

Ig $K_{уст}$ комплексов Nd^{3+} с $CH_3PO_3H_2$ и $HOOCCH_2CH_2PO_3H_2$, имеющих близкие pK_1 одинаковы), в то время как в случае комплекса фосфонорусной кислоты замыкается металлоцикл с участием монопротонированной фосфатной и карбоксильной групп.

Авторы признательны д. х. н. Е. Н. Цветкову за оказанное содействие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Дятлова Н. М., Жданов Б. В., Медынец В. В., Царева З. И. // *Тр. ИРЕА*. 1969. Вып. 31. С. 400. [2] Борисов М. С., Елесин А. А., Лебедев И. А., Пискунов Е. М., Филимонов В. Т., Яковлев Г. Н. // *Радиохимия*. 1967. 9. С. 166. [3] Бирюлина В. Н., Серебренников В. В. // *ЖОХ*. 1973. 43. С. 1865. [4] Костромина Н. А., Таганова Н. И., Дятлова Н. М. // *Укр. хим. журн.* 1980. 46. С. 1324. [5] Slaughtes M. M., Miller R. F. // *Science*. 1981. 211. P. 182. [6] Пат. ФРГ № 2. 318. 254 (1973) — С. А. 81:46379f. [7] Farmer R. M., Heuber P.-H. C., Popov A. J. // *J. Solut. Chem.* 1981. 10. P. 523. [8] Елесин А. А., Зайцев А. А., Казакова С. С., Яковлев Г. Н. // *Радиохимия*. 1972. 14. С. 541. [9] Groffts P. C., Kosolaroff G. M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. 75. P. 3379. [10] Nylen P. // *Chem. Ber.* 1927. 60. S. 1023. [11] Афонин Е. Г., Печурова Н. И., Мартыненко Л. И. // *ЖНХ*. 1987. 32. С. 53. [12] Wozniak M., Nowogrosci G. // *Talanta*. 1979. 26. P. 381. [13] Гончарь В. Г., Евсеев А. М., Стерликова Н. В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия*. 1975. 16. С. 520.

Поступила в редакцию
18.04.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2, ХИМИЯ. 1989. Т. 30, № 4

УДК 547.992.2:543.544.426

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФУЛЬВОКИСЛОТ ПРИРОДНЫХ ВОД. III. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО СОСТАВА НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЬВОКИСЛОТ

И. В. Першина, В. М. Вермул, А. Г. Аброскин, Т. В. Поленова, Е. К. Иванова
(кафедра аналитической химии)

Наиболее перспективным методом определения фульвокислот (ФК) в водах является флуориметрический, обладающий высокой чувствительностью и селективностью [1, 2]. В последнее время для диагностики растворенного органического вещества природных вод успешно используется метод лазерной флуориметрии [3—6]. Применение лазера в качестве источника возбуждения флуоресценции позволяет существенно увеличить чувствительность определения, дает возможность проводить дистанционные измерения, повышает экспрессность анализа вод на содержание растворенного органического вещества.

В настоящей работе метод лазерной флуориметрии использован для изучения спектральных свойств фракционированных и нефракционированных препаратов ФК. Фракционирование ФК по молекулярным массам осуществляли методом гель-хроматографии.

Экспериментальная часть. Исследования проводили на препарате ФК, выделенном из вод реки Москвы по схеме [7].

Для фракционирования препарата использовали комбинированную колонку, заполненную гелями сефадексов G-15 и G-50. Условия гель-хроматографического эксперимента описаны ранее [8]. Образец

ФК содержит три фракции, молекулярные массы которых составляют 200, 500 и 20 000 D, в дальнейшем они будут называться: низкомолекулярная (НМ), среднемoleкулярная (СМ) и высокомолекулярная (ВМ) фракции соответственно.

Все растворы ФК, реагентов, элюент готовили на дистиллированной воде, дополнительно очищенной от примесей органических веществ по методике [9]. В качестве элюентов использовали дистиллированную воду и разбавленные растворы NaOH и HCl.

pH измеряли стеклянным электродом на потенциометре pH-340. Оптические плотности растворов измеряли на спектрофотометре *Specord* (ГДР), используя кварцевые кюветы, $l=1$ см.

Спектры флуоресценции регистрировали на автоматическом лазерном флуориметре на базе микро-ЭВМ *TRS-80* (Radio Shack, США). Источником возбуждения служил азотный лазер, генерирующий излучение с длиной волны 337,1 нм. Регистрацию флуоресценции осуществляли фотоэлектронным умножителем (ФЭУ-1) с двойным монохроматором. Спектры записывали на гибкие магнитные диски и подвергали математической обработке, в том числе корректировке на спектральную чувствительность детектора. Принцип расчета квантовых выходов (η) изложен в работе [3].

Для выяснения воспроизводимости регистрируемых параметров Φ_0 , A , λ и рассчитываемого параметра η сначала записывали спектры флуоресценции одного и того же раствора ФК при pH 5,0 в пяти пробирках, затем в каждой из пробирок изменяли pH добавлением NaOH и HCl, через некоторое время возвращали все растворы к исходной величине pH 5,0 и снова регистрировали их флуоресценцию. Внесение в раствор ФК NaOH и HCl приводит к снижению воспроизводимости величин A и η (табл. 1). В дальнейшем при сравнении ре-

Таблица 1

Воспроизводимость спектральных параметров растворов фульвокислот, регистрируемых в отсутствие и при наличии посторонних реагентов ($n = 5$, $P = 0,95$)

| Образец фульвокислот | Φ_0 | $\Delta\Phi_0, \%$ | A | $\Delta A, \%$ | $\lambda, \text{нм}$ | $\Delta\lambda, \%$ | $\eta \cdot 10^2$ | $\Delta\eta, \%$ |
|---------------------------------|------------|--------------------|-------------------|----------------|----------------------|---------------------|-------------------|------------------|
| Исходный препарат | 80 ± 5 | 5,8 | $0,052 \pm 0,001$ | 2,2 | 435 ± 4 | 0,8 | 15 ± 1 | 7,2 |
| Препарат с добавками NaOH и HCl | 85 ± 5 | 5,1 | $0,062 \pm 0,009$ | 13,7 | 436 ± 2 | 0,5 | 14 ± 2 | 16,0 |

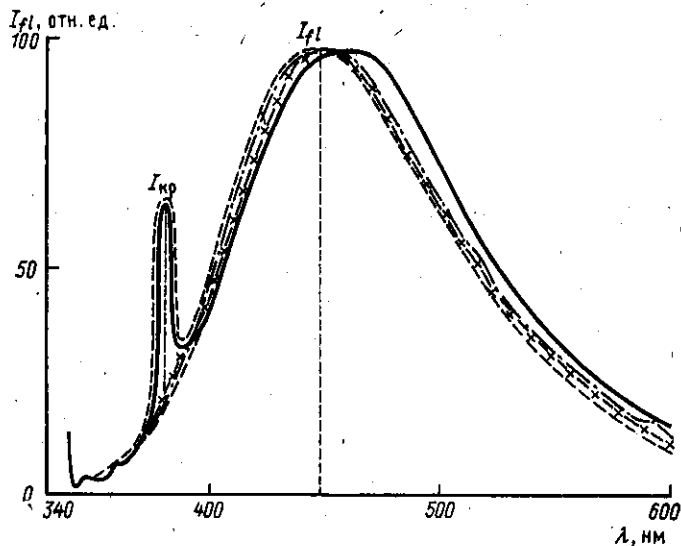
зультатов, полученных при варьировании pH, учитывали ошибку определения этих параметров.

Эксперимент состоял из следующих этапов:

— определения флуоресцентных характеристик нефракционированного препарата ФК и выявление закономерностей их изменения в зависимости от pH раствора;

— изучения влияния pH на флуоресцентные свойства изолированных фракций, полученных гель-хроматографированием образца при pH 5,0, и на фракции, полученные при разных pH элюирования.

Результаты и их обсуждение. Спектры флуоресценции исходного препарата ФК и его фракций сходны (рисунок), но максимум спектра ВМ-фракции примерно на 10 нм сдвинут в сторону больших длин волн. Подобный сдвиг характерен для структур с более длинной цепью сопряжения [10], наличие которых вполне вероятно в ВМ-фракции ФК.



Нормированные спектры флуоресценции исходного препарата и фракций, полученных при гель-хроматографировании образца фульвокислот, выделенного из реки Москвы ($\lambda_{ex} = 337,1$ нм): — — исходный препарат, — — высокомолекулярная фракция, —×— — среднемолекулярная фракция, - - - - - низкомолекулярная фракция; Φ_0 — регистрируемый параметр флуоресценции, I_{fi} — интенсивность флуоресценции, I_{kp} — интенсивность сигнала комбинационного рассеяния воды, η — квантовый выход флуоресценции, A — оптическая плотность исследуемого раствора при $\lambda = 337,1$ нм; $\Phi_0 = I_{fi}/I_{kp}$, $\eta = (\Phi_0/A) \cdot \text{const}$

Исследование влияния pH на флуоресцентные характеристики нефракционированного препарата ФК показало, что интенсивность флуоресценции раствора ФК остается примерно постоянной в диапазоне pH 5—11 и уменьшается при понижении pH до 1 или увеличении выше 11 (табл. 2).

Таблица 2

Влияние pH на спектральные характеристики нефракционированного препарата фульвокислот ($C_{ФК} = 53$ мг/л)

| pH | $\eta \cdot 10^8$ | $\lambda_{фл.}$ нм | Φ_0 | A |
|------|-------------------|--------------------|----------|-------|
| 1,0 | 11 | 429 | 63 | 0,057 |
| 3,6 | 15 | 434 | 72 | 0,047 |
| 5,0 | 15 | 434 | 85 | 0,052 |
| 7,0 | 13 | 438 | 77 | 0,059 |
| 9,0 | 12 | 439 | 77 | 0,066 |
| 11,2 | 12 | 436 | 73 | 0,061 |
| 13,0 | 9 | 433 | 68 | 0,071 |

Рассчитанные квантовые выходы флуоресценции фракций ФК (под которыми мы понимаем квантовые выходы флуоресценции суммы компонентов ФК) существенно зависят от молекулярной массы (табл. 3). Квантовый выход флуоресценции ВМ-фракции в 2 раза ниже по сравнению с НМ-фракциями. Установленные закономерности влияния молекулярной массы на флуоресцентные характеристики ФК были использованы для более детального исследования процессов, влияющих на ММР фульвокислот при изменении условий элюирования, в частности pH элюента. С той целью были изучены флуоресцентные характеристики отдельных фракций ФК при варьировании pH в изолированных фракциях и при изменении pH элюирования. В результате обнаружено существенное различие в характере влияния pH на величину квантового выхода флуоресценции (табл. 3, 4).

Зависимость спектральных характеристик фульвокислот от pH в пределах отдельных фракций

| pH | $\eta_{BM} \cdot 10^4$ | $\eta_{CM} \cdot 10^4$ | $\eta_{HM} \cdot 10^4$ | λ_{BM} | λ_{CM} | λ_{HM} | Вклад фракций во флуоресценцию, % | | |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------|----|----|
| | | | | | | | BM | CM | HM |
| Первая фракционированная проба ФК | | | | | | | | | |
| 3 | 7 | 19 | 25 | 442 | 443 | 444 | 14 | 26 | 60 |
| 5 | 7 | 21 | 26 | 445 | 434 | 435 | 13 | 25 | 62 |
| 7 | 7 | 18 | 25 | 447 | 438 | 438 | 15 | 24 | 61 |
| 10 | 7 | 16 | 25 | 445 | 437 | 434 | 14 | 24 | 62 |
| 13 | 5 | 9 | 13 | 437 | 432 | 432 | 15 | 25 | 60 |
| Вторая фракционированная проба ФК | | | | | | | | | |
| 2 | 6 | 17 | 16 | 443 | 436 | 437 | — | — | — |
| 5 _{нзм} | 8 | 17 | 17 | 440 | 434 | 434 | — | — | — |
| 5 _{нск} | 7 | 19 | 22 | 450 | 433 | 437 | — | — | — |
| 7,3 | 8 | 16 | 18 | 446 | 437 | 436 | — | — | — |
| 13,0 | 4 | 9 | 8 | 435 | 432 | 434 | — | — | — |

Примечание. η — квантовый выход флуоресценции, λ — положение максимума флуоресценции.

Таблица 4

Зависимость спектральных характеристик фульвокислот от pH при изменении pH элюирования

| pH | $\eta_{BM} \cdot 10^4$ | $\eta_{CM} \cdot 10^4$ | $\eta_{HM} \cdot 10^4$ | λ_{BM} | λ_{CM} | λ_{HM} | Вклад фракций во флуоресценцию, % | | |
|------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------|----|----|
| | | | | | | | BM | CM | HM |
| 2,5 | → → | 12 15 | 25 | → | → 424 | 427 426 | — | — | — |
| 3,0 | → → | 14 17 | 27 | → → | 426 430 | 434 | — | — | — |
| 4,0 | 6 | 22 | 21 | 443 | 430 | 436 | 10 | 46 | 44 |
| 5,0 | 7 | 20 | 22 | 446 | 432 | 437 | 21 | 44 | 35 |
| 8,5 | 10 | 23 | 27 | 448 | 435 | 436 | 51 | 35 | 14 |
| 10,8 | 14 | 29 | 26 | 445 | 430 | 428 | 75 | 17 | 6 |
| 12,5 | 10 | 9 | ← | 433 | 433 ← | ← | 100 | — | — |

При изменении pH в изолированных фракциях (табл. 3) в диапазоне от 3 до 10 величина квантового выхода флуоресценции для каждой из них остается постоянной. Ранее было показано [11], что фракции ФК с меньшими молекулярными массами обладают более высокими значениями квантового выхода флуоресценции, поэтому найденное отсутствие зависимости квантовых выходов отдельных фракций от pH может служить подтверждением гипотезы об отсутствии процессов агрегации — дезагрегации компонентов ФК в водных растворах в указанном диапазоне pH.

В то же время, как видно из табл. 4, при возрастании pH элюирования от 2 до 11 квантовый выход флуоресценции BM- и CM-фракций увеличивается, но остается неизменным у HM-фракции. Вероятно, это можно объяснить тем, что по мере увеличения pH все возрастающая часть сильно флуоресцирующих компонентов ФК с меньшими молекулярными массами выходит из колонки в тех же диапазо-

нах объемов, что и ВМ. Подобное поведение СМ- и НМ-фракций, согласно гипотезе о конформационных переходах молекул ФК и возможных электростатических взаимодействиях с сефадексом, может быть связано с увеличением линейных размеров молекул по мере возрастания рН за счет отталкивания ионизованных групп, а также с появлением частичного отрицательного заряда на матрице сорбента при высоких рН.

Таким образом, полученные результаты позволили подтвердить выдвинутую при гель-хроматографическом исследовании концепцию конформационных переходов полианионов ФК при изменении условий среды и, что особенно важно, показали перспективность использования флуориметрического метода для определения ФК с большим содержанием НМ-компонентов, обладающих высокими квантовыми выходами флуоресценции. Такой тип ФК, содержащих от 70 до 100% НМ-компонентов, характерен для низкоцветных пресных, а также морских и океанических вод, поэтому для их анализа на содержание ФК наиболее целесообразно применение метода флуориметрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Almgren T., Yosefsson B., Nyquist G. // Anal. Chim. Acta. 1975. 78. P. 411. [2] Brun G. L., Milburn D. L. D. // Anal. Lett. 1970. 10. P. 1209. [3] Чубаров В. В. Автореф. канд. дис. М., 1984. [4] Фадеев В. В. Автореф. докт. дис. М., 1983. [5] Клышко Д. Н., Фадеев В. В. // ДАН СССР. 1978. 238. С. 320. [6] Люцарев С. В., Горшкова О. М., Чубаров В. В. // Океанология. 1984. 24. С. 95. [7] Иванова Е. К., Першина И. В., Поленова Т. В., Черняк С. М. // ЖАХ. 1986. 41. С. 1256. [8] Першина И. В., Вермул В. М., Поленова Т. В., Иванова Е. К. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1989. 30. С. 176. [9] Рачинский Ф. Ю., Рачинская М. Ф. Техника лабораторных работ. Л., 1982. С. 237. [10] Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972. 495 с. [11] Першина И. В., Вермул В. М., Поленова Т. В., Иванова Е. К. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1989. 30. № 3. С. 277.

Поступила в редакцию
10.01.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2, ХИМИЯ. 1989. Т. 30, № 4

УДК 539.219.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В СИСТЕМЕ Mo—Nb—V

Е. М. Слюсаренко, В. С. Солдатов, А. А. Коденцов, С. Ф. Дунаев
(кафедра общей химии)

Система уравнений (1), полученная в работе [1] и описывающая взаимную диффузию в n -компонентной системе с неограниченной растворимостью компонентов

$$D_i = P_i \cdot (1 - C_i) - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{P_k \cdot \frac{dC_k}{dx}}{\frac{dC_i}{dx}} \quad (1)$$

где C_i — концентрация компоненты i , P_i — парциальный коэффициент диффузии этой компоненты, D_i — коэффициент взаимодиффузии,