# Спектроскопическое проявление взаимодействия гуминовых кислот с ионами трехвалентного железа в водном растворе

Д. А. Хунджуа,<sup>1</sup> В. И. Южаков,<sup>1</sup> Б. Н. Корватовский,<sup>2</sup> В. З. Пащенко,<sup>2</sup> Л. С. Кулябко,<sup>3</sup> К. А. Кыдралиева,<sup>3,4</sup> С. В. Пацаева<sup>1, a</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

биологический факультет. Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12.

<sup>3</sup> Московский авиационный институт. Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4.

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет. Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Статья поступила 29.03.2018, принята к публикации 18.06.2018.

Исследование взаимодействия гуминовых веществ (ГВ) с ионами железа представляет интерес с точки зрения изучения путей миграции и концентрации элементов в природных водах, для практического использования гуминовых веществ в качестве сорбента, а также при решении задач экологического мониторинга. В работе изучены изменения спектрально-люминесцентных свойств и кинетики флуоресценции гуминовых кислот (ГК) в воде при добавлении различной концентрации растворов хлорида железа, хлорида аммония и при изменении pH раствора. Сделаны выводы по влиянию концентрации ГК, концентрации солей железа и pH раствора на взаимодействие ионов трехвалентного железа с ГК.

*Ключевые слова*: гуминовые вещества, соли железа, спектры флуоресценции, квантовый выход флуоресценции, кинетика тушения флуоресценции.

УДК: 538.95, 53.043. PACS: 82.80-d, 61.66 Hq.

### введение

Гуминовые вещества (ГВ) широко распространены в природе и являются активными участниками процессов миграции и концентрирования элементов в природных средах [1–4]. По своей химической природе ГВ представляют собой высокомолекулярные ароматические оксикарбоновые кислоты. Они выполняют целый ряд важных биосферных функций, таких как структурирование почвы, накопление питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме, регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах [1, 5–7].

ГВ способны образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах, вступать в гидрофобные, ионные и донорно-акцепторные взаимодействия с различными классами соединений [8–11]. Присутствие в молекулах ГВ электроно-донорных и электроно-акцепторных функциональных групп обусловливает их способность выступать донорами и акцепторами электронов по отношению к различным соединениям. Экологическим следствием такого связывания является изменение формы существования токсикантов и их миграционной способности [12], уменьшение их биодоступности [13, 14] и токсичности [15, 16]. Последнее связано с тем, что максимальной активностью обладает именно свободная форма токсиканта, а связанное вещество теряет свою токсичность. Перспективность практического использования ГВ в качестве детоксикантов определяется их собственной нетоксичностью, относительно невысокой стоимостью препаратов, а также громадными ресурсами гумусосодержащих материалов, к которым относятся бурый уголь, торф, сапропель и другие ископаемые органического происхождения.

Специфика строения ГВ определяет их способность связывать как гидрофобные органические экотоксиканты, так и металлы [1, 5, 17–20]. Понимание механизмов взаимодействия ГВ с ионами железа особенно важно при разработке и синтезе магнитных нанокомпозитов, в которых стабилизация магнитоактивных наночастиц протекает в матрицах природных комплексонов — гуминовых веществ [21–27]. Физико-химические свойства таких нанокомпозитов обусловлены не только индивидуальными свойстваями составляющих компонентов, но и взаимодействиями на границе раздела двух различных по природе материалов неорганика/органика [28, 29].

Актуальность исследования взаимодействия ГВ с ионами металлами обусловлена также задачами экологического мониторинга — определения содержания ГВ в природной воде флуоресцентными методами [30–39]. Известно, что наличие некоторых металлов в растворенной форме приводит к тушению флуоресценции ГВ, а следовательно, может привести к искаженным оценкам содержания органического вещества в природной воде или экстрактах почвы.

В данной работе исследовались спектрально-люминесцентные свойства и кинетика флуоресценции гуминовых кислот (ГК) в воде при добавлении различной концентрации растворов хлорида железа (III). Учитывая изменение pH водного раствора при внесении хлорида железа, для сравнения были проведены измерения тех же характеристик для растворов ГК при взаимодействии с хлоридом аммония и при изменении pH раствора.

### 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения ГК навеску 50 г коммерческого препарата гумата калия из леонардита Сахалинского месторождения растворяли в 5 л бидистиллированной

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> E-mail: spatsaeva@mail.ru

Табл. 1. Химический состав и значения pH исследованных растворов

Состав пробы	[Cl <sup></sup> ], мкМ	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ], мкМ	pН
ГК	0.0	0	8.56
ГK+NH4Cl	5.6	5.6	8.71
	14.1	13.9	8.72
	28.2	27.8	8.74
	56.3	55.6	8.73
	112.7	111.1	8.70
	169.0	166.7	8.74
	225.4	222.2	8.64
	281.7	277.8	8.70
Состав	[Cl <sup>-</sup> ], мкМ	[Fe <sup>3+</sup> ], мкМ	pН
$\Gamma K$ + FeCl <sub>3</sub>	5.6	1.8	8.89
	14.1	4.5	8.86
	28.2	8.9	8.85
	56.3	17.9	8.76
	112.7	35.7	8.69
	169.0	53.6	8.61
	225.4	71.4	8.50
	281.7	89.3	8.39

воды и оставляли на сутки для осаждения минеральной части. Затем раствор подкисляли концентрированной HCl до pH 1–2. Осадок ГК отделяли центрифугированием, затем промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на Cl<sup>-</sup> по AgNO<sub>3</sub>. Промытый препарат диализовали против дистиллированной воды в течение двух недель. Для растворения и осаждения ГК использовали концентрированные растворы NaOH и HCl. Растворы ГК с солями готовили смешиванием раствора ГК концентрации 0.001% (по весу) и 0.01% растворов солей NH<sub>4</sub>Cl или FeCl<sub>3</sub>. Измерение pH растворов проводили с помощью pH-метра Mettler—Toledo, модель FG2/EL2. Химический состав и значения pH растворов ГК приведены в табл. 1.

Электронные спектры поглощения света в растворах измеряли на двулучевом спектрофотометре Unico в кварцевых кюветах с длиной оптического хода 1 см. Спектры испускания флуоресценции регистрировали с шагом 1 нм на флуориметре Solar CM2203 в стандартных кварцевых кюветах при возбуждении на длинах волн 270, 310 и 355 нм. Спектры флуоресценции корректировали на «эффект внутреннего фильтра». Так как для проб ГК концентрации 0.001% оптическая плотность растворов в области изменения спектров флуоресценции была более 0.1, то проводилась коррекция спектров флуоресценции с учетом поглощения как на длине волны возбуждения, так и в диапазоне длин волн регистрации спектров. Учет «эффекта внутреннего фильтра» и перепоглощения раствора проводился путем умножения зарегистрированной интенсивности флуоресценции на величину 10<sup>0.5 · (D<sub>em</sub>+D<sub>ex</sub>)</sup>, где D<sub>ex</sub> и D<sub>em</sub> — оптические плотности на длине волны возбуждения и испускания, соответственно измеренные в кварцевых кюветах с длиной оптического хода 1 см.

Расчет квантового выхода флуоресценции Ф проводили для корректированных спектров методом эталонного соединения, примененного ранее для проб природной воды и коммерческих гуминовых препаратов [32, 40]. В качестве эталонного соединения использовался водный раствор сульфата хинина, поскольку по форме спектральной линии и положению максимума флуоресценции он близок к гуминовым веществам. Квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{QS}$  водного раствора сульфата хинина равен 0.546.

Кинетика флуоресценции измерялась с помощью пикосекундного спектрометра, состоящего из электроннооптической камеры «Агат СФЗ», работающей в режиме щелевой развертки с временным разрешением 10 пс и ИАГ-лазера для возбуждения флуоресценции импульсами 3-й и 4-й гармоник длительностью 20 пс и энергией 0.15 мДж (длина волны 355 нм) и 0.03 мДж (длина волны 266 нм) соответственно. Регистрируемый спектральный диапазон флуоресценции выбирался с помощью граничных светофильтров.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Оптическая плотность водных растворов коммерческих гуминовых препаратов монотонно убывает с увеличением длины волны поглощаемого света [41, 42]. Спектры флуоресценции гуминовых препаратов и ГК зависят как от природы образца, так и от длины волны возбуждения. Типичная полоса испускания флуоресценции при возбуждении УФ-светом расположена в видимой области спектра и имеет максимум в области 500–550 нм [40–42].

При добавлении соли NH<sub>4</sub>Cl в растворы ГК наблюдается незначительное тушение флуоресценции без существенного изменения формы полосы, а добавление соли FeCl<sub>3</sub> оказывает заметное влияние на интенсивность флуоресценции (рис. 1). Положение максимума полосы при этом сдвигается в коротковолновую область спектра.



*Рис.* 1. Спектры флуоресценции растворов ГК с концентрациями FeCl<sub>3</sub>: 1 – 0, 2 – 18, 3 – 54, 4 – 90 мкМ при возбуждении на длинах волн 270, 310 и 355 нм



Рис. 2. Зависимости Штерна-Фольмера для квантового выхода флуоресценции растворов ГК при добавлении NH<sub>4</sub>Cl (a) и FeCl<sub>3</sub> (б)

Тушение флуоресценции обычно связывают со случайными столкновениями возбужденных молекулфлуорофоров с молекулами (ионами) тушителя — динамическое тушение — или с образованием нефлуоресцирующих комплексов молекул флуорофора в невозбужденном состоянии и тушителя — статическое тушение. Тушение флуоресценции количественно описывается уравнением Штерна—Фольмера

$$\Phi_0/\Phi = 1 + K \cdot C_T,$$

где  $\Phi_0$  и  $\Phi$  — квантовые выходы флуоресценции в отсутствие тушителя и при наличии тушителя концентрации  $C_T$ , K — штерн-фольмеровская константа.

По значениям квантового выхода флуоресценции растворов ГК с  $NH_4Cl$  и FeCl<sub>3</sub> различной концентрации построены зависимости Штерна—Фольмера от концентрации соли в растворе (рис. 2).

До концентрации FeCl<sub>3</sub> 54 мкМ (соотношение Fe<sup>3+</sup>: ГК менее 1:5 масс.%) зависимость Штерна—Фольмера можно аппроксимировать линейным участком. В области концентраций соли железа от 54 мкМ в растворе ГК наблюдается существенно нелинейный ход зависимости Штерна—Фольмера от концентрации Fe<sup>3+</sup>, при этом максимум полосы флуоресценции сдвигается в коротковолновую область на 10 нм при увеличении концентрации соли до 90 мкМ (см. рис. 1).

Эффективность тушения флуоресценции, зарегистрированной на определенной длине волны  $\lambda$ , количественно определялась величиной константы тушения Штерна—Фольмера  $K^{\lambda}$ , рассчитанной как коэффициент линейной регрессии линейного участка зависимости Штерна—Фольмера (до концентрации Fe<sup>3+</sup> 54 мкМ):

$$I_0^{\lambda}/I^{\lambda} = 1 + K^{\lambda}C_T,$$

где  $I_0^{\lambda}$  и  $I^{\lambda}$  — интенсивности флуоресценции на длине волны  $\lambda$  в спектре флуоресценции при концентрации тушителя  $C_T = 0$  и  $C_T \neq 0$  соответственно. Такие расчеты были проведены для каждой из трех длин волн возбуждения, они показаны на рис. 3.

Как видно из рис. 3, константа тушения Штерна— Фольмера  $K^{\lambda}$  существенно меняется вдоль спектра испускания, возрастая примерно в два раза от длины волны регистрации 400 нм до 640 нм, но слабо зависит



Рис. 3. Спектральная зависимость величины константы тушения Штерна—Фольмера  $K^{\lambda}$ , рассчитанной по линейному участку, при возбуждении флуоресценции растворов ГК с различной концентрацией FeCl<sub>3</sub> светом с длиной волны 270, 310 и 355 нм

от длины волны возбуждения: для конкретной длины волны регистрации при возбуждении на 310 и 355 нм она практически одинакова и незначительно уменьшается при переходе к возбуждению на 270 нм.

#### Исследования кинетики затухания флуоресценции

На рис. 4 приведена экспериментально измеренная кинетика затухания флуоресценции для раствора ГК концентрации 20 мг/л и ее аппроксимации биэкспоненциальной зависимостью. Разбавление раствора ГК до 2 мг/л практически не влияет на кинетику флуоресценции ГК в воде, однако при этом сильно возрастают шумы и погрешности оценки времени жизни.

Измеренные кинетики затухания флуоресценции для всех исследованных растворов хорошо описывались биэкспоненциальной зависимостью, с «быстрой» составляющей (времена жизни около 0.4 нс) и более медленной компонентой с временем жизни около 2 нс. Параметры разложения (времена жизни  $\tau_1$  и  $\tau_2$ и отношение соответствующих амплитудам  $A_1$  и  $A_2$ биэкспоненциальной зависимости) для одной из исследованных концентраций ГК в воде с различными значениями рН приведены в табл. 2.



Рис. 4. а — Кинетика затухания флуоресценции для водного раствора ГК при концентрации 20 мг/л − 1, ее аппроксимации биэкспоненциальной зависимостью − 2; б – разница между кинетикой затухания и ее аппроксимацией

Табл. 2. Результаты аппроксимации биэкспоненциальной зависимостью кривых кинетики затухания флуоресценции для раствора ГК концентрации 20 мг/л с различными значениями рН. Длина волны возбуждения 266 нм

	$ au_1$ , пс	$ au_2,$ пс	$A_1/A_2$
pH = 7.8	$410\pm50$	$2054\pm50$	$0.33\pm0.04$
pH = 5.9	$440\pm40$	$2066\pm50$	$0.29\pm0.03$
pH = 2.3	$390\pm100$	$1750\pm110$	$0.36\pm0.09$
pH = 0.9	$400\pm90$	$2000\pm400$	$1.22\pm0.16$

Как видно из табл. 2, понижение pH раствора от 7.8 до 2.3 за счет добавления HCl практически не влияет на кинетику флуоресценции, ни в отношении длительности «быстрой» и «медленной» компонент, ни в отношении их амплитуд (при этом уменьшается интенсивность сигнала из-за тушения флуоресценции и возрастают шумы). Только при очень низких значениях pH (0.9) меняется соотношение амплитуд «быстрой» и «медленной» компоненты в пользу первой.

Добавление соли железа FeCl<sub>3</sub> к раствору ГК (соотношение Fe<sup>3+</sup>: ГК = 1:5 масс. %, концентрация ГК 20 мг/л, рН 5.84) практически не влияет на характер затухания флуоресценции, хотя при этом происходит сильное тушение интенсивности флуоресценции.

Таким образом, измеренные времена затухания флуоресценции ГК при добавлении FeCl<sub>3</sub> или изменении pH раствора показывают, что механизм тушения в данном случае статический.

# 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследовано тушение флуоресценции гуминовых кислот при добавлении соли FeCl<sub>3</sub> в их водный раствор. В области малых концентраций соли железа (до 20 мкМ FeCl<sub>3</sub> при концентрации ГК 2 мг/л) квантовый выход флуоресценции ГК уменьшается примерно на четверть своей величины. При таких концентрациях FeCl<sub>3</sub> существенного изменения формы полосы испускания флуоресценции ГК не происходит и зависимости Штерна—Фольмера линейны для всех трех длин волн возбуждения, что указывает на то, что ионы Fe<sup>3+</sup> в небольших концентрациях не изменяют конформации молекул ГК и происходит неизбирательное по длинам волн тушение флуоресценции.

В области концентраций соли железа от 20 до 54 мкМ в растворе ГК развивается более эффективно тушение флуоресценции, квантовый выход снижается в два раза по сравнению с исходным раствором ГК. В области концентраций соли железа от 54 мкМ (соотношение  $Fe^{3+}$ : ГК = 1:5 масс.% и более) в растворе ГК наблюдается нелинейный ход зависимости Штерна—Фольмера от концентрации  $Fe^{3+}$  (рис. 2), а максимум полосы флуоресценции сдвигается в коротковолновую область на 10 нм при увеличении концентрации соли до 90 мкМ (рис. 1). Это указывает на то, что ионы  $Fe^{3+}$  связываются избирательным образом с ГК или избирательным образом меняют микроокружение флуорофоров (например, в зависимости от конформации молекулы ГК).

Концентрация соли, которая приводит к ослаблению флуоресценции в 2 раза, различна для более концентрированного, 20 мг/л ( $\sim 100 - 120$  мкМ FeCl<sub>3</sub>), и менее концентрированного, 2 мг/л, раствора ГК ( $\sim 50 - 60$  мкМ FeCl<sub>3</sub>). Концентрационный диапазон линейного участка зависимости Штерна—Фольмера также различен для ГК разной концентрации — до 90 и 54 мкМ соответственно для более и менее концентрированных растворов ГК, что указывает на влияние концентрации ГК на процессы образования комплексов с ионами металлов в растворе.

По сравнению с солью FeCl<sub>3</sub> добавление соли NH<sub>4</sub>Cl не приводит к существенным изменениям интенсивности флуоресценции при тех же концентрациях аниона (Cl<sup>-</sup>) или катиона (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> по сравнению с Fe<sup>3+</sup>). Следовательно, можно говорить именно о влиянии катиона Fe<sup>3+</sup> на спектральные свойства водного раствора ГК.

Заметных изменений pH растворов ГК в данном исследовании не происходит (см. табл. 1). Однако при добавлении соли железа полоса флуоресценции претерпевает коротковолновый сдвиг (на 10 нм при 90 мкМ FeCl<sub>3</sub>); это хорошо видно по спектральной зависимости величины константы тушения Штерна— Фольмера  $K^{\lambda}$  (рис. 3). Следовательно, с ионами железа (III) в первую очередь связываются молекулы ГК, флуоресценция которых проявляется в длинноволновой части спектра и, таким образом, полоса испускания сдвигается в коротковолновую область.

При уменьшении pH раствора ГК до значений 3–4 добавлением разбавленного раствора HCl происходит уменьшение квантового выхода флуоресценции примерно в два раза, но заметного изменения формы полосы флуоресценции или сдвига максимума испускания не происходит. Следовательно, изменение формы полосы при добавлении соли трехвалентного железа вызвано взаимодействием ГК с ионами железа (III), а не изменением pH раствора.

Измеренные времена затухания флуоресценции при добавлении FeCl<sub>3</sub> или подкислении раствора ГК до значений pH 2–3 практически не изменяются, что указывает на статический механизм тушения флуоресценции.

## выводы

В работе исследовано тушение флуоресценции ГК при добавлении соли  $FeCl_3$  в их водный раствор. Флуоресцентные измерения демонстрируют однородность (линейность) ГК по отношению к соли железа при небольших концентрациях соли и избирательное связывание ГК в области концентраций  $FeCl_3$  более 50 мкМ, которое носит кооперативный характер (увеличение концентрации соли приводит к увеличению константы связывания).

Измеренные кинетики флуоресценции для раствора ГК концентрации 2 и 20 мг/л описывались биэкспоненциальной зависимостью с «быстрой» составляющей (времена жизни около 0.4 нс) и более медленной компонентой с временем жизни около 2 нс. Добавление соли железа FeCl<sub>3</sub> практически не влияет на кинетику флуоресценции ГК в воде, хотя при этом происходит сильное тушение интенсивности флуоресценции. Из кинетических измерений можно сделать вывод, что тушение флуоресценции ГК при изменении рН или добавлении соли железа происходит по статическому механизму.

При добавлении соли железа полоса флуоресценции претерпевает коротковолновый сдвиг (на 10 нм при 90 мкМ FeCl<sub>3</sub>) за счет более избирательного тушения длинноволновой части спектра испускания ГК; что хорошо видно также по спектральной зависимости величины константы тушения Штерна—Фольмера  $K^{\lambda}$ . Следовательно, с ионами железа (III) в первую очередь связываются флуорофоры ГК, испускание которых проявляется в длинноволновой части спектра и, таким образом, полоса испускания сдвигается в коротковолновую область.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 18-016-00078 и № 18-33-01270/18).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Орлов Д. С.* Гуминовые вещества в биосфере. М., 1993. С. 16.
- 2. Weber J. H. Humic Substances and Their Role in the Environment. J. Wiley & Sons Ltd, 1988. P. 165.
- 3. Schnitzer M., Khan S. U. Humic substances in the environment. N. Y., Marcel Decker, 1972. P. 12.
- 4. *Stevenson F. J.* Humic substances in soil, sediment and water. 1985. P. 13.
- Perminova I. V., Hatfield K. // NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. 2005. 52. P. 3.
- Linkhorst A., Dittmar T., Waska H. // Environ. Sci. Technol. 2017. 51, N 3. P. 1312.
- Kida M., Myangan O., Oyuntsetseg B. et al. // Environmental Science and Pollution Research. 2018. P. 1.
- Senesi N. Organic Substances in Soil and Water: Natural constituents and their influences on contaminant behaviour. Royal Soci. Chem. 1993. P. 73.
- 9. Khan S. U. Soil Organic Matter. 1978. P. 137.
- Куликова Н. А., Перминова И. В., Лебедева Г. Ф. // Почвоведение. 2003. 10. С. 1207.
- Kholodov V. A., Kulikova N. A., Perminova I. V. // Bulgarian J. Ecol. Sci. 2003. N 2, 3–4. P. 50.
- Варшал Г. М., Буачидзе Н. С. // Ж. Аналит. Химии. 1983. 38, № 12. С. 2155.

- 13. Landrum P.F., Sheila R.N., Eadie B.J. et al. // Environ. Toxicol. Chem. 1987. 6. P. 11.
- 14. Black M. C., McCarthy J. F. // Environm. Toxicol. Chem. 1988. 7. P. 593.
- Bollag J.-M., Mayers K. // Sci. Total Environ. 1992. 117/118. P. 357.
- Watanabe C. H., Monteiro A., Gontijo E. et al. // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2017. 139. P. 1.
- Kholodov V.A., Kulikova, N.A., Lebedeva, G.F. et al. // Proceedings of the 13th Meeting of the IHSS. 2006. P. 825.
- Yurishcheva A. A., Kydralieva K. A., Zaripova A. A. et al. // Journal of Biological Physics and Chemistry. 2013. 13. P. 61.
- Kulikowska D., Gusiatin Z. M., Buikowska K., Klik B. // Journal of Hazardous Material. 2015. 300. P. 882.
- 20. Sundman A., Byrne J. M., Bauer I. et al. // Geochemical Transactions. 2017. 18. P. 6.
- 21. Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Соркина Т.А. и др. // Перспективные материалы. 2010. 9. С. 204.
- Pomogailo A. D., Kydralieva K. A., Zaripova A. A. et al. // Macromolecule Symposia. 2011. 304, N 1. P. 18.
- Illés E., Tombácz E. // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. 295, N 1. P. 115.
- Hajdú A., Illés E., Tombácz E., Borbáth I. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. 347, N 1–3. P. 104.
- Юрищева А. А., Кыдралиева К. А., Пукальчик М. Н. и др. // Экология и промышленность России. 2011. 9. С. 50.
- Yurishcheva A.A., Dzhardimalieva G.I., Kasymova E.J. et al. // Nanomechanics Science and Technology: An International Journal. 2014. 5, N 4. P. 323.
- Kydralieva K. A., Dzhardimalieva G. I., Yurishcheva A. A., Jorobekova S. J. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2016. 26, N 6. P. 1212.
- Pomogailo A. D., Kestelman V. N. Metallopolymer nanocomposites. Springer, Heidelberg, 2005.
- Chistyakova N. I., Shapkin A. A., Gubaidulina T. V. et al. // Hyperfine Interactions. 2014. 226, N 1–3. P. 153.
- Burikov S., Dolenko T., Gorbunova N. et al. // Functions of Natural Organic Matter in Changing Environments. 2013. P. 799.
- 31. Дроздова А. Н., Пацаева С. В., Хунджуа Д.А. // Океанология. 2017. 57, № 1. С. 49.
- Хунджуа Д. А., Пацаева С. В., Трубецкой О. А., Трубецкая О. Е. // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астр. 2017. 1.
  С. 66. (Khundzhua D. A., Patsaeva S. V., Trubetskoj O. A., Trubetskaya O. E. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2017. 72, N 1. P. 68.)
- Wagner M., Schmidt W., Imhof L. et al. // Water Research. 2016. 93. P. 98.
- 34. Krachler R., Krachler R. F., Wallner G. et al. // Marine Chemistry. 2015. 174. P. 85.
- 35. *Tian W., Yang Z., Zhang X.* et al. // Environmental Science and Pollution Research. 2017. P. 1.
- 36. Patsayeva S., Reuter R. // Proc. SPIE. 1995. 2586. P. 151.
- 37. Южаков В.И., Фадеев В.В., Пацаева С.В. // Оптика атмосферы и океан. 1994. 7, № 11–12. С. 1577.
- 38. Пацаева С.В., Фадеев В.В., Филиппова Е.М. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астр. 1992. **33**, № 5. С. 38. (*Patsaeva S. V., Fadeev V. V., Filippova E. M.* et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 1992. **47**, N 5, P. 35.)
- 39. Khundzhua D. A., Patsaeva S. V., Terekhova, V. A., Yuzhakov V. I. // Journal of Spectroscopy. 2013. P. 1.
- 40. Гостева О., Изосимов А., Пацаева С. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 2011. **78**, № 6. С. 943.
- 41. Yakimenko O., Khundzhua D., Izosimov A. et al. // Journal of Soils and Sediments. 2016. 16. P. 1.
- 42. Шубина Д., Якименко О., Пацаева С. и др. // Вода: химия и экология. 2010. № 2. С. 22; 2010. № 3. С. 21.

# Spectroscopic Manifestation of Interaction of Humic Acids with Ferric Ions in Aqueous Solutions

D. A. Khundzhua<sup>1</sup>, V. I. Yuzhakov<sup>1</sup>, B. N. Korvatovskiy<sup>2</sup>, V. Z. Paschenko<sup>2</sup>, L. S. Kulyabko<sup>3</sup>, K. A. Kydralieva<sup>3,4</sup>, S. V. Patsaeva<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup>Faculty of Biology, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119234, Russia.

<sup>3</sup>Moscow Aviation Institute. Moscow 125993, Russia.

<sup>4</sup>Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>spatsaeva@mail.ru.

Interaction of humic substances with iron ions is of interest for studying migration pathways and the concentrations of elements in natural waters and for practical use of humic substances as sorbents, as well as for environmental monitoring. In this work we studied the changes in the spectral luminescent properties and fluorescence kinetics of humic acids in water upon adding different concentrations of iron chloride, ammonium chloride and upon changing the pH of the solution. Conclusions about the influence of the humic acids and iron concentrations, as well as the pH of the solution, on the interaction between ions of trivalent iron and humic acids are drawn.

*Keywords:* humic acids, iron salts, fluorescence spectra, fluorescence quantum yield, fluorescence decay kinetics. PACS: 82.80-d, 61.66 Hq.

Received 29 March 2018.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2018. 73, No. 6. Pp. 632-637.

#### Сведения об авторах

- 1. Хунджуа Дарья Александровна мл. науч. сотрудник; e-mail: dasha.ok@list.ru.
- 2. Южаков Виктор Илларионович канд. физ.-мат. наук, доцент.
- 3. Корватовский Борис Николаевич канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: korbor@biophys.msu.ru.
- 4. Пащенко Владимир Захарович доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: paschenko@biophys.msu.ru.
- 5. Кулябко Любовь Сергеевна аспирант; тел.: 8 (916) 225-31-31, e-mail: l.kyluabko@gmail.com.
- 6. Кыдралиева Камиля Асылбековна доктор хим. наук, профессор; тел.: 8 (916) 585-56-71, e-mail: kamila.kydralieva@gmail.com.
- 7. Пацаева Светлана Викторовна канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (916) 384-39-40, e-mail: spatsaeva@mail.ru.