



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 543.054:544.175
doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12024

Сорбция элементов Cu, Gd, V, Mn и Fe гидрогелями с идентификацией их комплексов в твердой фазе полимерного лиганда методом ЭПР

Яна Игоревна Симакина^{1✉}, Елена Александровна Уголкова²,
Алла Владимировна Михайлова¹, Николай Николаевич Ефимов²,
Вадим Викторович Минин²

¹Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,
yana.igorevna@list.ru[✉]

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Аннотация. Поиск новых сорбентов для концентрирования веществ – одна из важных задач аналитической химии в плане современного мониторинга водных объектов. Источники водоснабжения необходимо регулярно контролировать, качество природной воды также является показателем состояния экосистем. Применение сорбентов при отборе воды для анализа упрощает подготовку сложных проб, позволяет применять для определения абсорбата твердый концентрат и оперативно регистрировать результаты многоэлементными инструментальными методами в портативном исполнении *in situ*. Нами предложено в качестве сорбентов нового типа для этих целей использовать слабосшитые полимерные гидрогели (СПГ) на основе полиакриламида. В отличие от традиционных сорбентов, гидрогели сильно набухают в воде (рН 4-7), что позволяет проводить сорбцию элементов не только на поверхности, но и внутри гранул СПГ. Сорбцию проводят в статическом режиме, поместив навеску СПГ в определенный объем пробы воды, с последующим высушиванием на воздухе при 70-100°C.

Цель данной работы – получение и изучение методом ЭПР спектров твердых полимерных концентратов СПГ в плане подтверждения сорбции элементов в СПГ для дальнейшей разработки методик пробоподготовки различных водных объектов. Для этого получали индивидуальные и бинарные полимерные комплексы парамагнитных элементов Cu(II), Gd(III), V(IV), Mn(II) и Fe(III) из модельных растворов их солей (от 10⁻⁷ (ИНАА) до 10⁻³ (ЭПР) моль/дм³) и высушивали. Для подтверждения сорбции и надежного связывания элементов в полимерные комплексы использовали метод ЭПР-спектроскопии при 293 К. Экспериментально полученные новые спектры ЭПР сравнивали с теоретическими. Моделирование сложных спектров ЭПР проводили с использованием оригинального программного пакета, разработанного в ИОНХ РАН.

Показано, что при высушивании СПГ полностью освобождается от молекул воды, а сорбция металлов зависит от рН, увеличиваясь с увеличением рН раствора. При совместном присутствии ионы металлов образуют более сложные соединения, чем в случае индивидуальной сорбции. Для спектров комплексов с СПГ были посчитаны константа сверхтонкой структуры (СТС) и g-фактор для всех образцов. Определено, что при комплексообразовании металлов с СПГ ближайшая координационная сфера сильно искажается, причем природа искажения лигандного окружения зависит от элемента. В случае системы Cu(II) и V(IV) наблюдается аддитивность спектров ЭПР, а в случае Cu и Gd(III) – нет. В любом случае подтверждается образование прочных и устойчивых полимерных комплексов.

Сорбционное концентрирование с использованием СПГ предложено в качестве пробоподготовки природных и техногенных водных систем путем перевода определяемых ионов в твердый концентрат гидрогеля для дальнейшего его анализа многоэлементными инструментальными методами (например, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) и др.).



Ключевые слова: гелеобразующие акрилаты, сорбция элементов, абсолютное концентрирование, пробоподготовка воды, тяжелые металлы, ЭПР спектроскопия, магнитные свойства полимерных комплексов.

Благодарности: исследования методом ЭПР спектроскопии проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Выполнено за счет средств бюджетного финансирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Для цитирования: Симакина Я.И., Уголкина Е.А., Михайлова А.В., Ефимов Н.Н., Минин В.В. Сорбция элементов Cu, Gd, V, Mn и Fe гидрогелями с идентификацией их комплексов в твердой фазе полимерного лиганда методом ЭПР // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 1. С. 111-119. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12024>

Original article

Sorption of the Cu, Gd, V, Mn, and Fe elements by hydrogels with identification of their complexes in the solid phase of the polymer ligand using EPR

Yana I. Simakina¹✉, Elena A. Ugolkova², Alla V. Mikhailova¹,
Nikolai N. Efimov², Vadim V. Minin²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, [yana.igorevna@list.ru](mailto: yana.igorevna@list.ru)✉

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract. The search for new sorbents for the concentration of substances is among the important tasks of analytical chemistry regarding the monitoring of water bodies in modern times. It is necessary to regularly control water supply sources, and the quality of natural water is also an indicator of the health of ecosystems. The use of sorbents when collecting water for analysis simplifies the preparation of complex samples, allowing to use a solid concentrate to determine the absorbate and quickly record the results using multi-element *in situ* instrumental methods. We suggested using cross-linked polyacrylates (CLPs) based on polyacrylamide as a new type of sorbent for these purposes. Unlike traditional sorbents, hydrogels noticeably swell in water (pH 4-7), which allows conducting the sorption of elements not only on the surface but also inside CLP granules. Sorption is conducted in a static mode by placing a weighed portion of CLP in a certain volume of water sample and by further drying in air at 70-100°C.

The purpose of this work was to obtain and study solid polymer concentrates of CLP using EPR spectroscopy in order to confirm the sorption of elements in CLP for the further development of methods for the preparation of samples of various water bodies. To do this, we obtained individual and binary polymer complexes of paramagnetic elements Cu(II), Gd(III), V(IV), Mn(II), and Fe(III) from model solutions of their salts (from 10⁻⁷ (INAA) to 10⁻³ (EPR) mol/dm³) and dried them. To confirm the sorption and reliable binding of elements into polymer complexes, we used ESR spectroscopy at 293 K. The experimentally obtained new EPR spectra were compared with the theoretical ones. Complex EPR spectra were simulated using original software developed at the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

It was shown that upon drying CLPs completely disengaged from water molecules, while the sorption of metals depended on the pH and grew with an increase in the solution's pH. In case of joint presence, metal ions formed more complex compounds as compared to individual sorption. The hyperfine structure constant (HSC) was calculated for the spectra of complexes with CLPs and g-factor was calculated for all samples. It was determined that in the course of the formation of metal complexes with CLPs, the nearest coordination sphere was greatly distorted, while the nature of the distortion of the ligand environment depended on the element. In case of the Cu(II) and V(IV) system, we observed additivity of the EPR spectra, but in case of Cu and Gd(III) it was not recorded. In any case, the formation of strong and stable polymer complexes was confirmed.

Sorption concentration using CLPs was proposed as a method of sample preparation of natural and technogenic water systems by transferring the determined ions into a solid hydrogel concentrate in order to be further analysed using multi-element instrumental methods (for example, X-ray fluorescence analysis (XRF), instrumental neutron activation analysis (INAA), etc.).

Keywords: gel-forming acrylates, sorption of elements, absolute concentration, sample preparation of water, heavy metals, EPR spectroscopy, magnetic properties of polymer complexes.



Acknowledgments: EPR spectroscopy was conducted using the equipment of the Centre for Collective Use of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences. Performed at the expense of budgetary financing of the Federal State Budgetary Institution of Science, the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOHI RAS)

For citation: Simakina Ya.I., Ugolkova E.A., Mikhailova A.V., Efimov N.N., Minin V.V. Sorption of the Cu, Gd, V, Mn, and Fe elements by hydrogels with identification of their complexes in the solid phase of the polymer ligand using EPR. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(1): 111-119. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12024>

Введение

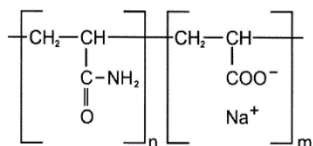
Слабосшитые полимерные гидрогели (СПГ) на основе полиакриламида — особый класс высокомолекулярных соединений, обладающих равновесным набуханием в воде и водных растворах [1-3]. В настоящее время наиболее изучены их свойства накопления и удерживания влаги [1, 3]. Нами предложено использовать СПГ в качестве перспективных сорбентов для концентрирования элементов из водных сред [2, 4]. Сорбционные методы на основе неорганических и синтетических сорбентов нашли широкое применение в химическом анализе [5] для селективного выделения определяемых компонентов. Сорбенты на основе гидрогелей дополняют список эффективных современных сорбентов в тех случаях, когда объект удален от лаборатории, нет возможности правильного хранения проб воды ($\leq 20^\circ\text{C}$), в наличии малый объем пробы и в некоторых других. Концентрирование микро- и макрокомпонентов воды в твердую фазу небольшого объема позволяет при отборе жидких проб исключить добавление в них консервирующих агентов, упростить хранение проб и их доставку в лабораторию, провести экспрессный скрининг твердого концентрата многоэлементными инструментальными методами (РФА, ИНАА и подобными). Для развития этого направления аналитической химии проведено исследование нового поколения таких систем на основе гидрофильных СПГ методом ЭПР-спектроскопии и изучены структурные параметры полимерных комплексов. ЭПР-спектроскопия является информативным неразрушающим методом исследования парамагнитных веществ и материалов [2,

4-10]. Метод широко применяется в фундаментальных и прикладных исследованиях — химии, нефтехимии, геологии, медицине и др. Цель данной работы — получение и исследование твердых полимерных концентратов СПГ для разработки методик пробоподготовки водных объектов. Для этого получали индивидуальные и бинарные полимерные комплексы парамагнитных элементов (Cu(II), Gd(III), V(IV), Mn(II) и Fe(III)) из модельных растворов их солей и высушивали. Для подтверждения сорбции и надежного связывания элементов в полимерные комплексы использовали метод ЭПР-спектроскопии. Экспериментально полученные спектры ЭПР сравнивали с теоретическими.

Экспериментальная часть

Использовали соли металлов ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Gd_2O_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ч.д.а. Растворение навесок проводили согласно [11] с использованием серной и соляной кислот (ос.ч.) и дистиллированной воды. Навески отбирали на аналитических весах фирмы ОХАУС РА64С (производство Китай) с наибольшим пределом взвешивания 65 г и дискретностью 0.1 мг. Класс точности по ГОСТ 24104-1. Для измерений ЭПР взвешивали гидрогель с точностью ± 0.001 г. Готовили растворы с концентрациями 10^{-4} - 10^{-3} моль/дм³. Сорбцию ионов металлов СПГ проводили в статических условиях из модельных растворов (диапазон pH от 1 до 5) в режиме абсолютного концентрирования. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 1) и аммиачно-ацетатные растворы (pH 3 и 5). Сорбцию проводили из индивидуальных

или бинарных растворов. Использовали СПГ с размером гранул 1-2 мм, гидрогель – сшитый сополимер акриламида/акриловой кислоты (90:10) марки «Штокосорб» Мисго (Германия), структурная формула звена приведена ниже:



Рассчитанная молекулярная масса звена полимера акриламида – 71.09 г/моль. В исследуемый раствор объемом 25 см³ добавляли навеску гидрогеля (0.1 г), выдерживали 15-20 мин. Далее, после набухания, СПГ высушивали в сушильном шкафу SNOЛ при 105°С досуха. Полноту сорбции контролировали методом АЭС-ИСП, анализируя смыв со стаканчика, она составляла ≥99%. Для регистрации сигнала на ЭПР-спектрометре достаточно СПГ массой от 0.036 до 0.067 г.

Спектры ЭПР твердой фазы регистрировали на радиоспектрометре ЭПР Bruker ELEXSYS E680X при различных соотношениях металл : СПГ в X-диапазоне (рабочая частота ~9.8 ГГц). Спектры регистрировали в одних и тех же условиях при одинаковых значениях основных параметров спектрометра. Работа с твердыми образцами значительно упрощает процесс регистрации спектров и повышает чувствительность метода за счет концентрирования элементов и отсутствия воды, отрицательно влияющей на добротность резонатора и, как следствие, на чувствительность прибора. Полученные при совместном присутствии элементов сложные спектры обрабатывали с помощью комплекса компьютерных программ, описанных в работе [8].

Обсуждение результатов

Использовали одно из свойств СПГ: при высыхании гидрогеля вода из него полностью удаляется, а имеющиеся в ней вещества удерживаются в фазе полимера и полученный таким образом твердый

гидрогель назван полимерным концентратом [2, 4, 12].

Зависимость сорбции Cu(II) и Mn(II) от pH исходного раствора по данным ЭПР. Готовили модельные растворы Cu(II) и Mn(II) с содержанием ионов металлов 10⁻³ моль/дм³ при значениях pH 1, 3 и 5.5. Исходный объем раствора – 30 см³. Высушивали полимер. Затем регистрировали спектры ЭПР. Величина сигнала ЭПР оценивалась графически по площади спектра поглощения. Результаты приведены ниже (см²):

pH	1	3	5
Cu(II)	2.5	9.4	10.9
Mn(II)	2	5.3	22

Видно, что при увеличении pH раствора сорбируется больше металла. Это согласуется с состоянием СПГ в нейтральных средах: гранулы СПГ сильно набухают, что резко увеличивает их рабочую поверхность и объем, чего не происходит в кислых растворах.

Исследование комплексов Cu(II) и Gd(III) с СПГ при совместном присутствии. Выбор этих элементов сделан на основании их различных параметров спин-гамильтониана (СГ), т.е. спектры ЭПР не должны полностью «закрывать» друг друга. Так, g-тензоры для меди(II) лежат в пределах 2.34-2.1, а для гадолиния(III) в кристаллах g=1.995. Получив экспериментальные спектры ЭПР индивидуальных соединений, а также при их совместном присутствии и, построив их теоретические аналоги, сравнивали все спектры ЭПР. Для этого применяли комплекс специально разработанных программ, который предназначен для расшифровки спектров сложных смесей спиновых аддуктов. На рис. 1 показаны экспериментальные и теоретические спектры ЭПР индивидуальных соединений гадолиния(III) (а), меди(II) (b) с СПГ и в их совместном присутствии (с), а также углы, определяющие ориентацию полимерного «кристалла» (d).

Спиновой гамильтониан, описывающий спектр Gd(III) (рис. 1, а), включает в

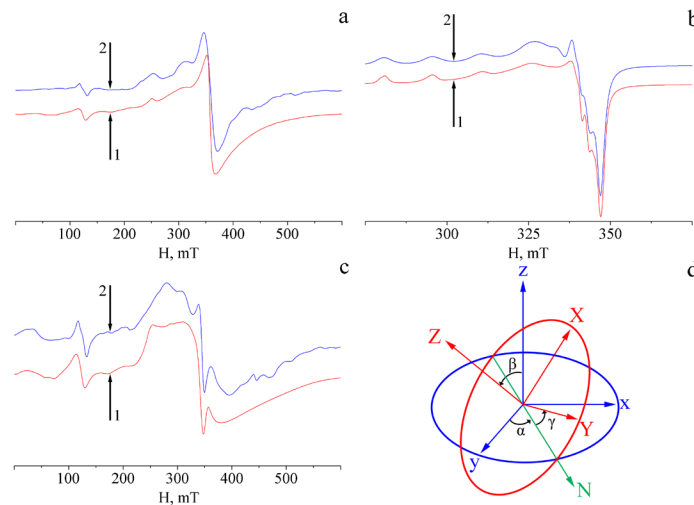


Рис. 1. Спектры ЭПР с СПГ ионов Gd(III) (a), Cu(II) (b), смеси (c), углы Эйлера α , β , γ при переходе из системы осей хуз в систему осей XYZ (d), 293К. 1 – эксперимент, 2 – симуляция с параметрами СПГ:

(a) СПГ(1): $C_1=9.1\%$, $g=1.995$, $D=6.454 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $B_4=5.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $B_4^0=3.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$,
 $C_2=90.9\%$, $g=1.995$, $D=4.771 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $B_4=9.0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, $B_4^0=1.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

(b) СПГ(2): $g_z=2.329$ $g_x=2.093$ $g_y=2.052$
 $A=1.566 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, $B=2.57 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $C=2.05 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $\alpha=-15.26^\circ$, $\beta=-5.71^\circ$, $\gamma=-0.43^\circ$.

(c) СПГ(1): $C_{1\text{Gd}}=21.88\%$, $g=1.995$, $D=3.947 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, $E=4.583 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $B_4=-1.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$,
 $B_4^0=6.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, $C_{2\text{Gd}}=12.5\%$, $g=1.995$, $D=4.771 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $B_4=9.0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, $B_4^0=1.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

$C_{3\text{Gd}}=3.13\%$, $g=1.995$, $D=6.454 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $B_4=5.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $B_4^0=2.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, СПГ(5)
 $C_{4\text{Cu}}=62.5\%$, $g_x=2.07$, $g_y=2.07$, $g_z=2.25$.

Fig. 1. EPR spectra with CLP of ions Gd(III) (a), Cu(II) (b), mixture (c), Euler angles α , β , γ in the course of transition from the system of axes xyz into the system of axes XYZ (d), 293K.

1 – experiment, 2 – simulation with parameters of cross-linked hydrogels

себя зеемановское и тонкое взаимодействие, причем тонкое взаимодействие имеет члены разложения кристаллического поля второго и четвертого порядка. СПГ(1) представляет собой кубическое кристаллическое поле, которое может быть искажено аксиальными вкладками второго и четвертого порядка вдоль большой диагонали куба, кроме того возможно ромбическое искажение второго порядка:

$$H = g\beta(S_x H_x + S_y H_y + S_z H_z) + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) + B_4^0 O_4^0 + B_4(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3), \quad (1)$$

где O_k^q – эквивалентные спиновые операторы Стивенса, B_k^q – параметры Стивенса ($D=3B_2^0, E=B_2^2$), g – компонента g -тензора, S_z, S_x, S_y – проекции оператора спина на координатные оси, $S=7/2$.

СПГ(1) диагонализировался численно. Расчеты резонансных полей СПГ(1) для построения теоретического спектра проводились с помощью метода Белфорда [6]. Метод Белфорда заключается в нахождении такого значения магнитного поля H , при котором два собственных значения матрицы гамильтониана (1), соответствующие двум различным собственным векторам, различались бы на квант СВЧ $h\nu$.

Спектр соединения меди(II) (рис. 1, b) описывается СПГ(2) с зеемановским и сверхтонким взаимодействием, имеющим симметрию ниже ромбической:

$$H = g\beta HS + IAS, \quad (2)$$

где g – g -тензор, A – тензор сверхтонкого взаимодействия, $S=1/2$, для иона меди $I=3/2$.

Каждый тензор g и A диагонализуются в собственной системе координат и эти системы не совпадают. Поэтому требуется A -тензор задать в системе координат

g -тензора, чтобы привести все тензоры в одну систему координат. Переход осуществляется с помощью последовательности поворотов на три угла Эйлера [7] (рис. 2, **d**):

поворот вокруг оси z на угол α ,

поворот вокруг новой оси y_1 (N), на угол β ,

поворот вокруг новой оси Z на угол γ .

Соответствующая матрица преобразования имеет вид [8]:

$$T = \begin{vmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ -\cos \gamma \sin \beta & \sin \gamma \sin \beta & \cos \beta \end{vmatrix}$$

В результате в системе координат g -тензора $A = \tilde{T}A_0T$, где тильда обозначает транспонирование матрицы и

$$A_0 = \begin{vmatrix} B & 0 & 0 \\ 0 & C & 0 \\ 0 & 0 & A \end{vmatrix} - \text{диагональная матрица}$$

тензора A в собственной системе координат.

Параметры комплексов находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами, путем минимизации функционала ошибки:

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N, \quad (3)$$

здесь Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H , Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H , N – число точек.

Теоретические спектры для СГ(2) строили способом, описанным в работе [8]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса [9]. В соответствии с теорией релаксации [10] ширину линий задавали выражением:

$$\Delta H = \lambda + \mu t_l + \nu t_l^2, \quad (4)$$

где t_l – проекция ядерного спина на направление магнитного поля, λ , μ , ν – параметры.

В ходе минимизации варьировали g -факторы, константы СТС, ширины и формы линий и углы Эйлера.

Спектр смеси соединений гадолиния и меди описывается суммой СГ(1) для гадолиния и ромбического СГ для меди, включающего в себя зеемановское взаимодействие:

$$H = g_x \beta S_x H_x + g_y \beta S_y H_y + g_z \beta S_z H_z, \quad (5)$$

где $S=1/2$.

Анализ представленных на рис. 1 спектров позволяет сделать следующие выводы. Наблюдаемый спектр гадолиния широкий и имеет протяженность от нескольких сотен до ~5000 Гс. Если ион со спином $S \geq 1$ находится в окружении, имеющем низкую симметрию, состояния с различными проекциями электронного спина на выделенную ось имеют различную энергию даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Такое начальное расщепление называется расщеплением в нулевом поле и описывается тензором тонкого взаимодействия (1). Эта ситуация характерна для высокоспиновых ионов, таких как Fe(III), Mn(II) и Gd(III).

Далее, спектр ЭПР меди(II) в СПГ характерен для комплексного иона меди. И, наконец, общий спектр (рис. 1, **c**) не является суперпозицией спектров (**a**) и (**b**). По-видимому, при совместной сорбции этих ионов металлов функциональными группами СПГ, ионы меди сильно искажают окружение некоторых ионов гадолиния со спином 3.5.

Исследование комплексов Cu(II) и V(IV) с СПГ при совместном присутствии. Спектры соединений меди(II) и ванадия(IV) в СПГ отдельно и в совместном присутствии (рис. 1, **b** и 2, **a** и **c**) описываются СГ(2), $S=1/2$, для иона меди $I=3/2$, для иона ванадия $I=7/2$.

Следует отметить, что ненулевые углы Эйлера играют существенную роль для спектра меди, по-видимому, потому, что у двухвалентной меди лепестки магнитной орбитали направлены на атомы лиганда. Спектр иона ванадия описывается СГ ромбической симметрии, т.е. углы Эйлера равны нулю.

В данном случае, совместный спектр ионов меди и ванадия является суммой

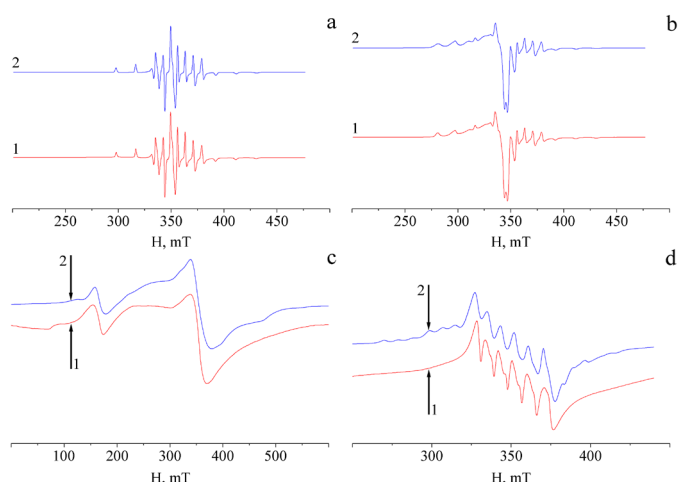


Рис. 2. Спектры СПГ с V(IV) (а) и смеси V(IV) и Cu(II) (b); с Fe(III) (с) и с Mn(II) (d): 1 – эксперимент, 2 – симуляция с параметрами СГ:

(а) СГ(2): $g_z=1.934$ $g_x=1.973$ $g_y=1.973$
 $A=1.712 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, $B=6.05 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $C=6.05 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $\alpha=0.0^\circ$, $\beta=0.0^\circ$, $\gamma=0.0^\circ$.
 (b) СГ(2): $C_{Cu}=72.2\%$, $g_z=2.331$ $g_x=2.092$ $g_y=2.052$
 $A=1.545 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, $B=2.51 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $C=1.97 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $\alpha=-18.68^\circ$, $\beta=-6.07^\circ$, $\gamma=-6.98^\circ$,
 $C_V=27.8\%$, $g_z=1.933$ $g_x=1.976$ $g_y=1.970$
 $A=1.707 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, $B=6.23 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $C=6.02 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $\alpha=0.0^\circ$, $\beta=0.0^\circ$, $\gamma=0.0^\circ$.
 (с) СГ(1): $C_1=33\%$, $g=1.995$, $D=0.2722 \text{ см}^{-1}$, $E=0.0842 \text{ см}^{-1}$,
 $C_2=67\%$, $g=1.995$, $D=-0.0159 \text{ см}^{-1}$, $B_4^0=0.00001 \text{ см}^{-1}$, $B_4^2=0.00036 \text{ см}^{-1}$.
 (d) СГ(6): $g=2.0002$, $A=0.00803 \text{ см}^{-1}$, $D=0.0142 \text{ см}^{-1}$, $E=0.00835 \text{ см}^{-1}$.

Fig. 2. Spectra of CLP with V(IV) (a) and a mixture of V(IV) and Cu(II) (b); with Fe(III) (c) and with Mn(II) (d): 1 – experiment, 2 – simulation with parameters of cross-linked hydrogels

спектров отдельно присутствующих меди и ванадия.

Исследование индивидуальных полимерных комплексов Mn(II) и Fe(III) с СПГ. Спектры ионов Mn(II) и Fe(III) в гидрогеле, несмотря на то, что оба иона имеют полузаполненную оболочку d^5 и находятся в S-состоянии, совершенно разные (рис. 2, с и d). Спектр железа характерен для ситуации, когда параметры тензора расщепления в нулевом поле сравнимы по величине с $h\nu$ (0.3 см^{-1}). В то же время в спектре для марганца хорошо видна сверхтонкая структура, лежащая на некой несущей линии. Это означает, что тонкое взаимодействие, вызванное несимметричным окружением спина 2.5 довольно слабое, оно не разрушает явную сверхтонкую структуру, т.е. много меньше $h\nu$.

Для воспроизведения спектра Fe^{+3} в гидрогеле может быть использован СГ(1). Этот спектр является суммой спек-

тров двух центров со спином 2.5 в различном окружении. Один тип окружения – центр с сильным ромбическим искажением, второй – кубическое поле, искаженное вдоль большой диагонали куба аксиальными вкладками второго и четвертого порядка.

Спектр иона марганца(II) описывается ромбически-искаженным СГ со сверхтонким, тонким и зеемановским взаимодействием:

$$H = g\beta(H_z S_z + H_x S_x + H_y S_y) + A(I_z S_z + I_x S_x + I_y S_y) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (6)$$

где A – компонента СТС–тензора, S_z, S_x, S_y – проекции оператора спина иона на координатные оси, $S=5/2$, I_z, I_x, I_y – проекции оператора ядерного спина на координатные оси, $I=5/2$.

Заключение

Методом ЭПР-спектроскопии впервые охарактеризованы полимерные комплексы ионов марганца(II), железа(III), а

также меди(II) в присутствии Gd(III) и V(IV).

На примере ионов меди(II) показано, что ближайшая координационная сфера при комплексообразовании с СПГ сильно искажена и симметрия комплекса иона меди ниже ромбической.

В случае полимерных комплексов высокоспиновых ионов наблюдаются сильные искажения координационной сферы, что выражается в больших, по сравнению с несущей частотой ЭПР, параметрах тензора тонкого взаимодействия для комплексов ионов железа(III) и гадолиния(III). Показано, что гадолиний и железо имеют два типа искажения лигандного окружения.

В случае смеси двух типов ионов со спинами $1/2$ суммарный спектр является суммой спектров отдельных ионов на примере смеси комплексов меди и ванадия(IV). Однако при смешивании комплексов различных ионов, если, по крайней мере, один из них имеет спин ≥ 1 , результирующий спектр не является суммой спектров комплексов каждого из ионов. Примером в данной работе является спектр смеси комплексов гадолиния и меди. По-видимому, ионы меди дополнительно искажают координационную

сферу гадолиния, непосредственно в нее не входя. При симуляции спектра появляется третья разновидность комплексов гадолиния, которая отсутствовала в чистом комплексе гадолиния.

Таким образом, показано, что СПГ могут выполнять роль эффективных и универсальных сорбентов для выделения элементов из разбавленных водных растворов, характеризующихся простотой использования. При полном высушивании гидратная оболочка СПГ и сорбированного иона не сохраняется и молекулы воды не отделяют ионы элементов от поверхности полимера, поэтому сорбция происходит практически полностью. Предложенный способ концентрирования элементов перспективен для развития инструментальных методов анализа воды, что показано в работах, посвященных практическому применению гидрогелей [2, 4, 12].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Dubrovskii C.A., Vasil'ev V.V. Davlenie nabukhaniya I uprugoe povedenie polimakromonomernykh setok s razlichnoi funktsional'nost'yu uzlov. *Vysokomol. soedineniya. Ser. A.* 2006; 48(9): 1595-1607. <https://doi.org/10.1134/S0965545X06090070> (In Russ.)
2. Shcherbakova (Simakina) Ya.I., Efimov N.N., Mikhailova A.V., Savvin S.B., Minin V.V. Osobennosti kompleksoobrazovaniya perekhodnykh metallov s gidrogelyami. *Zhurn. neorg. khimii.* 2013; 58(7): 936-939. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13070210> (In Russ.)
3. Ahmed E.M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. *J. Adv.*

Res. 2015; 6(2): 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>

4. Simakina Ya.I., Kuz'mina T.G., Senin V.G. Issledovanie sorbtsionnykh svoistv polimernykh gidrogelei na osnove akrilamida spektral'nymi metodami analiza. *Zhurn. analit. khimii.* 2021; 76(11): 997-1003. <https://doi.org/10.31857/S0044450221110141> (In Russ.)

5. Khamizov R.Kh. Metody matematicheskogo modelirovaniya protsessov sorbtsionnogo kontsentrirovaniya i razdeleniya i vozmozhnosti ikh ispol'zovaniya v analize rastvorov. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2012; 12(1): 5-22. (In Russ.)

6. Belford G.G., Belford R.L., Burkhaven J.F. Eigenfields: A practical direct calcula-



tion of resonance fields and intensities for field-swept fixed-frequency spectrometers. *J. Magn. Res.* 1973; 11(2): 251-265. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(73\)90010-3](https://doi.org/10.1016/0022-2364(73)90010-3).

7. Landau L.D., Lifshits E.M. *Kvantovayamekhanika. Nerelyativistskaya teoriya*. M., Nauka, 1974. 752 p. (In Russ.)

8. Rakitin Yu.V., Larin G.M., Minin V.V. *Interpretatsiya spektrov EPR koordinatsionnykh soedinenii (Interpretation of EPR Spectra of Coordination Compounds)*, M., Nauka, 1993, 398 p. (In Russ.)

9. Lebedev Ya.S., Muromtsev V.I. *EPR I relaksatsiya stabilizirovannykh radikalov*

(EPR and Relaxation of Stabilized Radicals), M., Khimiya, 1972, 256 p. (In Russ.)

10. Wilson R., Kivelson D. ESR linewidths in solution. I. Experiments on anisotropic and spin – rotational effects. *J. Chem. Phys.* 1966; 44(1): 154-168. <https://doi.org/10.1063/1.1726439>

11. Lazarev A.I., Kharlamov I.P., Yakovlev P.Ya. *Spravochnik khimika-analitika (Handbook for Analytical Chemists)*. M., Metallurgiya, 1976, 183 p. (In Russ.)

12. Ermolaeva V.N., Mikhailova A.V., Kogarko L.N., Kolesov G.M. *Vyshchelachivanie redkozemel'nykh I radioaktivnykh elementov iz shchelochnykh porod Lovezerskogo massiva (Kol'skii poluostrov)*. *Geokhimiya*. 2016;54(7): 651-658. <https://doi.org/10.7868/S0016752516070049>

Информация об авторах / Information about the authors

Я.И. Симакина – младший научный сотрудник ГЕОХИ РАН, лаборатория инструментальных методов и органических реагентов, Москва, Россия

Е.А. Уголкина – старший научный сотрудник ИОНХ РАН, к.ф.-м.н., лаборатория магнитных материалов, Москва, Россия

А.В. Михайлова – к.х.н., старший научный сотрудник ГЕОХИ РАН, лаборатория инструментальных методов и органических реагентов, Москва, Россия

Н.Н. Ефимов – к.х.н., заведующий лабораторией магнитных материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

В.В. Минин – г.н.с., д.х.н. лаборатории магнитных материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

Ya.I. Simakina – junior researcher, GEOKHI RAS, laboratory of instrumental methods and organic reagents, Moscow, Russia, E-mail: yana.igorevna@list.ru, <https://orcid.org/0009-0005-9871-8065>

E.A. Ugolkova – candidate of physical and mathematical sciences, IGIC RAS, laboratory of magnetic materials, Moscow, Russia, E-mail: tipperiri@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8192-7200>

A.V. Mikhailova – candidate of Chemical Sciences, GEOKHI RAS, laboratory of instrumental methods and organic reagents, Moscow, Russia, <https://orcid.org/0009-0008-5851-1109>, E-mail: xemafiltra@ya.ru

N.N. Efimov – candidate of Chemical Sciences, Head of the laboratory of magnetic materials, IGIC RAS, Moscow, Russia, E-mail: nnefimov@yandex.ru

V.V. Minin – grand Ph. D. (Chemical sciences), chief researcher of laboratory of magnetic materials, IGIC RAS, Moscow, Russia, E-mail: m1nin.wadim@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 11.09.2023; одобрена после рецензирования 14.02.2024; принята к публикации 21.02.2024.

The article was submitted 11.09.2023; approved after reviewing 14.02.2024; accepted for publication 21.02.2024.