе, размер частиц 3 – 5 мкм	SnO ₂ промышленного производства, размер частиц 200 нм	Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O
Pb(II)	97	73,2	98 [17]; 100 [18]
Cd(II)	77	38,1	45,5 [17]; 65 [19]

По сравнению с диоксидом олова промышленного производства сорбционные характеристики полученного в работе вещества выше, особенно по отношению к ионам кадмия: степень извлечения синтезированного сорбента по отношению к ионам кадмия увеличилась в 2 раза, по отношению к ионам Pb(II) в 1,3 раза. Наблюдаемый эффект можно объяснить более высокой удельной поверхностью полученного диоксида олова.

Видно, что по сорбционной активности по отношению к ионам Pb(II) синтезированный диоксид олова не уступает указанным в литературе материалам, а по отношению к ионам кадмия степень извлечения превышает величины степени извлечения, приведенные в литературе.

Следует отметить, что установленная температура сорбции 20°C; значение pH 6,1 – 6,2, близкое к нейтральным значениям; быстрое время установления сорбционного равновесия 30 минут позволяет обходиться без существенных энергетических затрат на поддержание процесса сорбции, температурных параметров, кислотности среды. Отходы, образовавшиеся в результате сорбции ионов, указанных металлов Cd(II), Pb(II) частицами

субмикронного диоксида олова, достаточно легко переработать методами металлургии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены оптимальные условия синтеза диоксида олова субмикронного размера: при 20°C в системе $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 - \text{NaOH}$ – глицерин образуются частицы с размером частиц 3 – 5 мкм.
2. Доказана возможность стабилизации размера частиц субмикронного диоксида олова 10%-ным глицерином в соотношении 1 : 1000 к объему реакционной смеси.
3. Исследована сорбция ионов $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ частицами субмикронного диоксида олова.
4. Установлено, что сорбция указанных ионов описывается моделью Ленгмюра.
5. Оптимизация условий сорбции ионов $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ позволила достичь высокой сорбционной активности ионов металлов частицами диоксида олова субмикронного размера: степень извлечения для ионов $\text{Pb}(\text{II})$ составила 97,0%, ионов $\text{Cd}(\text{II})$ – 77,0%.
6. Диоксид олова может быть рекомендован для практического применения в качестве высокоэффективного сорбента для извлечения ионов $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. (2002). *Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века*. М.: РУДН.
2. Ильясова Р.Р., Саптаров Ю.Н., Князева О.А., Сапатрова Л.М., Когина Э.Н. (2018). Определение ионов тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии в плазме крови при интоксикации медно-цинковой колчеданной рудой. *Вестник Башкирского университета*. 23(2), 316–322. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2018.2.11>
3. Ильясова Р.Р., Саптарова Л.М., Когина Э.Н., Саптаров Ю.Н., Насибуллин А.Д., Каримова Г.И., Юрасов А.Ю. (2019). Определение тяжелых металлов в минерализатах биологических объектов методом атомно-абсорбционной спектроскопии. *Вестник Башкирского университета*. 24(1), 76–80. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.13>
4. Мур Дж., Рамамурти С. (1987). *Тяжелые металлы в природных водах*. М.: Мир.
5. Требования к качеству питьевой воды (СанПин 2.1.4.1074-01). http://water2you.ru/n-docs/pdk_sanpin/ (дата обращения 26.02.2021)
6. Беспаятнов Г.П., Кротов Ю.А. (1985). *Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде*. Справочник. Л.: Химия.
7. Долина Л.Ф. (2008). *Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов*. Днепропетровск: Континент.

8. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С. Синтез и свойства тонких пленок на основе фаз системы $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$. (2014). *Неорганические материалы*. 8, 874–880.
<https://doi.org/10.7868/s0002337x14080053>
9. Зима Т. (2017). Синтез и исследование трехмерных цветочно-подобных структур на основе диоксида олова. *Неорганические материалы*. 12, 1311.
<https://doi.org/10.7868/s0002337x17120090>
10. Рязузов А.П., Немкаева Р.Р., Гусейнов Н.Р. (2018). Влияние условий синтеза и наночастиц олова на структуру и свойства композитных тонких пленок $\alpha\text{-C:H<Sn>}$. *Физика и техника полупроводников*. 10, 1207–1259. <https://doi.org/10.21883/ftp.2018.10.46463.8785>
11. Максимова Н.К., Бирюков А.А., Севастьянов Ю.А., Черников Е.В. (2020). Структура и свойства сенсоров сероводорода на основе тонких пленок диоксида олова. *Журнал прикладной химии*. 93(3), 414–424. <https://doi.org/10.31857/s0044461820030147>
12. Лидин Р.А. (2000). *Химические свойства неорганических веществ*. М.: Химия.
13. Ровенский Б.В. (2008). *Лабораторный практикум по общей и биофизической химии*. М.: Наука.
14. ПНДФ 16.1:2.2.2:2.3.78-2013. Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков, сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии (2013). М.
http://standartgost.ru/g/%D0%9F%D0%9D%D0%94_%D0%A4_16.1:2.2.2:2.3.78-2013 (дата обращения 26.02.2021).
15. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. (1970) Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chim. Acta*. 42, 223–244.
16. Каплаушенко А.Г., Пряхин О.Р., Варинский Б.О., Юрченко И.О., Щербак М.О., Самелюк Ю.Г., Кучерявий Ю.М., Гулина Е.С. (2016). *Physical and chemical properties of dispersive systems*. Запорожье: ЗГМУ.
17. Grover V.A., Hu J.A., Shipley H.J. (2012). Adsorption and desorption of bivalent metals to hematite nanoparticles *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 86–92. <https://doi.org/10.1002/etc.712>
18. Shipley H.J., Engates R.E., Grover V.A. (2013). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by hematite nanoparticles: effect of sorbent concentration, pH, temperature, and exhaustion *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 1727–1736.
19. All-Saad K.A., Amr M.A., Hadi D.T. (2012). *Arab. J. Nuclear Sci. a. Applications*. 45(2), 335–346.

References:

1. Davydov S. L., Tarasov V. I. (2002). *Heavy metals as supertoxicants of the XXI century*. М.: RUDN. (in Russ.)
2. Ilyasova R. R., Saptarov Yu. N., Knyazeva O. A., Sapatrova L. M., Kogina E. N. (2018). Determination of heavy metal ions by atomic absorption spectrometry in blood plasma during intoxication with copper-zinc pyrite ore. *Bulletin of the Bashkir University*. 23(2), 316–322.
<https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2018.2.11>. (in Russ.)
3. Ilyasova R. R., Sapatrova L. M., Kogina E. N., Sattarov Yu. N., Nasibullin A. D., Karimova G. I., Yurasov, A. Y. (2019). Determination of heavy metals in mineralizate biological objects by the method of atomic absorption spectrometry. *Bulletin of the Bashkir University*. 24(1), 76–80.
<https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.13> (in Russ.)
4. Moore J., Ramamoorthy S. (1987). *Heavy metals in natural waters*. М.: World.
5. Requirements for the quality of drinking water (SanPiN 2.1.4.1074-01). http://water2you.ru/n-docs/pdk_sanpin/ (accessed 26.02.2021) (in Russ.)
6. Bepamyatnov G. P., Krotov Yu. A. (1985). *Maximum permissible concentrations of chemicals in the environment. Guide*. L.: Chemistry. (in Russ.)

7. Dolina L. F. (2008). *Modern equipment and technologies for wastewater treatment from heavy metal salts*. Dnipropetrovsk: The Continent. (in Russ.)
8. Borilo L. P., Petrovskaya T. S., Lyutova E. S. (2014). Synthesis and properties of thin films based on the phases of the $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ system. *Inorganic materials*. 8, 874–880. <https://doi.org/10.7868/s0002337x14080053> (in Russ.)
9. Zima T. (2017). Synthesis and research of three-dimensional flower-like structures based on tin dioxide. *Inorganic materials*. 12, 1311. <https://doi.org/10.7868/s0002337x17120090> (in Russ.)
10. Ryaguzov A. P., Nemkaeva R. R., Huseynov N. R. (2018). Influence of tin synthesis conditions and nanoparticles on the structure and properties of composite thin films a-C: H<Sn>. *Physics and engineering of semiconductors*. 10, 1207–1259. <https://doi.org/10.21883/ftp.2018.10.46463.8785> (in Russ.)
11. Maksimova N. K., Biryukov A. A., Sevastyanov Yu. A., Chernikov E. V. (2020). Structure and properties of hydrogen sulfide sensors based on thin tin dioxide films. *Journal of Applied Chemistry*. 93(3), 414–424. <https://doi.org/10.31857/s0044461820030147>.
12. Lidin R. A. *Chemical properties of inorganic substances*. (2000). M.: Chemistry.
13. Rovenskiy B. V. (2008). *Laboratory workshop on general and biophysical chemistry*. Moscow: The science.
14. PNDF 16.1:2.2:2.3.78-2013. Method of measuring the mass fraction of mobile forms of metals: copper, zinc, lead, cadmium, manganese, nickel, cobalt, chromium in samples of soils, soils, bottom sediments, sediments, and wastewater by atomic absorption spectrometry (2013). http://standartgost.ru/g/%D0%9F%D0%9D%D0%94_%D0%A4_16.1:2.2:2.3.78-2013 (accessed 26.02.2021) (in Russ.)
15. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. (1970) *Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems*. Croat. Chim. Acta. 42, 223–244.
16. Kaplaushenko A. G., Pryakhin O. R., Varinsky B. O., Yurchenko I. O., Shcherbak M. O., Samelyuk Yu. G., Kucheryaviy Yu. M., Gulina E. S. (2016). *Physical and chemical properties of dispersive systems*. Zaporozhye: ZSMU. (in Russ.)
17. Grover V.A., Hu J.A., Shipley H.J. (2012). Adsorption and desorption of bivalent metals to hematite nanoparticles *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 86–92. <https://doi.org/10.1002/etc.712>
18. Shipley H.J., Engates R.E., Grover V.A. (2013). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by hematite nanoparticles: effect of sorbent concentration, pH, temperature, and exhaustion. *Environ. Sci, Pollut. Res.* 20, 1727–1736.
19. All-Saad K.A., Amr M.A., Hadi D.T. (2012). *Arab. J. Nuclear Sci. a. Applications*. 45(2), 335–346.