

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬДЕГИД-ТИОМОЧЕВИННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПО ОТНОШЕНИЮ К ПАЛЛАДИЮ(II)**

С.Л. Дидух-Шадрина, Д.И. Беякович, В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, Е.О. Голубева

Светлана Леонидовна Дидух-Шадрина (ORCID 0000-0001-9491-2112)*, Дарья Игоревна Беякович (ORCID 0009-0005-5630-3291), Владимир Николаевич Лосев (ORCID0000-0001-5838-0913), Евгения Олеговна Голубева (ORCID 0000-0002-6567-7245)

Научно-исследовательский инженерный центр "Кристалл", Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041

E-mail: semdid@mail.ru*, darya.belyakovich25@mail.ru, losevvn@gmail.com, egolubeva@sfu-kras.ru

Евгений Викторович Елсуфьев (ORCID0000-0001-6584-6128)

Институт вычислительного моделирования СО РАН, Академгородок, 50, стр. 44, Красноярск, Российская Федерация, 660036

E-mail: elsufyevev@icm.krasn.ru

Для концентрирования палладия(II) предложены полимерные сорбенты с тиомочевинными группами - ПВФ-ТМ, полученные сополимеризацией поливинилового спирта с формальдегидом и тиомочевинной. Для большего разрыхления поверхности в процессе синтеза сорбента ПВФ-ТМ в реакционную смесь вводили крахмал. Синтезированные полимерные материалы исследованы методом ИК-спектроскопии. Установлено, что в синтезированном сорбенте имеются ациклические группы $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$, транс-форма эпокси-группы и $\text{-O-CH}_2\text{-O-}$, группы тиомочевины =C=S в составе цепи, что подтверждает со-конденсацию реагентов. Текстура поверхности сорбентов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Сорбенты имеют развитую неоднородную поверхность, образованную многочисленными разветвленными волокнами. Изучена термостойкость сорбентов. Показано, что сорбенты устойчивы до 200 °С на воздухе и при 50 °С в растворах 1М HCl. Исследованы закономерности извлечения палладия(II) синтезированными сорбентами. Количественное извлечение палладия(II) достигается в широком диапазоне кислотности от 2М HCl до pH 6. Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин. Сорбционная емкость по палладию(II) составляет 227 мкмоль/г. Изотермы сорбции удовлетворительно описываются моделью сорбции Ленгмюра. Сорбционные свойства синтезированных поливинилформальдегид-тиомочевинных материалов по отношению к палладию сравнены со свойствами полимерных серосодержащих сорбентов, описанных в литературе. Преимуществом полученных сорбентов являются малые времена установления сорбционного равновесия и широкий диапазон кислотности растворов, из которых наблюдается количественное извлечение палладия(II). Данные сорбенты могут быть рекомендованы для концентрирования палладия(II) из техногенных (промысловых и сточных) вод аффинажного производства и из растворов после переработки вторичных палладий содержащих материалов.

Ключевые слова: поливинилформальдегид-тиомочевинный сорбент, тиомочевинные функциональные группы, сорбция, палладий(II)

Для цитирования:

Дидух-Шадрина С.Л., Беякович Д.И., Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Голубева Е.О. Синтез и изучение сорбционных свойств поливинилформальдегид-тиомочевинных материалов по отношению к палладию(II). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 57–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7217.

For citation:

Didukh-Shadrina S.L., Belyakovich D.I., Losev V.N., Elsuf'ev E.V., Golubeva E.O. Synthesis and study of adsorption properties of polyvinyl-formaldehyde-thiourea materials in relation to palladium(II). *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 57–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7217.

**SYNTHESIS AND STUDY OF ADSORPTION PROPERTIES
OF POLYVINYL-FORMALDEHYDE-THIOUREA MATERIALS
IN RELATION TO PALLADIUM(II)**

S.L. Didukh-Shadrina, D.I. Belyakovich, V.N. Losev, E.V. Elsuf'ev, E.O. Golubeva

Svetlana L. Didukh-Shadrina (ORCID 0000-0001-9491-2112)*, Darya I. Belyakovich (ORCID 0009-0005-5630-3291), Vladimir N. Losev (ORCID 0000-0001-5838-0913), Evgenya O. Golubeva (ORCID 0000-0002-6567-7245)
Scientific Research Engineering center "Kristall", Siberian Federal University, Svobodny pr., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

E-mail: semdid@mail.ru*, darya.belyakovich25@mail.ru, losevvn@gmail.com, egolubeva@sfu-kras.ru

Evgeniy V. Elsuf'ev (ORCID 0000-0001-6584-6128)

Institute of Computational Modelling of Siberian Branch of the RAS, Akademgorodok, 55/44, Krasnoyarsk, 660036, Russia

E-mail: elsufyevev@icm.krasn.ru

Polymer adsorbents with thiourea groups - PVF-TU, obtained by copolymerization of polyvinyl alcohol with formaldehyde and thiourea, are proposed for concentrating Pd(II). Starch was added to the reaction mixture to further loosen the surface during the synthesis of the PVF-TU adsorbent. The IR spectra of the adsorbents contain bands characteristic of the acyclic group $\text{CH}_2\text{--O--CH}_2$, the trans-form of the epoxy group and $\text{--O--CH}_2\text{--O--}$, thiourea groups =C=S , which confirms the co-condensation of the reagents. Scanning electron microscopy showed that the adsorbent has a developed surface formed by numerous branched fibers. The heat resistance of the adsorbents was studied. It is shown that the adsorbents are stable up to 200 °C in air and up to 50 °C in 1M HCl solutions. The regularities of Pd(II) extraction by the synthesized adsorbents are studied. Quantitative extraction of Pd(II) is achieved in a wide acidity range from 2M HCl to pH 6. The time of establishing adsorption equilibrium does not exceed 5 min. The adsorption capacity for Pd(II) is 227 $\mu\text{mol/g}$. Adsorption isotherms are satisfactorily described by the Langmuir adsorption model. These adsorbents can be recommended for concentrating Pd(II) from washing and waste waters of refining production and from solutions after processing secondary palladium-containing materials.

Keywords: polyvinyl-formaldehyde-thiourea, thiourea functional groups, adsorption, palladium(II)

ВВЕДЕНИЕ

Палладий из-за своих специфических физико-химических и химических свойств относится к одному из важнейших материалов современной промышленности и используется во многих отраслях – электронике, гальванике, производстве катализаторов и др. [1]. Растущий спрос на палладий определяет интерес к способам его извлечения из вторичных сырьевых источников, в том числе из промышленных техногенных вод аффинажного производства, а также из растворов переработки палладий содержащих отходов электронной промышленности.

Для концентрирования палладия(II) предложен широкий перечень сорбентов различной природы, структуры и с различными функциональными группами. К ним относятся сорбенты на основе угля [2-5], кремнеземов [6-8], полимерных матриц [9-16]. Наиболее высокой селективностью

при извлечении палладия(II) из растворов с высоким содержанием цветных и тяжелых металлов обладают сорбенты с серосодержащими функциональными группами [6, 8, 17-20], в частности тиомочевина. Функциональные тиомочевинные группы данных сорбентов позволяют извлекать благородные металлы из разбавленных растворов хлороводородной кислоты и отделять их от преобладающих количеств сопутствующих ионов цветных и других металлов [15, 17-22].

Наибольший интерес представляют сорбенты, получающиеся в результате соконденсации тиомочевины с другими реагентами [15, 17-20]. Преимуществом таких сорбентов является легкость синтеза в водном растворе с использованием доступных реагентов и их высокая сорбционная емкость по благородным металлам. Однако большинство комплексообразующих смол характеризуются достаточно большими временами (60 мин и более) установления сорбционного равновесия при извлечении благородных металлов [16, 17, 20].

В настоящей работе представлены сорбционные материалы, синтезированные последовательной сополимеризацией тиомочевины с формальдегидом и поливиниловым спиртом, и результаты исследования их сорбционных свойств по отношению к палладию(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Исходный раствор Pd(II) с концентрацией 2 г/л готовили растворением точной навески препарата PdCl₂ (JSC «Aurat», Россия) в 2 М HCl. Рабочие растворы с меньшей концентрацией ионов металла готовили разбавлением исходных растворов. Для синтеза сорбентов использовали поливиниловый спирт ПВС-11/2 (АО «Невинномысский азот», Россия), тиомочевину («Универхимик», Россия), формалин технический («Химмедсервис», Россия), крахмал (Россия); все реактивы имели квалификацию х.ч. Необходимое значение pH растворов создавали с помощью NaOH, HCl квалификации ос.ч.

Аппаратура. Концентрацию Pd(II) в водном растворе определяли атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima5300DV («Perkin-Elmer», США) на длине волны 324,27 нм. Спектры диффузного отражения сорбентов в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокориметре Пульсар (НПО «Химавтоматика», Россия). Спектры приведены в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R)=(1-R)^2/2R$ – длина волны, нм. Ионномер SevenEasyS 20 («Mettler-Toledo», Швейцария) с комбинированным электродом InLabExpertPro использован для контроля pH растворов. ИК спектры полимерных сорбентов регистрировали в диапазоне 400–4000 см⁻¹, с разрешением 4 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 («Thermo scientific», США) с приставкой SmartOrbit. Термогравиметрический и ДСК-анализ сорбентов проводили на термоанализаторе STA 449C Jupiter («NETZSCH», Германия) в диапазоне температур 25–720 °С в платиновом тигле. Скорость изменения температуры 10 К/мин. Микроскопические фотографии поверхности получены на сканирующем электронном микроскопе ТМ-4000 («Hitachi», Япония).

Синтез сорбентов ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр. В конические колбы с пришлифованной пробкой вносили 15,2 г тиомочевины и растворяли в 135 мл дистиллированной воды. Для сорбента ПВФ-ТМ/кр дополнительно на данном этапе вводили 10 г крахмала для придания пористости. В по-

лученные растворы вводили 19 мл 37 %-ного формалина, гидроксид натрия до pH 8,5–9,5. Смеси нагревали на водяной бане при 60–70 °С в течение 30 мин. Затем в колбы вносили еще 13 мл 37% формалина и 4,4 г поливинилового спирта, перемешивали, выдерживая на водяной бане. После этого в растворы вводили 1 мл конц. HCl. Далее смеси выдерживали на водяной бане при постоянном перемешивании и температуре 60–70 °С в течение 2 ч. Растворы сливали, полученные сорбенты извлекали из реакционных колб и промывали 100 мл горячей (60 °С), затем 100 мл дистиллированной водой комнатной температуры и высушивали на воздухе. Выход продукта составил 47%.

Методика эксперимента. Сорбцию Pd(II) изучали в статическом режиме. В пробирки с притертой пробкой вводили раствор, содержащий 10 мкг Pd(II), добавляли HCl или NaOH для создания необходимого значения кислотности и дистиллированную воду до 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента ПВФ-ТМ или ПВФ-ТМ/кр, пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение 1–40 мин. Растворы декантировали и определяли в них остаточное содержание палладия методом АЭС-ИСП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Синтезированные сорбенты ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр исследованы методом ИК-спектроскопии. В ИК спектрах (рис. 1) имеется ряд характеристичных полос, которые отнесены к колебаниям N–H во вторичных аминах при 3170 см⁻¹, 3306 см⁻¹ и 3425 см⁻¹. Колебания вторичного амида проявляются в виде полосы при 1540 см⁻¹, 1270 см⁻¹. Полосы поглощения 1433, 1402, 1134 см⁻¹ относятся к –N–(C=S)–; а полосы в области 1614–1622 и 1238–1253, см⁻¹ – к колебаниям –(C=S) [21, 22]. Сшивка компонентов при реакции соконденсации может быть подтверждена наличием полос поглощения, характерных для простых эфиров CH₂–O–CH₂ 1090 см⁻¹, эпоксидной группы 960 см⁻¹ и группы –O–CH₂–O– при 940 см⁻¹.

Таким образом, наличие данных групп с различным сочетанием атомов O, S, N, отличающихся от исходных функциональных групп веществ, использованных при синтезе, может указывать на химический характер взаимодействия при соконденсации реагентов в процессе синтеза. А донорные атомы N и S в структуре сорбента могут быть эффективны при извлечении палладия(II).

Синтезированные сорбенты ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр представляют собой пористые дисперсные частицы (рис. 2). При 1000-кратном увеличении у них наблюдаются текстурные отличия.

Сорбент ПВФ-ТМ имеет два типа дисперсных частиц: округлой и разветвленной (дендритной) структуры, которые образованы нитевидными волокнами. Частицы сорбента ПВФ-ТМ/кр представляют собой глобулы, имеющие более плотную текстуру поверхности.

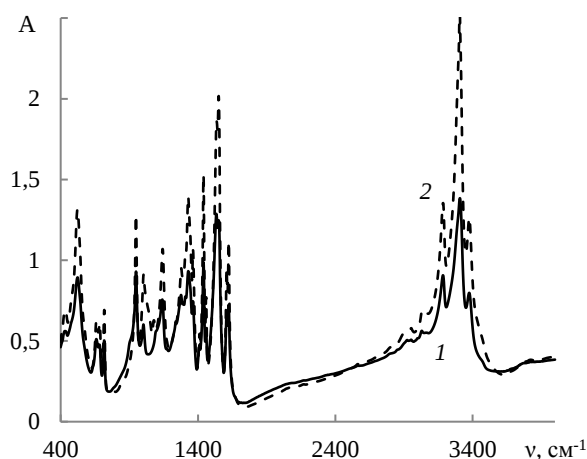


Рис. 1. ИК спектры сорбентов ПВФ-ТМ (1) и ПВФ-ТМ/кр (2)
Fig. 1. IR spectra of adsorbents PVF-TU (1) and PVF-TU/st (2)

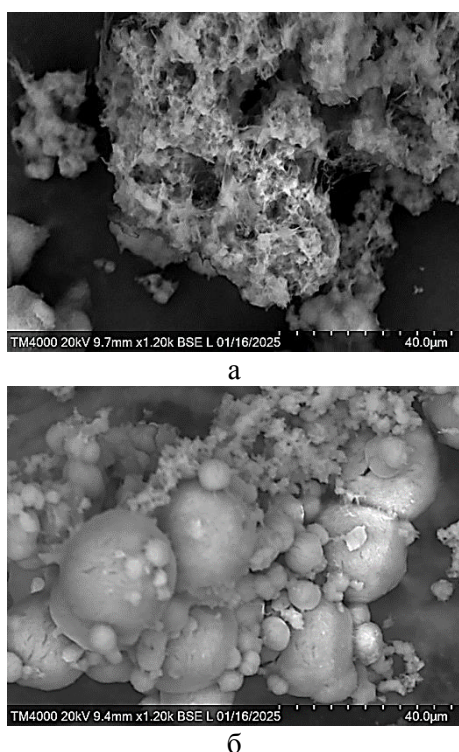


Рис. 2. СЭМ-изображения сорбентов ПВФ-ТМ (а) и ПВФ-ТМ/кр (б)

Fig. 2. SEM-images of adsorbents PVF-TU (a) and PVF-TU/st (б)

Исследована термическая устойчивость полимерных сорбентов ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр. При нагревании сорбента ПВФ-ТМ в диапазоне темпе-

ратур 25-170 °С происходит удаление влаги, приводящее к потере массы на 2,5%. Дальнейший нагрев пробы от 180 до 350 °С сопровождается уменьшением массы на 61,2%. При температуре 232,3 °С имеется эндотермический пик, который может быть связан с процессом пиролиза органической основы пробы. В диапазоне температур 400-650 °С потеря массы составила 30,6%. При нагревании сорбента ПВФ-ТМ/кр удаление влаги происходит в диапазоне температур 25-200 °С с потерей массы на 9,8%. Максимальное уменьшение массы сорбента происходит при нагреве от 200 до 440 °С и составляет 59,8%. Эндотермический пик наблюдается при температуре 210,7 °С. При дальнейшем нагреве образца потеря массы составила 27,6%.

При комнатной температуре синтезированные сорбенты устойчивы к воздействию растворов 0,01-2 М НСl. При увеличении температуры до 50 °С сорбенты растворяются в 2 М НСl на 60-70% в течение 60 мин.

Сорбенты ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр количественно (степень извлечения > 95%) извлекают Pd(II) в диапазоне кислотности от 2 М НСl до pH 6 (рис. 3). Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин.

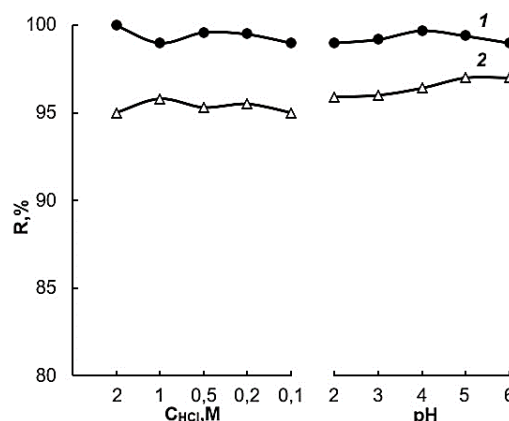


Рис. 3. Степень извлечения Pd(II) сорбентами ПВФ-ТМ (1) и ПВФ-ТМ/кр (2) в зависимости от кислотности раствора:

$C_{Pd} = 1$ мкг/мл; $V_{p-pa} = 10$ мл; $m_{сорб} = 0,1$ г; 25 °С; $t = 5$ мин
Fig. 3. The extraction degree of Pd(II) by the adsorbent PVF-TU (1) and PVF-TU/st (2) depending on the concentration of HCl and pH of the solution: $C_{Pd} = 1$ μg/mL; $V_{sol} = 10$ mL; $m_{sorb} = 0.1$ g; 25 °C; $t = 5$ min

Сорбционная емкость ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, по Pd(II) не зависит от кислотности среды и составляет 227 мкмоль/г. Изотермы сорбции имеют L-образный вид (рис. 4), что свидетельствует о высокой сорбционной способности данных сорбентов по отношению к низким концен-

трациям Pd(II). В оптимальных условиях сорбционного извлечения коэффициент распределения Pd(II) на обоих сорбентах составляет $1,7 \cdot 10^3$ см³/г. Сорбционная емкость сорбентов по Pd(II) не снижается при их хранении, как минимум, в течение 6 мес.

Экспериментальные изотермы сорбции удовлетворительно описываются моделью сорбции Ленгмюра. Значения коэффициентов корреляции $\geq 0,995$, расчетная максимальная сорбционная емкость составляет 256 мкмоль/г для ПВФ-ТМ и 250 мкмоль/г для ПВФ-ТМ/кр, что свидетельствует об адсорбции палладия в виде монослоя на однородных по энергии сорбционных центрах поверхности с полным ее заполнением ($K_L = 43$). Значения R_L находятся в диапазоне 0-1, что говорит о благоприятном протекании адсорбции.

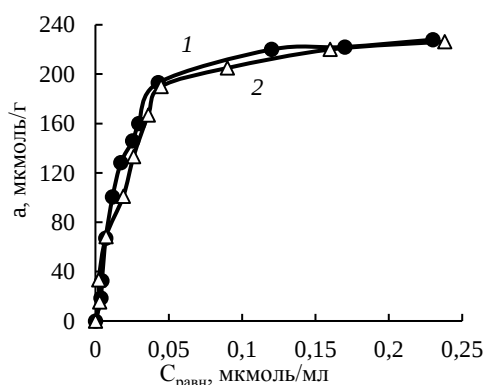


Рис. 4. Изотермы сорбции Pd(II) сорбентами ПВФ-ТМ (1) и ПВФ-ТМ/кр (2): $C_{HCl} = 1$ М; $t = 5$ мин

Fig. 4. Isotherms of Pd(II) adsorption with PVF-TU (1) and PVF-TU/st (2) adsorbents: $C_{HCl} = 1$ М; $t = 5$ min

В процессе сорбции Pd(II) происходит окрашивание сорбентов в оранжевый цвет. Интенсивность окраски сорбента ПВФ-ТМ/кр после извлечения Pd(II) выше, чем у ПВФ-ТМ. Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Pd(II) представляют собой ниспадающие кривые в диапазоне длин волн 380-720 нм (рис. 5). Форма спектра диффузного отражения поверхностных комплексов Pd(II) и его интенсивность не зависят от кислотности раствора и имеют идентичный вид, как при сорбции Pd(II) из 1 М HCl, в которых Pd(II) находится в форме $[PdCl_4]^{2-}$ и $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$, так и при сорбции из растворов с pH 2, в которых Pd(II) находится в виде смеси комплексов $[Pd(H_2O)_3Cl]^+$, $[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ [23]. Спектры диффузного отражения сорбентов ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр с сорбированным Pd(II) идентичны спектрам поверхностных комплексов Pd(II) с тиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема, что

свидетельствует об извлечении Pd(II) сорбентами ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр за счет комплексообразования.

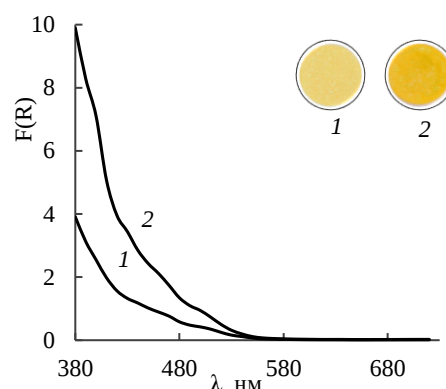


Рис. 5. Спектры диффузного отражения и фотографии сорбентов ПВФ-ТМ (1) и ПВФ-ТМ/кр (2) после извлечения Pd(II): $C_{Pd} = 25$ мкг/мл, $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{сорб} = 0,1$ г, 1 М HCl

Fig. 5. Diffuse reflectance spectra and photographs of adsorbents PVF-TU (1) and PVF-TU/st (2) after Pd(II) extraction: $C_{Pd} = 25 \mu\text{g/mL}$, $V_{sol} = 10$ mL, $m_{sorb} = 0.1$ g, 1 М HCl

Свойства сорбента ПВФ-ТМ по отношению к Pd(II) сравнены с сорбционной емкостью и условиями его извлечения некоторыми полимерными сорбентами, описанными в литературе (таблица). Как видно из таблицы, максимальная сорбционная емкость ПВФ-ТМ по Pd(II) сопоставима с сорбционной емкостью других полимерных сорбентов с тиомочевинными группами [15, 17], а преимуществами предложенного сорбента является возможность извлечения Pd(II) из более кислых сред и малое время установления сорбционного равновесия [15-20]. Кроме того, сорбент ПВФ-ТМ не требует длительного предварительного выдерживания в дистиллированной воде перед проведением сорбции в отличие от других полимерных смол [24, 25]. Исходя из приведенных результатов, ПВФ-ТМ может быть рекомендован в качестве недорогого сорбента для извлечения Pd(II) из техногенных вод промышленных предприятий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены полимерные сорбенты с тиомочевинными группами реакцией соконденсации тиомочевины, формальдегида и поливинилового спирта - ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр. Методом ИК-спектроскопии показано наличие в составе сорбентов серосодержащих групп ($=C=S$). Синтезированные сорбенты термически устойчивы на воздухе до 200 °C и в растворах 1 М HCl при комнатной температуре в течение 60 мин. Изучены сорбционные характеристики ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр по отно-

шению к Pd(II). Показано, что синтезированные сорбенты характеризуются малыми временами установления сорбционного равновесия (5 мин) и широким диапазоном кислотности растворов (от 2 М HCl до pH 6), из которых достигается количественное извлечение Pd(II). Сорбционная емкость сор-

бентов ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр по Pd(II) сохраняется при их длительном хранении, как минимум, в течение 6 месяцев. Таким образом, сорбенты ПВФ-ТМ и ПВФ-ТМ/кр могут быть рекомендованы для извлечения Pd(II) из техногенных вод или из растворов переработки вторичного сырья.

Таблица

Сравнительные данные сорбционных характеристик некоторых полимерных сорбентов по отношению к Pd(II), приведенных в литературе

Table. Comparative data for the adsorption of Pd(II) by various adsorbents reported in the literature

Сорбент	pH	Время сорбции	Сорбционная емкость	Источник
Меламин-формальдегид-тиомочевинная смола	4	20 мин	144 мкмоль/г	[15]
Меламин-формальдегидная смола	2-4	60 мин	860 мкмоль/г	[16]
Тиомочевино-формальдегидная смола	4	180 мин	300 мкмоль/г	[17]
Полиакриламино-тиомочевинные волокна	2	10 мин	1,56 ммоль/г	[19]
Мембраны из нановолокон поливинилового спирта/малеинового ангидрида/акрилоилтиоамидного мономера	1,1	60 мин	69,9 мг/г (45 °C)	[20]
ПВФ-ТМ	2-0,01 М HCl	5 мин	227 мкмоль/г	Эта работа

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания FSRZ-2020-0013, выделенного Министерством образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state assignment FSRZ-2020-0013, allocated by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation to the Siberian Federal University.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы аналитического контроля в производстве редких и драгоценных металлов. *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2018. Т. 24. Вып. 3. С. 19–35. DOI: 10.17073/0021-3438-2018-3-19-35.

2. Бардыш А.В., Высотина А.Е., Калинин Р.Г., Трошкина И.Д. Сорбция платиновых элементов углеродным композитом из солянокислого раствора аффинажного производства. *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2024. Т. 24. Вып. 4. С. 520–529. DOI: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12408.

3. Высотина А.Е., Слепченко Г.Б. Изучение сорбции ионов платины, палладия и родия на углеродном сорбенте. *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2023. Т. 23. Вып. 5. С. 848–857. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11719.

4. Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н. Определение серебра и палладия методами атомной спектроскопии после сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. Вып. 8. С. 5–10.

5. Еремينا А.О., Головина В.В., Соболев А.А., Чесноков Н.В. Сорбционное извлечение палладия углеродными сорбентами из водных растворов. *Журн. Сибир. Фед. Унта. Химия*. 2015. Т. 8. Вып. 4. С. 541–549. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-4-541-549.

6. Буслаева Т.М., Эрлих Г.В., Волчкова Е.В., Мингалев П.Г., Панинас Н.С. Комплексообразование в процессе

REFERENCES

1. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Problems of analytical control in production of rare and precious metals. *Izv. Vuzov. Tsvetnaya Metallurg.* 2018. V. 24. N 3. P. 19–35 (in Russian). DOI: 10.17073/0021-3438-2018-3-19-35.

2. Berdysh A.V., Vysotina A.E., Kalinin R.G., Troshkina I.D. Sorption of platinum elements by carbon composite from hydrochloric acid solution of the refining plant. *Sorbts. Khromatograf. Protsessy*. 2024. V. 24. N 4. P. 520–529 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12408.

3. Vysotina A.E., Slepchenko G.B. Study of sorption of platinum, palladium and rhodium ions on a carbon sorbent. *Sorbts. Khromatograf. Protsessy*. 2023. V. 23. N 5. P. 848–857 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11719.

4. Grazhulene S.S., Telegin G.F., Zolotareva N.I., Red'kin A.N. Determination of silver and palladium by atomic spectrometry after sorption concentration on carbon nanotubes. *Zavodskaya Laboratory. Diagnostika Mater.* 2015. V. 81. N 8. P. 5–10 (in Russian).

5. Eremina A.O., Golovina V.V., Sobolev A.A., Chesnokov N.V. Sorption of Palladium by Carbon Sorbents from Aqueous Solutions. *Zhurn. Sibir. Fed. Univ. Khim.* 2015. V. 8. N 4. P. 541–549 (in Russian). DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-4-541-549.

6. Buslaeva T.M., Ehrlich G.V., Volchkova E.V., Mingalev P.G., Panina N.S. Complexation during the sorption of palladium(II) ions by chemically modified silica. *Zhurn. Neorg.*

- сорбции ионов палладия(II) химически модифицированными кремнеземами. *Журн. Неорг. Химии*. 2022. Т. 67. Вып. 8. С. 1095–1107. DOI: 10.31857/S0044457X22080050.
7. Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Применение кремнезема с иммобилизованной 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоокислотой для сорбционно-фотометрического определения палладия. *Журн. Аналит. Химии*. 2019. Т. 74. Вып. 8. С. 574–579. DOI: 10.1134/S0044450219080061.
 8. Буслаева Т.М., Волчкова Е.В., Борягина И.В. Применение азот- и серосодержащих химически модифицированных кремнезёмов для селективной сорбции палладия. *Цветные металлы*. 2024. Вып. 1. С. 24–32. DOI: 10.17580/tsm.2024.01.03.
 9. Хорозова О.Д., Дальнова Ю.С., Бабкин А.В., Мельникова И.М., Трасцина А.С., Шукман Е.С. Синтез и физико-химические свойства 1-карбоксит-2-/пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана при сорбции тяжелых, благородных и редкоземельных элементов. *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2024. Т. 24. Вып. 1. С. 76–87. DOI: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12029.
 10. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K., Kapitanova E.I., Neudachina L.K. Methods for correction of selectivity of N-(2-sulfoethyl)chitosan-based materials towards platinum(IV) and palladium(II) ions. *Separation Sci. Technol.* 2019. V. 54. N 1. P. 42–50. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.025.
 11. Абилова У.М., Гашимова Э.Н., Чырагов Ф.М. Концентрирование и исследование палладия (II) сорбентом, содержащим фрагменты 3-нитро-4-сульфо аминобензола. *Modern Sci.* 2020. V. 8. Вып. 2. С. 25–31.
 12. Ermakova T.G., Schaulina L.P., Kuznetsova N.P., Ratoovsky G.V., Uzlova E.M., Prozorova G.F., Favorsky A.E. Sorption concentration of palladium by a nitrogen-containing heterocyclic copolymer. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2017. V. 66. N 6. P. 1104–1108. DOI: 10.1007/s11172-017-1861-1.
 13. Алифханова Л.М., Лопунова К.Я., Марчук А.А., Петрова Ю.С., Пестов А.В., Неудачина Л.К. Особенности сорбционного концентрирования ионов благородных металлов сульфэтилированными аминополимерами. *Журн. Неорг. Химии*. 2021. Т. 66. Вып. 6. С. 814–821. DOI: 10.31857/S0044457X21060027.
 14. Анпилогова Г.Р., Муринов Ю.И. Извлечение палладия(II) и платины(IV) гетероцепными комплексобразующими сорбентами из модельных растворов выщелачивания отработанных промышленных катализаторов и отработанного раствора аффинажного производства. *Журн. Прикл. Химии*. 2021. Т. 94. Вып. 3. С. 324–331. DOI: 10.31857/S0044461821030063.
 15. Birinci E., Gülfen M., Aydin A.O. Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 95. N 1–2. P. 15–21. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.04.002.
 16. Nakanishi Y., Hara Y., Miyamoto R., Nakanishi K., Kanamori K. Highly porous melamine-formaldehyde monoliths with controlled hierarchical porosity toward application as a metal scavenger. *Mater. Adv.* 2021. V. 2. N 8. P. 2604–2608. DOI: 10.1039/D1MA00034A.
 17. Muslu N., Gülfen M. Selective separation and concentration of Pd(II) from Fe(III), Co(II), Ni(II), and Cu(II) ions using thiourea-formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. N 6. P. 3316–3324. DOI: 10.1002/app.33509.
 18. El Khoueiry C., Giusti F., Lelong E., Arrachart G., Nsouli B. Thiourea resole polymers for recovery of noble element. *Hydrometallurgy*. 2024. V. 223. N 2. P. 106–201. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106201.
 19. Gong B., Wang Y. ICP-AES determination of traces of noble metal ions pre-concentrated and separated on a new polyacrylacrylaminothiourea chelating fiber. *Analyt. Bioanalyt. Chim.* 2022. V. 67. N 8. P. 1095–1107 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044457X22080050.
 7. Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K. The use of silica with immobilized 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid for the sorption-photometric determination of palladium. *J. Analyt. Chem.* 2019. V. 74. N 8. P. 738–743. DOI: 10.1134/S0044450219080061.
 8. Buslaeva T.M., Volchkova E.V., Boryagina I.V. Application of nitrogen- and sulfur-containing chemically modified silicas for selective sorption of palladium. *Tsvetnye Metal.* 2024. N 1. P. 24–32 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2024.01.03.
 9. Khorozova O.D., Dalnova Yu.S., Babkin A.V., Melnikova I.M., Tryastina A.S., Shukman E.S. Synthesis and physicochemical properties of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane during the sorption of heavy, noble, and rare earth elements. *Sorbts. Khromatograf. Protessy*. 2024. V. 24. N 1. P. 76–87 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12029.
 10. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K., Kapitanova E.I., Neudachina L.K. Methods for correction of selectivity of N-(2-sulfoethyl)chitosan-based materials towards platinum(IV) and palladium(II) ions. *Separation Sci. Technol.* 2019. V. 54. N 1. P. 42–50. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.025.
 11. Abilova U.M., Hashimova E.N., Chiragov F.M. Concentration and investigation of palladium (II) by a sorbent containing fragments of 3-nitro-4-sulfo aminobenzene. *Modern Sci.* 2020. V. 8. N 2. P. 25–31 (in Russian).
 12. Ermakova T.G., Schaulina L.P., Kuznetsova N.P., Ratoovsky G.V., Uzlova E.M., Prozorova G.F., Favorsky A.E. Sorption concentration of palladium by a nitrogen-containing heterocyclic copolymer. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2017. V. 66. N 6. P. 1104–1108. DOI: 10.1007/s11172-017-1861-1.
 13. Alifkhanova L.M., Lopunova K.Y., Marchuk A.A., Petrova Y.S., Pestov A.V., Neudachina L.K. Features of sorption concentration of noble metal ions by sulfoethylated aminopolymers. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2021. V. 66. N 6. P. 814–821 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044457X21060027.
 14. Anpilogova G.R., Murinov Yu.I. Extraction of palladium(II) and platinum(IV) by heterochain complexing sorbents from model leaching solutions of spent industrial catalysts and spent refining solution. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2021. V. 94. N 3. P. 324–331 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044461821030063.
 15. Birinci E., Gülfen M., Aydin A.O. Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 95. N 1–2. P. 15–21. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.04.002.
 16. Nakanishi Y., Hara Y., Miyamoto R., Nakanishi K., Kanamori K. Highly porous melamine-formaldehyde monoliths with controlled hierarchical porosity toward application as a metal scavenger. *Mater. Adv.* 2021. V. 2. N 8. P. 2604–2608. DOI: 10.1039/D1MA00034A.
 17. Muslu N., Gülfen M. Selective separation and concentration of Pd(II) from Fe(III), Co(II), Ni(II), and Cu(II) ions using thiourea-formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. N 6. P. 3316–3324. DOI: 10.1002/app.33509.
 18. El Khoueiry C., Giusti F., Lelong E., Arrachart G., Nsouli B. Thiourea resole polymers for recovery of noble element. *Hydrometallurgy*. 2024. V. 223. N 2. P. 106–201. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106201.
 19. Gong B., Wang Y. ICP-AES determination of traces of noble metal ions pre-concentrated and separated on a new polyacrylacrylaminothiourea chelating fiber. *Analyt. Bioanalyt.*

- Hydrometallurgy*. 2024. V. 223. N 2. P. 106–201. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106201.
19. **Gong B., Wang Y.** ICP-AES determination of traces of noble metal ions pre-concentrated and separated on a new polyacrylaminothiourea chelating fiber. *Analyt. Bioanal. Chem.* 2002. V. 372. N 4. P. 597–600. DOI: 10.1007/s00216-001-1207-5.
 20. **Zeytuncu B., Akman S., Yucel O., Kahraman M.V.** Synthesis and Adsorption Application of in Situ Photo-Cross-Linked Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)-Based Nanofiber Membranes. *Water, Air, Soil Pollut.* 2015. V. 226. N 6. P. 1–20. DOI: 10.1007/s11270-015-2326-5.
 21. **Atia A.A.** Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films. *Hydrometallurgy*. 2005. V. 80. N 1-2. P. 98–106. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.07.004.
 22. **Yirikoglu H., Gülfen M.** Separation and Recovery of Silver(I) Ions from Base Metal Ions by Melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) Chelating Resin. *Separat. Sci. Technol.* 2008. V. 43. N 2. P. 376–388. DOI: 10.1080/01496390701787305.
 23. **Дрогобужская С.В., Широкая А.А., Соловьев С.А.** Сорбционное извлечение платиновых металлов из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов волокнами ФИБАН. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5982.
 24. **Абдувалиева М.Ж., Эрмуратова Н.А., Тураев Х.Х., Корнилов К.Н., Касимов Ш.А.** Синтез и исследование свойств комплексообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида и бромкрезолового пурпурового. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 35–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6949.
 25. **Эрмуратова Н.А., Тураев Х.Х., Корнилов К.Н., Роева Н.Н.** Синтез и изучение комплексообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида и аминокислоты при помощи ИК-спектроскопии и сканирующего электронного микроскопа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 31–38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6626.
 - Chem.* 2002. V. 372. N 4. P. 597–600. DOI: 10.1007/s00216-001-1207-5.
 20. **Zeytuncu B., Akman S., Yucel O., Kahraman M.V.** Synthesis and Adsorption Application of in Situ Photo-Cross-Linked Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)-Based Nanofiber Membranes. *Water, Air, Soil Pollut.* 2015. V. 226. N 6. P. 1–20. DOI: 10.1007/s11270-015-2326-5.
 21. **Atia A.A.** Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films. *Hydrometallurgy*. 2005. V. 80. N 1-2. P. 98–106. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.07.004.
 22. **Yirikoglu H., Gülfen M.** Separation and Recovery of Silver(I) Ions from Base Metal Ions by Melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) Chelating Resin. *Separat. Sci. Technol.* 2008. V. 43. N 2. P. 376–388. DOI: 10.1080/01496390701787305.
 23. **Drogobuzhskaya S.V., Shirokaya A.A., Solov'ev S.A.** Sorption extraction of platinum metals from chloride-sulfate and sulfate acidic solutions by polyacrylonitrile fibers FIBAN. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 11. P. 117–125 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5982.
 24. **Abduvalieva M.Zh., Ermuratova N.A., Turaev Kh.Kh., Kornilov K.N., Kasimov Sh.A.** Synthesis and study of the properties of a complexing sorbent based on carbamide, formaldehyde and bromocresol purple. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 35–44 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6949.
 25. **Ermuratova N.A., Turaev Kh.Kh., Kornilov K.N., Roeva N.N.** Synthesis and study of a complexing sorbent, based on urea, formaldehyde and aminoacetic acid, using IR spectroscopy and scanning electron microscope. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 31–38 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6626.

Поступила в редакцию 06.02.2025

Принята к опубликованию 07.04.2025

Received 06.02.2025

Accepted 07.04.2025