



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.773.432

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12511

### **Исследование возможности поглощения и десорбции ионов марганца и его аминокислотных комплексов акриловым гидрогелем**

**Анастасия Игоревна Юткина<sup>✉</sup>, Петр Олегович Кушев,  
Владимир Федорович Селеменев, Виктор Николаевич Семенов**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, yutkina\_aa@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** В настоящее время актуальной задачей является поиск эффективных методов орошения и обогащения микроэлементами сельскохозяйственных земель. Одним из таких методов является использование суперабсорбентов, поскольку они сочетают в себе способности удерживать большие объемы водных растворов и пролонгировано поглощать и десорбировать удобрения и биопрепараты. Одним из микроэлементов, дополнительно вносимых в почву для нормального развития растений, является марганец. В последние годы было доказано, что эффективность использования органических комплексных соединений микроэлементов в качестве удобрений намного выше по сравнению с применением их неорганических солей.

Целью данной работы являлось рассмотрение процессов поглощения и десорбции ионов марганца и его аминокислотных комплексов из водных растворов акриловым гидрогелем. Методами ИК спектроскопии и спектрофотометрии были установлены способы взаимодействия ионов марганца и его соединений с исследуемым гидрогелем, получены кинетические кривые сорбции и десорбции, а также были определены количественные показатели поглощения и десорбции при различных гидродинамических режимах и начальных концентрациях ионов марганца в растворах.

Показано, что поглощение ионов марганца из водных растворов как сульфата, так и бисглицината марганца протекает преимущественно путем образования хелатных комплексов с участием функциональных групп гидрогеля в качестве лигандов. Экспериментально были установлены оптимальные параметры для проведения сорбции (время процесса, гидродинамический режим, начальная концентрация растворов). При увеличении концентрации ионов марганца свыше 15 мг/дм<sup>3</sup> доли поглощенного и высвободившегося марганца снижались, что свидетельствовало о дополнительном сшивании гидрогеля. Продемонстрирована возможность повторного высвобождения марганца из полимерной сетки.

Полученные результаты указывают на принципиальную возможность использования исследованного в работе гидрогеля на основе мономеров акрилата калия, акриламида и акриловой кислоты в качестве источника орошения и дополнительного питания растений.

**Ключевые слова:** суперабсорбент, акриловый гидрогель, сорбция, марганец(II), бисглицинат марганца.

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

**Для цитирования:** Юткина А.И., Кушев П.О., Селеменев В.Ф., Семенов В.Н. Исследование возможности поглощения и десорбции ионов марганца и его аминокислотных комплексов акриловым гидрогелем // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 5. С. 723-734. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12511>

Original article

### **Study of the possibility of the absorption and desorption of manganese ions and its amino acid complexes by acrylic hydrogel**

**Anastasia I. Yutkina<sup>✉</sup>, Petr O. Kushchev,  
Vladimir F. Selemenov, Viktor N. Semenov**

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, yutkina\_aa@mail.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** At present, the search for effective methods of irrigation and enrichment of agricultural lands with microelements is an urgent task. One such method is the use of superabsorbents, as they combine the ability to retain large volumes of water solutions and prolonged absorption and desorption of fertilisers and biopreparations. One of the microelements additionally introduced into the soil for normal plant development is manganese. In recent years, it has been proved that using organic complex compounds of micronutrients as fertilisers is much more effective compared to the use of their inorganic salts.

The aim of this study was to consider the processes of absorption and desorption of manganese ions and its amino acid complexes from aqueous solutions by acrylic hydrogel. By IR spectroscopy and spectrophotometry, we determined the mechanisms of interaction of manganese ions and its compounds with the studied hydrogel, obtained kinetic curves of sorption and desorption, and quantified the absorption and desorption rates at different hydrodynamic modes and initial concentrations of manganese ions in solutions.

It was shown that the absorption of manganese ions from aqueous solutions of both manganese sulphate and bisglycinate proceeds mainly by the formation of chelate complexes with the participation of hydrogel functional groups as ligands. The optimal sorption parameters (process time, hydrodynamic mode, and initial concentrations of solutions) were determined experimentally. When the concentration of manganese ions exceeded  $15 \text{ mg/dm}^3$ , the shares of absorbed and released manganese decreased, indicating additional cross-linking of the hydrogel. We demonstrated the possibility of manganese re-release from the polymer mesh.

The obtained results showed that the hydrogel based on potassium acrylate, acrylamide, and acrylic acid monomers studied in this work can be used as a source of irrigation and additional nutrition for plants.

**Keywords:** superabsorbent, acrylic hydrogel, sorption, manganese (II), manganese bisglycinate.

**Acknowledgments:** the study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of state order to higher education institutions in the sphere of scientific research for 2023-2025, project FZGU-2023-0009.

**For citation:** Yutkina A.I., Kushchev P.O., Selemenev V.F., Semenov V.N. Study of the possibility of the absorption and desorption of manganese ions and its amino acid complexes by acrylic hydrogel. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(5): 723-734. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12511>

## Введение

В своем последнем отчете [1] климатологи Всемирной метеорологической организации предположили, что ближайшие пять лет с вероятностью 66% станут самыми жаркими в истории метеонаблюдений, а среднегодовая температура еще до 2027 года превысит 1.5 градуса Цельсия. Прежде всего ученые прогнозируют рекордную жару в тропической зоне, где сосредоточен основной объем производства сельскохозяйственных культур и скота.

В связи с проблемой глобального потепления как никогда остро стоит вопрос орошения и обогащения сельскохозяйственных земель микроэлементами и минеральными удобрениями. Традиционно применяемые методы не всегда являются эффективными и экономически оправданными, особенно для засушливых районов. Для преодоления данной проблемы предложено использовать суперабсорбенты (СА) [2].

Это сетчатые гидрофильные полимеры, способные к поглощению воды в

количествах, в несколько сотен раз превосходящих их массу. Наиболее перспективными для использования в сельском хозяйстве являются полусинтетические СА, в состав которых в разных пропорциях входят природные полисахариды и синтетические мономеры, поскольку они сочетают в себе высокие потребительские характеристики и экологичность. Помимо способности поглощать большие объемы водных растворов, важным свойством таких гидрогелей является возможность пролонгированного высвобождения различных удобрений и биопрепаратов.

Одним из микроэлементов, дополнительно вносимых в почву для нормального развития растений, является марганец. Он активно участвует в фотосинтезе, а именно играет ключевую роль в переносе электронов, синтезе витаминов С, В, Е, молекул АТФ, активирует ферменты биосинтеза хлорофилла. И.В. Мичурин установил, что у гибридных семян миндаля под влиянием марганца срок первого плодоношения ускоряется на 6 лет.



Этот факт явился первым описанным в литературе случаем значимого ускорения роста и созревания растений под влиянием микроэлементов. При дефиците марганца понижается синтез органических веществ, уменьшается содержание хлорофилла, наблюдается слабое развитие корневой системы [3].

В почве марганец находится в среднем в количестве 0.085%. Поэтому для обеспечения нормального развития растений в почву вносят марганцевые микроудобрения (обычно в форме разбавленного раствора сульфата марганца).

В последние годы было установлено, что эффективность использования органических комплексных соединений микроэлементов, в частности аминокислотных хелатных комплексов, в качестве удобрений намного выше по сравнению с применением неорганических солей [4]. Например, О.А. Шаповал в своей работе [5] показал, что при внесении удобрений на основе растительного экстракта с добавлением водорастворимых аминокислот и микроэлементов прибавка урожая раннего картофеля составила 39.5%, а уровень рентабельности выращивания вырос на 89%.

Таким образом, в настоящей работе была поставлена цель исследовать процессы поглощения и десорбции ионов марганца и его аминокислотных комплексов из водных растворов акриловым гидрогелем.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования в данной работе был гидрогель на основе акриловой кислоты (Acros Organics, США) и акриламида (Acros Organics, США), полученный методом радикальной сополимеризации в растворе в соответствии с методикой, описанной в [6]. Для увеличения набухаемости акриловая кислота перед проведением синтеза была нейтрализована на 95% при помощи гидроксида калия. Для придания гидрогелю биodeградируемых свойств использовали крахмал (Вектон,

Россия), количество полисахаридных звеньев составляло 5%. В качестве сшивающего агента выступал метилен-бис-акриламид (Acros Organics, США), инициатор – персульфат калия (Вектон, Россия).

Синтезированный гидрогель был очищен от непрореагировавших мономеров, высушен до постоянной массы и последовательно измельчен сначала вручную, а затем при помощи мельницы. Для проведения экспериментов использовали гранулы гидрогеля размером  $d \leq 1.2$  мм.

В качестве аминокислоты для создания хелатного комплекса с марганцем был использован предварительно очищенный глицин марки ч. (РеаХим, Россия). В соответствии с методикой, описанной в [7], было получено биодоступное, устойчивое, водорастворимое комплексное соединение – бисглицинат марганца.

Были установлены способы взаимодействия марганца с гидрогелем путем спектроскопического анализа образцов гидрогеля до и после поглощения марганца из водных 0.1М растворов сульфата и бисглицината марганца при помощи ИК-Фурье спектрометра VERTEX 70v фирмы Bruker с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) A225/Q Platinum ATR в Центре коллективного пользования ВГУ. Образцы после тщательной пробоподготовки помещались на алмазный оптический элемент, и регистрировались спектры в диапазоне  $4000-400$   $\text{см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $4$   $\text{см}^{-1}$  и усреднением по 64 сканам.

Для изучения количественных показателей поглощения и десорбции пользовались методом ограниченного объема: навеску массой 1.00 г очищенного гидрогеля сначала погружали в раствор, содержащий марганец, объемом 1.0  $\text{дм}^3$ , а затем в дистиллированную воду. Процесс контролировали во времени путем отбора проб через определенные промежутки времени. Данные пробы обрабатывались в соответствии с откорректированной и отработанной аттестованной методикой

ГОСТ 4974-2014. Определение содержания марганца фотометрическими методами (ISO 6333:1986, NEQ).

Для проведения исследований готовились водные растворы сульфата и бисглицината марганца разных начальных концентраций, температура растворов равнялась 20-22°C. Время проведения экспериментов составляло 2 часа.

Количества сорбированного  $q_c$  и десорбированного  $q_d$  гидрогелем марганца рассчитывали по формулам:

$$q_c = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

$$q_d = \frac{C_1 \cdot V}{m}. \quad (2)$$

Долю сорбированного  $\alpha_c$  и десорбированного  $\alpha_d$  марганца относительно всего его содержания в системе оценивали по формулам:

$$\alpha_c = \frac{q_c}{q_0}, \quad (3)$$

$$\alpha_d = \frac{q_d}{q_c}. \quad (4)$$

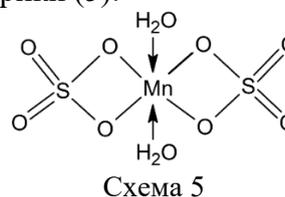
где  $C_0$  и  $C_1$  – исходная и равновесная концентрация ионов металла, мг/дм<sup>3</sup>,  $V$  – объем анализируемого раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески гидрогеля, г;  $q_0 = C_0 \cdot V$  – количество марганца в полимерной сетке, мг.

### Обсуждение результатов

При обсуждении результатов, полученных по сорбции-десорбции ионов марганца ( $Mn^{2+}$ ) акриловым гидрогелем из растворов сульфата марганца и бисглицината марганца, прежде всего следует представить те возможные физико-химические взаимодействия, которые будут происходить при контакте сорбата с сорбентом. Необходимо отметить, что мы работали с гетерогенной системой, где гидрогель в своем полимерном каркасе содержит полярные и ионогенные группы (-COOH, -OH, -CONH, -C-O-C-), способные к гидратации, к межмолекулярным и к ионным взаимодействиям [6,9].

Ион марганца вступает в реакцию с гидрогелем в виде двухзарядного катиона. По теории А. Вернера данный катион может вступать в химическую реакцию в роли центрального атома, присоединяя

определенное число лигандов и образуя комплексы различной устойчивости [10]. Рассматривая катион  $Mn^{2+}$  как кислоту (по Льюису), взаимодействующую с комплексобразующими лигандами, его следует отнести к кислотам, занимающим промежуточное положение между «жесткими» А-катионами с электронной оболочкой инертного газа и «мягкими» Б-катионами с 10 или (10+2) электронами на валентной оболочке. Соединение катиона  $Mn^{2+}$  с анионом  $SO_4^{2-}$  представляется как ионное образование, в котором ионы металла можно рассматривать в первом приближении как «жесткие» недеформируемые шарики (5):



При взаимодействии с такими лигандами, как щавелевая кислота, салициловый альдегид (O, O – реагенты), а также хинальдиновая кислота, 8-оксихинолин и пиридин-2-карбоновая кислота (O, N-реагенты) ионы  $Mn^{2+}$  ведут себя подобно «мягким» кислотам (легко деформируемым шарикам) и образуют прочные хелатные комплексы с ковалентной составляющей. В обоих случаях координационное число для  $Mn^{2+}$  равняется 6, однако с O, O-лигандами ион марганца образует более устойчивые комплексы, чем с N, O-лигандами [10, 12].

Устойчивость комплексов обеспечивается структурой функциональных групп лигандов и структурой (размером) хелатных циклов. При этом процесс образования хелатного соединения может протекать различными путями, включая взаимодействия координационного, ионного типов и наличия водородных связей. Наибольшая устойчивость октаэдрических комплексов (в т.ч. с участием  $Mn^{2+}$ ), в отличие их от других комплексов, достигается в связи с образованием пяти- и шестичленных циклов. Дело в том, что в

этом случае напряжение, возникающее при деформации валентных углов в лиганде, минимально. Образование хелатных комплексов с меньшим или большим числом членов в цикле ведет к возрастанию в нем напряжения, что способствует понижению устойчивости комплексов [10]. Если полидентантный лиганд образует несколько циклов с комплексобразователем, то устойчивость полученного комплекса увеличивается еще больше.

Используя данные, представленные выше, предположим возможные комплексные соединения в фазе гидрогеля при контакте с раствором  $MnSO_4$ .

Из схемы (6) следует, что при взаимодействии  $Mn^{2+}$  с амидными группами в гидрогеле могут образовываться комплексы с 4-членными циклами, четыре из которых существуют за счет водородных

связей с участием молекул воды. Устойчивость образующихся комплексов (6) по сравнению с исходным ионным ассоциатом (5) определяется «энтропийным эффектом», оказывающим стабилизирующее влияние на хелатные циклы с полидентантными реагентами [10, 12].

Подобный эффект будет проявляться при образовании комплекса марганца с амидными (пептидными) группами в гидрогеле. При этом комплексу (7) характерны хелаты с 4-членными циклами.

Образование более стабильных соединений в гидрогеле может быть связано с наличием в матрице карбоксильных групп.

В этом случае (8) комплекс содержит четыре 6-членных цикла и два 4-членных цикла, что обеспечивает в значительной

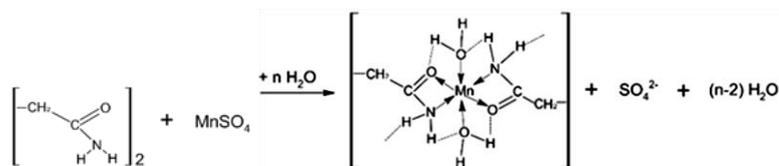


Схема 6

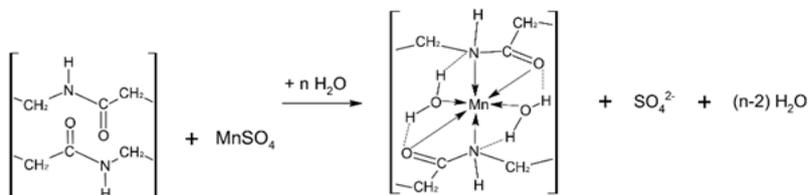


Схема 7

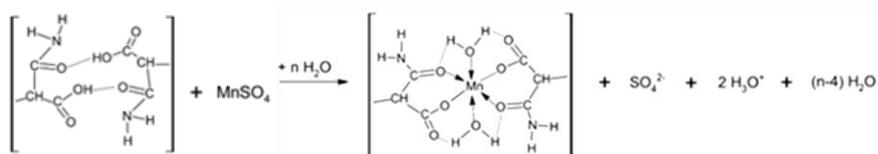


Схема 8

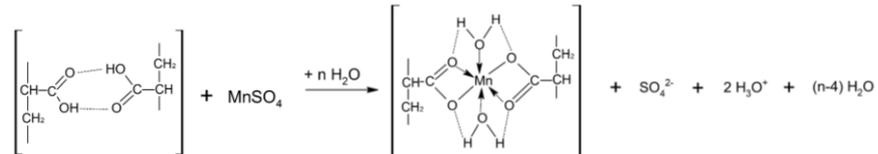


Схема 9

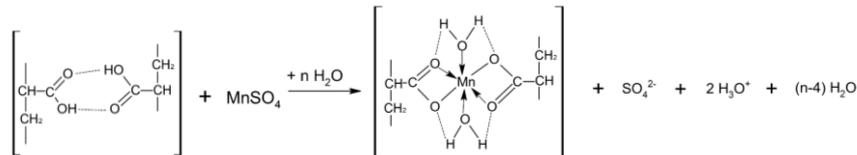


Схема 10

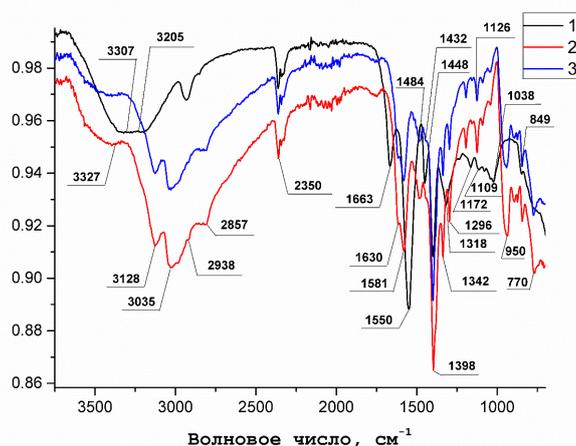


Рис. 1. ИК спектры образцов акрилового гидрогеля исходного (1) и после сорбции марганца из растворов сульфата марганца (2) и бисглицината марганца (3).

Fig.1. IR spectra of acrylic hydrogel samples before (1) and after manganese sorption from solutions of manganese sulfate (2) and manganese bisglycinate (3).

мере большую стабильность соединения по сравнению со случаями (6) и (7).

Еще большая устойчивость комплексов ионов марганца может быть реализована в том случае, когда в качестве лигандов выступают только карбоксильные группы или ансамбль из COOH- и OH- групп.

Наиболее вероятным из представленных случаев (9) и (10) является образование устойчивого комплекса с четырьмя б-членными хелатными циклами, которые имеют в составе COOH- и OH- группы. Следует отметить, что возможность существования в фазе гидрогеля комплекса (10) соизмерима с таковой для комплекса (8).

Для подтверждения этого были получены ИК-спектры образцов гидрогеля до сорбции и после поглощения  $Mn^{2+}$  из растворов сульфата марганца и бисглицината марганца (рис.1, табл.1).

В ИК-спектрах исходного гидрогеля присутствуют полосы пропускания при  $1663\text{ см}^{-1}$ , характерные колебаниям C=O в -COOH и колебаниям C=O в аминокислотах (Амид I). Данные полосы отсутствуют в ИК-спектрах образцов гидрогеля, насыщенных ионами марганца после контакта с растворами  $MnSO_4$ ; при этом появляются полосы при  $1630\text{ см}^{-1}$ , характеризующие колебания  $\nu_{as}\text{ COO}^-$ ,

что свидетельствует о процессах депротонизации карбоксильных групп и взаимодействия по схемам (9) и (11). Участие спиртовых групп в образовании комплексов с ионами марганца подтверждается наличием пиков при  $1298$  и  $3329\text{ см}^{-1}$ , обусловленных валентными колебаниями  $\nu_s H_2O \cdots HO$ . Процесс вхождения молекул воды в состав комплекса характеризуется смещением колебаний (относительно колебаний для исходного гидрогеля) от  $3205$  до  $3128\text{ см}^{-1}$ , а также от  $3089$  до  $3035\text{ см}^{-1}$ . Взаимодействие ионов марганца с амидными группировками гидрогеля по схеме (9) находит подтверждение по смещению колебаний Амид II (от  $1556$  к  $1581\text{ см}^{-1}$ ), Амид III (от  $1318$  к  $1342\text{ см}^{-1}$ ) и Амид IV (от  $1038$  к  $950\text{ см}^{-1}$ ). При этом полоса Амид II имеет параллельную компоненту, а полоса Амид IV соответствует плоскостным скелетным колебаниям CONH [11, 12].

Полученные количественные показатели поглощения и десорбции  $Mn^{2+}$  из растворов сульфата марганца и бисглицината марганца приведены на рис. 2.

Для достижения наилучших показателей сорбции ионов марганца гидрогелем эксперименты по поглощению проводились в динамическом режиме (при постоянном перемешивании раствора). Однако, чтобы определить оптимальные

Таблица 1. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов акрилового гидрогеля до и после сорбции ионов марганца из растворов сульфата и бисглицината марганца [6, 9, 11-13].  
 Table 1. Assignment of absorption bands in the IR spectra of acrylic hydrogel samples before and after sorption of manganese ions from solutions of manganese sulfate and bisglycinate [6, 9, 11-13].

исходный гидрогель	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$		Отнесение колебаний
	г-ль+ $\text{MnSO}_4$	г-ль+ GlyMn	
- 3307	3329 -	3327 -	$\nu_s \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ с 3-мя связями; $\nu_s \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H} - \text{N}$ в амидах; $\nu_s \text{H}_2\text{O} \cdots \text{HO}$ в спиртах
3205 -	- 3128	- 3128	$\nu_s \text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOOC}^-$ ; резонанс Ферми (Амид I+Амид II)
3089 -	- 3035	- 3035	Резонанс Ферми 2х Амид II с $\nu_s \text{NH}$ ; $\nu_s \text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$
2946 2853	2938 2857	2936 2862	$\nu_{as} \text{CH}_2$ ; $\nu_s \text{CH}_2$
2350	2350	2350,	$\sigma_s \text{OH}$ , связанная с $\text{COOH}$ ; $\nu \text{C} = \text{O}$
1818	1818	1818	$\nu \text{C} = \text{O}$ в карбонильных соединениях
1663	-	-	$\nu \text{C} = \text{O}$ (Амид I); $\nu \text{C} = \text{O}$ в $\text{COOH}$
-	1630	1630	$\nu \text{C} = \text{O}$ (Амид I); $\nu_{as} \text{COO}^-$ ; $\sigma_s \text{H}_2\text{O}$ ; $\sigma \text{NH}_3^+$
1556	1581	1581	$\nu$ Амид I (сост. $\sigma \text{NH}$ и $\text{C}-\text{N}$ ); $\nu_s \text{COO}^-$ ; $\sigma \text{NH}_3^+$
-	1484	1484	$\sigma \text{CH}_2$ ; N - вициальный
1448	-	-	$\sigma \text{CH}_2$
-	-	1432	$\sigma \text{CH}_2$ ; N и $\text{CO}$ - вициальный
1398	1398	1392	Амид III; $\gamma_w \text{CH}_2$
1318 -	1342 1298	1342 1298	$\nu_s \text{COO}^-$ в аминокислотах; $\gamma_w \text{CH}_2$ и $\gamma_t$ взаимодействия с Амид III
-	1217	1217	$\text{C} = \text{O}$ колебания
1172	1172	1172	$\nu(\text{C}_\alpha - \text{N})$ или $\gamma_t \text{CH}_2$
1109	1126	1126	$\nu(\text{C} - \text{C})$ ; $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
1038	950	952	Амид IV; $\Delta(\text{CONH})$ ; $-\text{C}-\text{OH}$
878	849	847	$\gamma_t \text{CH}_2$ ; N- или $\text{CO}$ - вициальный

гидродинамические условия для процесса десорбции, был проведен ряд экспериментов для растворов бисглицината марганца (рис. 3).

Заметим, что в статическом режиме гидрогель десорбировал 7.5% от всего содержания ионов марганца в полимерной сетке (0.15 мг Mn из 2.00 мг), в динамическом режиме – 4.9% (0.15 мг Mn из 3.05 мг). В обоих случаях десорбция практически переставала протекать примерно на 50 минуте от начала эксперимента, при этом значительная доля мар-

ганца продолжала оставаться внутри гидрогеля. На основе полученных данных можно предположить, что наличие перемешивания не оказывает существенного влияния на процесс. Также важно понимать, что после внесения гидрогеля в почву процесс десорбции ионов марганца в динамических условиях будет затруднен, поскольку поддерживать постоянное перемешивание почвы в период вегетации растений нецелесообразно. Поэтому все дальнейшие эксперименты по десорбции марганца из гидрогеля были проведены в статических условиях.

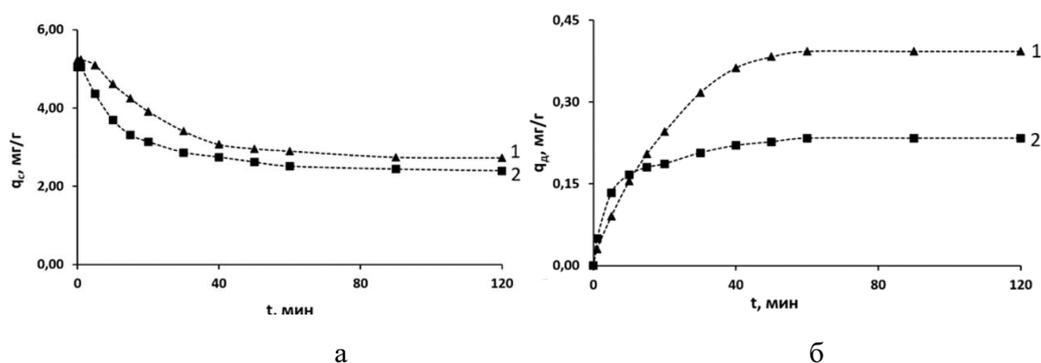


Рис. 2. Кинетическая зависимость сорбции (а) и десорбции (б) ионов марганца из растворов сульфата марганца (1) и бисглицината марганца (2) акриловым гидрогелем.  
 Fig. 2. Kinetic dependence of sorption (a) and desorption (b) of manganese ions from solutions of manganese sulfate (1) and manganese bisglycinate (2) with acrylic hydrogel.

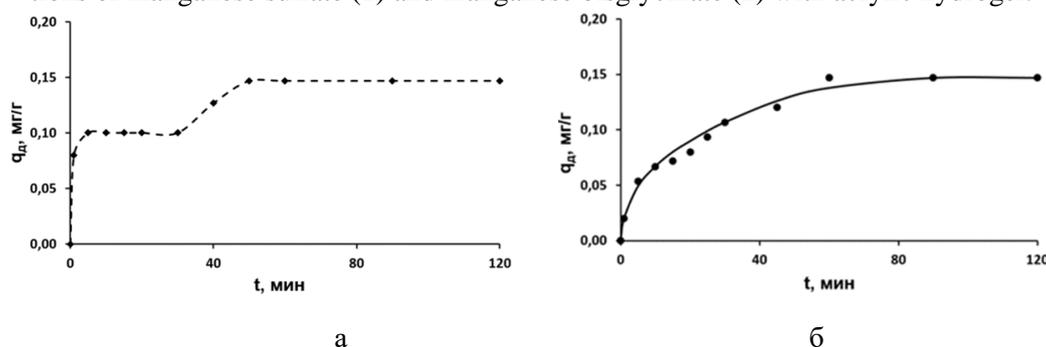


Рис. 3. Кинетическая зависимость десорбции ионов марганца гидрогелем, насыщенным раствором бисглицината марганца, в статических (а) и динамических (б) условиях.  
 Fig. 3. Kinetic dependence of desorption of manganese ions by a hydrogel saturated with a solution of manganese glycinate under static (a) and dynamic (b) conditions.

Из представленных на рис. 2 данных следует, что наиболее интенсивно как сорбция ионов  $Mn^{2+}$  из растворов  $MnSO_4$ , так и их десорбция из гидрогеля происходит в первые 40 минут процесса. При этом доля поглощенных ионов марганца  $\alpha_c$  составляет 60.1% (3.18 мг Mn из 5.23 мг) от его содержания в системе.

Десорбция марганца из фазы гидрогеля составляет 12.3% (0.39 мг Mn из 3.18 мг). Данный факт свидетельствует о том, что процесс десорбции ионов марганца, находящихся в сорбенте в виде комплексов (8) и (10), является пролонгированным. Это особенно важно для питания растений на весь вегетационный период.

Приведённые эффекты характерны для области низких концентраций растворов, поэтому представляло интерес установление особенностей поглощения и десорбции ионов марганца из растворов  $MnSO_4$  более высоких концентраций

(табл. 2). Установлено, что при увеличении концентрации ионов марганца в интервале от 5 до 15 мг/дм<sup>3</sup> количество поглощенного компонента увеличивается. При дальнейшем увеличении содержания  $Mn^{2+}$  в исходных растворах наблюдался обратный эффект.

Изменение в поведении гидрогеля после контакта с более концентрированными растворами наблюдались также при рассмотрении процессов десорбции  $Mn^{2+}$ . При концентрации марганца 15 мг/дм<sup>3</sup> и выше отмечалось резкое уменьшение доли ионов  $Mn^{2+}$ , десорбированного из фазы полимера (табл. 2). Можно полагать, что в этом случае происходит дополнительное «уплотнение» сетки гидрогеля за счет реакций (8) и (10).

Следует отметить, что сорбция ионов  $Mn^{2+}$  гидрогелем из растворов бисглици

Таблица 2. Данные о поглощении ионов марганца из растворов сульфата марганца и бисглицината марганца акриловым гидрогелем.

Table 2. Data on the absorption of manganese ions from solutions of manganese sulfate and manganese bisglycinate by acrylic hydrogel.

	c(Mn)= 10 мг/дм <sup>3</sup>		c(Mn)= 15 мг/дм <sup>3</sup>		c(Mn)= 150 мг/дм <sup>3</sup>		c(Mn)= 5500 мг/дм <sup>3</sup>	
	q <sub>c</sub> , мг/г	α <sub>c</sub> , %	q <sub>c</sub> , мг/г	α <sub>c</sub> , %	q <sub>c</sub> , мг/г	α <sub>c</sub> , %	q <sub>c</sub> , мг/г	α <sub>c</sub> , %
MnSO <sub>4</sub>	6.74	67.5	12.69	83.4	108.23	72.2	3572.7	65.0
GlyMn	7.26	72.6	12.96	84.2	99.46	66.3	3464.5	62.9

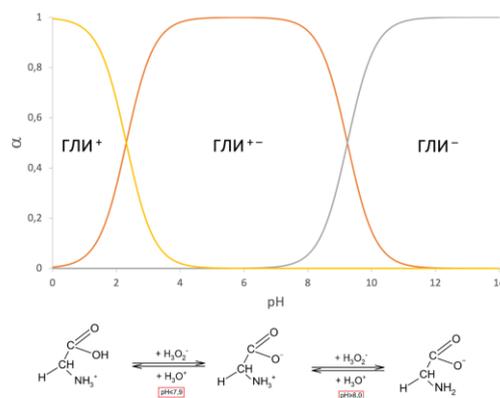


Рис. 4. Ионные формы глицина при различных значениях pH.

Fig. 4. Ionic forms of glycine at different pH values.

ната марганца (по сравнению с растворами MnSO<sub>4</sub>) может иметь более сложный характер. Это связано с тем, что глицин в зависимости от pH среды может существовать в катионной, биполярной и анионной формах (рис.4) [6, 15].

Поэтому в водных растворах при взаимодействии глицина с ионами марганца в интервале pH от 1.0 до 7.9 образуются комплексы согласно схемам (11) и (12) [9, 10].

При pH раствора выше 8.0 структура хелатного комплекса глицина с ионами марганца соответствует схеме (13):

Сравнение данных для растворов MnSO<sub>4</sub> и бисглицината марганца (рис.2а) показывает, что в обоих случаях процесс поглощения ионов Mn<sup>2+</sup> гидрогелем сопоставим. При этом доля поглощенных ионов для растворов бисглицината марганца составляет 64.4% от всего его содержания в системе (3.25 мг Mn из 5.05 мг). Доля десорбированного Mn (рис.2б) при этом составляла 7.1% (0.23 мг Mn из 3.25 мг). Полученные данные могут свидетельствовать о том, что часть ионов

марганца находится в гидрогеле в виде комплексов (12) и (13) наряду с хелатами (8) и (10). В связи с этим десорбция ионов марганца происходит медленнее по сравнению с образцами гидрогеля, насыщенного ионами марганца из растворов MnSO<sub>4</sub>.

Из полученных данных (табл.2) можно предположить, что при концентрации бисглицината марганца менее 15 мг/дм<sup>3</sup> увеличение доли поглощенных ионов объясняется присутствием в гидрогеле хелатных комплексов (8), (10) и (13) [10, 13, 15]. В определенной мере данное предположение находит подтверждение в большей интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах образцов гидрогеля, насыщенных бисглицинатом марганца, по сравнению с образцами, насыщенными MnSO<sub>4</sub> (рис. 1), при 3035 см<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub>H<sub>2</sub>O ... HO); 1630 см<sup>-1</sup> и 1581 см<sup>-1</sup> (составные колебания σNH<sub>3</sub> в аминокислотных полосах I и II соответственно), а также наличием максимума 1432 см<sup>-1</sup> (N и CO вициальные связи в амидах) [11-13].

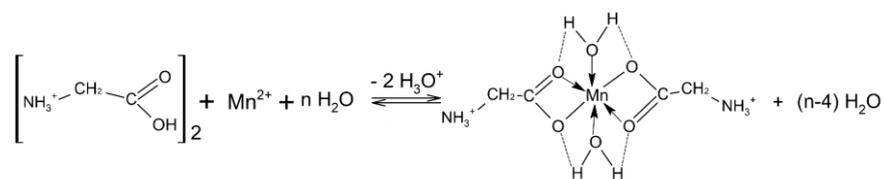


Схема 11.

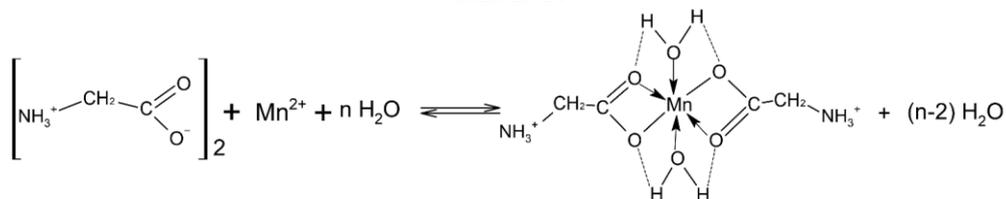


Схема 12

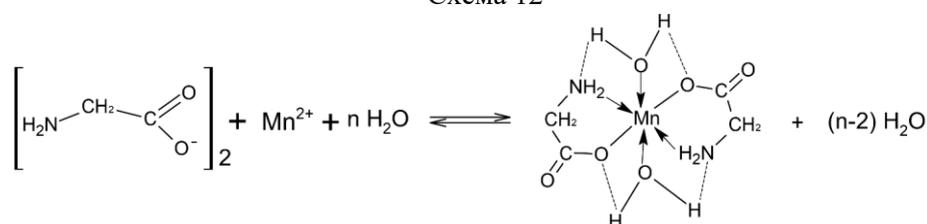


Схема 13

Таблица 3. Постадийная десорбция ионов марганца из гидрогеля, насыщенного бисглицинатом марганца.

Table 3. Step-by-step desorption of manganese ions from a hydrogel saturated with manganese bisglycinate.

№ образца	1 десорбция			2 десорбция			3 десорбция		
	q <sub>с</sub> , мг/г	q <sub>д</sub> , мг/г	α <sub>д</sub> , %	q <sub>с</sub> , мг/г	q <sub>д</sub> , мг/г	α <sub>д</sub> , %	q <sub>с</sub> , мг/г	q <sub>д</sub> , мг/г	α <sub>с</sub> , %
1	3.05	0.15	4.9	2.90	0.033	1.1	2.87	0.017	0.6
2	2.00	0.15	7.5	3.02	0.038	1.6	2.98	0.017	0.6

При рассмотрении десорбции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  из гидрогеля нельзя не отметить, что в обоих случаях (рис.2б и рис.3) процесс практически перестает протекать примерно на 50 минуте от начала эксперимента, при этом, как отмечалось ранее, в полимере продолжает находиться значительная часть поглощенных ионов. В связи с этим была проведена дополнительная серия экспериментов по десорбции марганца из нескольких образцов гидрогеля, ранее поглощавших  $\text{Mn}^{2+}$  из растворов бисглицината марганца. Процесс десорбции осуществлялся в течение часа, и после повторного достижения равновесия гидрогель вновь помещался в дистиллят (табл.3).

Полагаем, что постадийная десорбция ионов марганца объясняется образованием в фазе гидрогеля хелатных комплексов типа (8), (10), (12) и (13). При этом устойчивость комплексов глицина с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  будет меньшая по сравнению с хелатами, в образовании которых принимают участие функциональные группы гидрогеля по схемам (8) и (10). Поэтому первая десорбция (табл.3) объясняется в основном вытеснением из гидрогеля комплексов (12) и (13).

### Заключение

Проведенные исследования позволили установить, что синтезированный в работе биodeградируемый гидрогель на основе мономеров акрилата калия, акрила-



мида и акриловой кислоты является перспективным для использования в сельском хозяйстве в качестве источника орошения и дополнительного питания растений. ИК спектроскопией установлено, что сорбция ионов марганца протекает путем образования на поверхности гидрогеля хелатных комплексов с функциональными группами полимера в качестве лигандов. Спектрофотометрическим методом определены количественные показатели сорбции и десорбции: установлено, что процесс поглощения как для сульфата марганца, так и для бисглицината марганца протекает похожим образом, а количество десорбированного марганца отличается (для  $\text{MnSO}_4$   $\alpha_d=12.3\%$ , для бисглицината марганца  $\alpha_d=7.1\%$ ) в связи с тем, что процесс сорбции марганца из раствора бисглицината Mn

имеет более сложный характер (в сравнении с  $\text{MnSO}_4$ ), т.к. глицин, в зависимости от своей ионной формы, также образует с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  хелатные комплексы. Установлено, что гидродинамический режим не оказывает существенного влияния на процесс десорбции. Показано, что при увеличении концентрации марганца доля сорбированного и десорбированного марганца снижается вследствие внешнего сшивания полимерной сетки. Также продемонстрирована возможность повторной десорбции ионов марганца из исследуемого гидрогеля.

### 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. State of the Global Climate 2023. World Meteorological Organization. 2023.
2. Albalasmeh A.A. Effect of hydrogel on corn growth, water use efficiency, and soil properties in a semi-arid region. *J. of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. 2022. 21(8): 518-524. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2022.03.001>
3. Tmenova A.O., Kubalova L.M. Biologicheskaja rol' manganca i ego soedinenij. *Sovremennye naukoemkie tehnologii*. 2014. 7(2): 34-92 (In Russ.).
4. Fedulov Ju.P., Lishhenovskij M. Ju., Podushin Ju. V. Vlijanie aminokislot na rastenija ozimoj pshenicy. *Kubanskij gosagrouniversitet*. 2016. 58: 171-179 (In Russ.).
5. Shapoval A.O., Shatokhin A.Yu., Abashkin O.V., Grits N.V., Peli A.F., Borodina E.S. The influence of the introduction of a complex of amino acids and microelements on the productivity of early potatoes in the Astrakhan region. *Zemledelie*. 2022. (7):28-31. <https://doi.org/10.24412/0044-3913-2022-7-28-31> (In Russ.)

6. Zenishheva A.V., Semenov V.N., Kuznecov V.A., Kushhev P.O. Sintez i gidracionnye svoystva superabsorbenta «tverdaja voda». *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*. 2020. 22(1): 66-74. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2530> (In Russ.)
7. Kadyrova R.G., Kabirov G.F., Muhametov R.R. Biologicheskie svoystva i sintez kompleksnyh solej a-aminokislot biologicheskikh metallov. Kazan', 2014. 108 p. (In Russ.).
8. Sitnikova V.E., Baydakova M.V., Olekhnovich R.O., Uspenskaya M.V. Infrakrasnoye spektroskopicheskoye issledovaniye dinamiki i mekhanizma kompleksobrazovaniya pri khemosorbtsii ionov metallov akrilatnymi gidrogelyami. *Nauchno-tehnicheskij vestnik informatsionnykh tekhnologiy, mekhaniki i optiki*. 2018. 18 (4): 614-622. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2018-18-4-614-622>
9. Kushhev P. O., Kuznecov V. A., Selemenev V. F., Zenishheva A. V., Lukin A. N. Vzaimodejstvie superabsorbenta «Tverdaja voda», modificirovannogo ionami cinka i manganca, s vodoj. *Nasledie M.S. Cveta v*



*trudah voronezhskih himikov, 2021. 2: 153-169. (In Russ)*

10. Umland F., Jansen A., Tirig D., Vjunsh G. Kompleksnye soedinenija v analiticheskoj himii. Moscow, Mir Publ., 1975, 531 p. (In Russ)

11. Kazicina L. A., Kupletskaja N. B. Primenenie UF-, IK- i JaMR- spektroskopii v organicheskoj himii. Moscow, Vysshaja shkola Publ., 1971, 264 p. (In Russ)

12. Dehant I., Danc R., Kimmer V., Shmol'ke R. Infракрасная спектроскопия полимеров. Moscow, Himija Publ., 1976, 472 p. (In Russ)

13. Nakamoto K. IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij. Moscow, Mir Publ., 1991, 536 p. (In Russ)

14. Selemenev V. F., Rudakova L. V., Rudakov O. B., Belanova N. A., Miroshenko N.V. Vitaminy kak obekty pishhevoj himii i farmakologii. Voronezh, Nauchnaja kniga Publ., 2022, 212 p. (In Russ)

15. Lur'e A. A. Hromatograficheskie materialy (spravochnik). Moscow, Himija Publ., 1978, 440 p. (In Russ)

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.И. Юткина** – студент, Воронежский государственный университет, Россия

**П.О. Кушев** – к.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидных растворов, Воронежский государственный университет, Россия

**В.Ф. Селеменев** – д.х.н.; профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

**В.Н. Семенов** – д.х.н., заведующий кафедрой общей и неорганической химии ВГУ, Воронеж, Россия.

**A.I. Yutkina** – student, Voronezh State University, Voronezh, Russia, E-mail: [yutkina\\_aa@mail.ru](mailto:yutkina_aa@mail.ru)

**P.O. Kushchev** – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of polymer science and colloid chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, E-mail: [kushev@chem.vsu.ru](mailto:kushev@chem.vsu.ru)

**V.F. Selemenev** – doctor of science, professor of Analytical Chemistry Department of Chemistry Faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russia; e-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru)

**V.N. Semenov** – Dr Sci (Chem), head of common and inorganic chemistry chair of Voronezh State University, Voronezh, Russia

*Статья поступила в редакцию 02.09.2024; одобрена после рецензирования 25.09.2024; принята к публикации 02.10.2024.*

*The article was submitted 02.09.2024; approved after reviewing 25.09.2024; accepted for publication 02.10.2024.*