

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

На правах рукописи

УДК 543.426:551.464:543.38

ПЕРШИНА ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУЛЬВКИСЛОТ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

02.00.02 - аналитическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1987

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
химического факультета Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат химических наук,
доцент Иванова В.К.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Чибисов А.К.

кандидат химических наук,
доцент Супатаявили Г.Д.

Ведущая организация: Институт океанологии АН СССР им.П.П.Ширшова

Защита состоится " ____ " _____ 1987 года на
заседании Специализированного совета по химическим наукам
(Д 053.05.60) при Московском государственном университете им.
М.В.Ломоносова в ауд. _____ химического факультета МГУ
в ____ час. ____ мин. по адресу: П19899, Москва, В-234, ГСП,
Ленинские Горы, МГУ, химический факультет, кафедра аналитичес-
кой химии.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического
факультета МГУ.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1987 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета



Симонова Л.Н.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одним из самых обширных классов соединений природного происхождения поверхностных вод являются фульвокислоты. Эти соединения, наряду с гуминовыми кислотами, определяют цветность природных вод, вкусовые качества питьевой воды, а также в силу исключительно высокой реакционной способности и адсорбционной активности могут вступать во взаимодействие с загрязняющими веществами антропогенного происхождения, вызывая ошибки при их определении. Для оценки этого мешающего влияния, а также для контроля за качеством питьевых и технологических вод необходимо иметь высокочувствительный и надежный метод определения фульвокислот. Наиболее распространенный в настоящее время спектрофотометрический метод определения фульвокислот прост в аппаратурном оформлении, надежен, однако довольно низкая чувствительность делает его неприменимым для анализа морских и, в особенности, питьевых вод. Поэтому задача высокочувствительного определения фульвокислот является актуальной.

Для определения фульвокислот в питьевых, морских и океанических водах очень перспективным является высокочувствительный и селективный флуориметрический метод анализа, который позволяет решать задачи контроля загрязнения морских экосистем и качества питьевых вод.

Среди загрязняющих природные воды веществ одними из наиболее распространенных и токсичных являются фосфорорганические пестициды. На состояние пестицидов в водных средах существенное влияние оказывает взаимодействие с фульвокислотами, которые могут изменять скорость разложения пестицидов, направление миграции, а также вызывать ошибки при их определении в воде.

В связи с изложенным исследование влияния фульвокислот на определение пестицидов в природных водах следует считать актуальной задачей мониторинга и исследования водных экосистем.

Систематических исследований состояния фульвокислот в водных растворах и характера процессов, происходящих с этими соединениями при изменении условий окружающей среды (рН, ионная сила) не проводилось. Однако только подобное исследование позволяет установить механизм взаимодействия фульвокислот с антропогенными загрязняющими веществами, выяснить диапазон применимости флуориметрического и спектрофотометрического методов определения фульвокислот и, следо-

начальство, является актуальной проблемой аналитической химии фульвокислот.

Исследования, связанные с разработкой высокочувствительного метода определения фульвокислот и изучением взаимодействия фульвокислот с антропогенными загрязняющими веществами, проводились в рамках научно-технических программ: "Исследование и использование Фульвового Окисла в интересах науки и народного хозяйства на 1965-1990 гг." и на период до 2000 г., этап 03.15.Н.1 и 0.03.04 "контроль окружающей среды", этап 02.01.Н.1.

Цели работы. Разработка высокочувствительного метода определения фульвокислот в природных водах на основе изучения флуоресцентных свойств и состояния фульвокислот в водных средах. Оценка мешающего влияния фульвокислот на определение некоторых фосфорорганических пестицидов в природных водах.

Основные задачи исследования

1. Разработка экспрессного метода выделения фульвокислот из природных вод.
2. Разработка высокочувствительного флуориметрического метода определения фульвокислот в природных водах.
3. Изучение молекулярно-массового распределения фульвокислот и исследование спектральных характеристик фракционированных и нефракционированных препаратов фульвокислот.
4. Изучение влияния фульвокислот на определение некоторых фосфорорганических пестицидов и выяснение механизма этого влияния.

Научная новизна. На основании систематических исследований состояния фульвокислот в водных средах методами гель-хроматографии, лазерной флуориметрии и спектрофотометрии впервые показано, что все изученные препараты фульвокислот, выделенные из природных вод, представляют собой смесь трех полиэлектролитных компонентов с различными молекулярными массами, которые в зависимости от условий (рН, ионная сила) могут изменить конформацию, вызывая кажущиеся изменения в характере кривой молекулярно-массового распределения. Установлена зависимость коэффициентов поглощения, квантового выхода и положения максимума флуоресценции фульвокислот от их молекулярной массы.

На основании исследования влияния фульвокислот на определение фосфорорганических пестицидов в природных водах методом газожидкостной хроматографии впервые показано, что характер и степень такого влияния в существенной степени зависят от наличия в молекулах пестицидов протон-акцепторных центров. В качестве наиболее

вероятного механизма влияния фульвокислот на определение фосфорорганических пестицидов предложено ускорение гидролиза пестицидов в присутствии фульвокислот.

Практическая ценность. Разработан экспрессный и простой в аппаратурном оформлении метод выделения фульвокислот из природных вод, основанный на сорбции их диэтиламиноэтил-целлюлозой. Разработан высокочувствительный флуориметрический метод определения фульвокислот с использованием в качестве образца сравнения выделенного препарата фульвокислот и м-оксибензойной кислоты. Предел обнаружения метода составляет 0,5 мг/л. Метод применим в широких диапазонах pH и соленостей, прост в аппаратурном оформлении, не требует длительной подготовки образца к анализу, что делает его исключительно удобным для анализа морских вод и для контроля за качеством питьевых вод. Применение м-оксибензойной кислоты в качестве образца сравнения позволяет исключить такую длительную и трудоемкую стадию анализа, как выделение препарата фульвокислот из природных вод.

Даны рекомендации по определению фосфорорганических пестицидов в природных водах с высоким содержанием фульвокислот,

флуориметрический метод определения фульвокислот рекомендован к использованию при анализе природных вод на содержание фульвокислот для морской сети станции Госкомгидромета.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на конференциях молодых ученых Химического факультета МГУ (1983, 1986 гг.), конференции молодых ученых Государственного Океанографического института (1983 г.), Всесоюзной конференции "Методы анализа объектов окружающей среды" (Москва, 1983 г.), II Республиканской конференции по аналитической химии (Ужгород, 1984 г.), III Конференции МГУ "Исследование Мирового океана" (Москва, 1986 г.), I Конференции Научного Совета МГУ "Взаимодействие человека и биосферы" (Красновидово, 1986 г.).

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ.

На защиту выносятся:

- метод выделения фульвокислот из природных вод, основанный на сорбции гумусовых кислот диэтиламиноэтил-целлюлозой;
- флуориметрический метод определения фульвокислот с использованием в качестве образца сравнения препарата фульвокислот, выделенного из природных вод, и м-оксибензойной кислоты;

- флуориметрический метод определения фульвокислот с использованием полосы комбинационного рассеяния воды в качестве внутреннего стандарта;
- результаты исследования молекулярно-массового распределения фракционированного и нефракционированного препарата фульвокислот в условиях различной ионной силы, величины pH и их интерпретация с учетом полиэлектrolитной природы фульвокислот;
- результаты исследования спектральных характеристик фракционированного и нефракционированного препаратов фульвокислот методами лазерной флуориметрии и спектрофотометрии и их интерпретация с учетом молекулярно-массового состава изученных препаратов фульвокислот;
- результаты исследования влияния фульвокислот на определение некоторых фосфорорганических пестицидов в природных водах и их интерпретация с учетом химической структуры пестицидов и природы фульвокислот.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей 4 главы, заключения, выводов и списка литературы (151 наименование). Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы и 27 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Выделение фульвокислот из природных вод. Разработан метод выделения фульвокислот из природных вод. Метод основан на сорбции гумусовых кислот диэтиламиноэтид-целлюлозой с последующим элюированием едким натром, обессоливанием на катионообменниках и выпариванием на ротационном испарителе. Зольность полученных препаратов не превышает 1-2%. Метод отличается простотой, экспрессностью, но требует предварительной обработки проб воды.

По данной методике выделены препараты фульвокислот из реки Москвы, Ивановского водохранилища и водоема на Ленинских Горах. Полученные препараты охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Флуориметрическое определение фульвокислот с использованием выделенного препарата фульвокислот и м-оксибензойной кислоты в качестве образцов сравнения. Для разработки флуориметрического метода определения фульвокислот исследованы их флуоресцентные характерис-

тики. Установлено, что спектр возбуждения флуоресценции фульвокислот характеризуется наличием максимумов при 313 и 330 нм. В дальнейшем все измерения интенсивности флуоресценции проводили при 313 нм, поскольку при использовании более длинноволнового максимума полоса комбинационного рассеяния воды искажает форму спектра флуоресценции фульвокислот. Максимум флуоресценции фульвокислот лежит в диапазоне длин волн 430-440 нм. В интервале концентраций 0,5-20 мг/л интенсивность флуоресценции линейно зависит от концентрации фульвокислот в растворе. Уравнение градуировочного графика, рассчитанное по методу наименьших квадратов, имеет вид:

$$I_{ff} = (29,1 \pm 0,4) C_{фк} + (11,4 \pm 0,4),$$

где I_{ff} - интенсивность флуоресценции, отн. ед., $C_{фк}$ - концентрация раствора фульвокислот, мг/л. Доверительно интервалы рассчитаны по t -критерию ($n=6$, $P=0,95$). Предел обнаружения метода, рассчитанный по $3S$ -критерию, составляет 0,5 мг/л. Метрологические характеристики метода приведены в табл. I.

Таблица I

Воспроизводимость и правильность флуориметрического метода определения фульвокислот ($n=6$, $P=0,95$)

Введено фульвокислот, мг/л	Найдено фульвокислот, мг/л	S_t
1,1	1,10 ± 0,05	0,05
4,3	4,3 ± 0,1	0,02

Исследовано влияние pH и солености раствора на интенсивность флуоресценции фульвокислот. Интенсивность флуоресценции постоянна в интервале pH 5-11 и уменьшается примерно на 20% при изменении pH от 5 до 3 и от 11 до 13. Изменение солености от 0 до 35% практически не влияет на интенсивность флуоресценции фульвокислот.

Исследования представители распространенных в природных водах классов органических соединений антропогенного и природного происхождения (фенолы, жиры и аминокислоты, пестициды) в концентрациях, присущих естественным водоемам, влияния на результаты определения фульвокислот не оказывают. Таким образом, флуориметрический метод определения фульвокислот можно применить для анализа природных вод без дополнительной очистки последних.

С целью исключения длительного и трудоемкого этапа выделения фульвокислот из природных вод проведен поиск образца сравнения для их флуориметрического определения. В качестве модельных веществ

изучены спектральные аналоги фульвокислот - производные бензола, флуоресцирующие в синей области спектра. Из всех исследованных соединений наиболее близка к фульвокислотам по положению максимумов спектра флуоресценции и возбуждения флуоресценции м-оксибензойная кислота. Рассчитанные квантовые выходы флуоресценции фульвокислот (под которыми здесь и далее понимается квантовый выход флуоресценции сумм фракций фульвокислот) и м-оксибензойной кислоты (0,015 и 0,012, соответственно), а также интенсивности их флуоресценции при равных массовых концентрациях различаются незначительно. Однако интенсивность флуоресценции м-оксибензойной кислоты, в отличие от фульвокислот, существенно возрастает по мере увеличения pH. При pH 5,6 расхождение между величинами тангенсов углов наклона градуировочных графиков для фульвокислот и м-оксибензойной кислоты статистически незначимо (установлено проверкой по F- и t-критериям). Таким образом, градуировочный график для м-оксибензойной кислоты, построенный при pH 5,6, можно использовать при определении фульвокислот флуориметрическим методом без введения факторов пересчета.

Флуориметрическое определение фульвокислот с использованием полосы комбинационного рассеяния воды в качестве внутреннего стандарта.
Предложен флуориметрический метод определения фульвокислот с калибровкой по полосе комбинационного рассеяния воды. В этом случае аналитическим сигналом служит величина Φ_0 , представляющая собой отношение интенсивности флуоресценции и величины сигнала комбинационного рассеяния воды. Такая нормировка позволяет получать на различных приборах сопоставимые данные по интенсивности флуоресценции, существенно расширяет диапазон определяемых концентраций в большую сторону, исключает влияние трудноконтролируемых параметров аппаратуры на результаты измерений.

Метод использован для определения фульвокислот в препарате, выделенном из вод Иваниковского водохранилища. Максимум флуоресценции данного препарата наблюдается при 430 нм, полоса комбинационного рассеяния воды соответствует 358 нм. В интервале концентрации 1,5-50 мг/л аналитический сигнал Φ_0 линейно зависит от концентрации фульвокислот. Уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$\Phi_0 = (0,15 \pm 0,01) + (0,40 \pm 0,01) C_{\text{фк}}.$$

Предел обнаружения метода составляет 0,5 мг/л.

Применение лазера в качестве источника возбуждения флуоресценции позволяет повысить на порядок чувствительность определения фульвокислот по сравнению с методами, использующими ламповые источники возбуждения. Дальнейшее увеличение чувствительности ограничено необходимостью работы в масштабе полосы комбинационного рассеяния воды. Помимо этого, метод с лазерным возбуждением можно использовать для дистанционных измерений, что важно для диагностики водных сред.

Флуориметрический метод с лазерным возбуждением был использован для определения фульвокислот в препаратах, выделенных из вод р. Москва и Ивановского водохранилища. Источником возбуждения служил азотный лазер, генерирующий излучение с длиной волны 337,1 нм. Максимум флуоресценции фульвокислот наблюдали при 456 нм, полоса комбинационного рассеяния воды соответствовала длине волны 381 нм. В интервале концентраций от 1,5 до 50 мкг/л аналитический сигнал Φ_0 линейно зависит от концентрации фульвокислот. Градуировочный график описывается уравнением:

$$\Phi_0 = (1,2 \pm 0,2) + (5,6 \pm 0,2) C_{\text{фк}}$$

Предел обнаружения составляет 0,1 мг/л. Правильность и воспроизводимость метода характеризуется данными, приведенными в табл. 2.

Таблица 2

Воспроизводимость и правильность определения фульвокислот методом лазерной флуориметрии ($n=8, P=0,95$)

Введено фульвокислот, мг/л	Найдено фульвокислот мг/л	S_r
1,0	$1,1 \pm 0,2$	0,18
25,0	24 ± 1	0,04

Таким образом, метод лазерной флуориметрии с использованием в качестве внутреннего стандарта полосы комбинационного рассеяния воды является наиболее чувствительным из четырех предложенных флуориметрических методов определения фульвокислот.

Было проведено сравнение результатов определения фульвокислот в природных водах различной цветности методами флуориметрии и спектрофотометрии. Для низкоцветных вод оба метода дают практически одинаковые результаты, в то время как для сильно окрашенных вод спектрофотометрический метод дает завышенные результаты. Причиной этого является повышенное содержание гуминовых кислот в водах высокой цветности, которые вносят значительный вклад в светопогло-

чение растворов. Был определен предел обнаружения фульвокислот спектрофотометрическим методом, равный 2 мг/л.

Таким образом, флуориметрический метод определения фульвокислот значительно чувствительнее спектрофотометрического и, в отличие от последнего, применим для анализа вод высокой цветности.

Флуориметрический метод определения с применением выделенного препарата фульвокислот в качестве образца сравнения использован для анализа вод Черного и Азовского морей. Результаты анализа показали его эффективность для проведения определения фульвокислот в природных экспериментах. Методика флуориметрического определения фульвокислот внедрена в практику химико-аналитической лаборатории Одесского отделения Государственного океанографического института. Для серийного анализа в лабораториях и станциях сети Госкомгидромета рекомендован флуориметрический метод определения фульвокислот с использованием ламповых источников возбуждения как наиболее доступных.

Исследование молекулярно-массового распределения фульвокислот методом гель-хроматографии. С целью выбора оптимальных условий фракционирования выделенных образцов фульвокислот использовали колонки, заполненные сефадексами G-15, G-25, G-75, и комбинированную колонку G-15/50, нижнюю половину которой заполняли сефадексом G-50, а верхнюю - G-15. Раствор фульвокислот наносили на поверхность сефадекса и элюировали его дистиллированной водой при постоянной скорости протекания элюента (1 мл/мин). Наилучшее разделение препаратов достигается на колонке G-15/50. Все дальнейшие эксперименты проводили с использованием этой колонки.

Для определения средних молекулярных масс фульвокислот во фракциях, получаемых при гель-хроматографическом разделении, колонки G-15/50 и G-75 были прокалиброваны по стандартным веществам (глюкоза и узкие фракции полиэтиленгликолей). Детектирование веществ на выходе из колонок осуществляли перманганометрически. По калибровочным кривым были определены средние молекулярные массы фракций фульвокислот, выделенных из различных вод (табл. 3).

Было проведено исследование влияния pH, концентрации элюента и количества разделяемого образца на вид кривой молекулярно-массового распределения фульвокислот. Установлены следующие закономерности.

Таблица 3

Средние молекулярные массы фракций фульвокислот, выделенных из различных вод

Источник фульвокислот	Фракция		
	1	2	3
Река Москва	22000	500	200
Иваньковское водохранилище	10000	450	150
Водоем на Ленинских Горах	10000	600	300

1. С ростом pH наблюдается заметное увеличение вклада высокомолекулярной фракции и уменьшение вклада низко- и среднемолекулярной фракций в молекулярно-массовое распределение фульвокислот. При pH ниже 4 образец не фракционируется и выходит одним максимумом в диапазоне молекулярных масс 100-400. Наибольшие изменения молекулярно-массового распределения происходят в диапазоне pH 5-7. По мере дальнейшего увеличения pH высокомолекулярный максимум растет, и при pH выше 11 весь образец выходит в виде высокомолекулярной фракции.

2. При повышении ионной силы до 0,01 M и выше на кривой молекулярно-массового распределения фульвокислот вместо трех максимумов наблюдается один пологий максимум, который соответствует диапазону молекулярных масс 200-1500. Повышение pH при постоянной ионной силе вызывает смещение максимума в сторону больших молекулярных масс.

3. Увеличение количества вносимого образца фульвокислот (от 0,05 до 2 мг) приводит к смещению максимумов кривой молекулярно-массового распределения в диапазон меньших молекулярных масс.

Описанные выше закономерности влияния pH элирования на характер кривой молекулярно-массового распределения фульвокислот неоднократно отмечались в литературе и ранее. Эти явления обычно объясняют дезагрегированием фульвокислот при понижении pH и агрегированием - при повышении pH. Однако при таком рассмотрении не учитывается полиэлектролитная природа фульвокислот, их способность к конформационным переходам при изменении pH, ионной силы, концентрации фульвокислот в растворе. Результатом таких переходов является изменение размеров макромолекул, которое может привести к существенному искажению кривой молекулярно-массового распределения, поскольку гель-хроматографическое разделение,

строого говоря, основано на различии в размерах, а не массах молекул.

Для более детального изучения характера процессов, влияющих на молекулярно-массовое распределение фульвокислот при изменении условий элюирования, было предпринято исследование спектральных характеристик отдельных фракций фульвокислот.

Исследование спектральных характеристик фракционированных препаратов фульвокислот методами лазерной флуориметрии и спектрофотометрии. Фракции фульвокислот, полученные при гель-хроматографическом разделении исходного препарата при pH элюирования 5,0 (элюент - дистиллированная вода), были исследованы методами спектрофотометрии и лазерной флуориметрии. Эффективный коэффициент поглощения высокомолекулярной фракции оказался почти на порядок выше по сравнению с низкомолекулярными фракциями. В то же время квантовый выход флуоресценции низкомолекулярных фракций почти в два раза превышает таковой для высокомолекулярной фракции, т.е. флуоресценцию фульвокислот обуславливают в основном их низкомолекулярные компоненты. Максимум спектра флуоресценции высокомолекулярной фракции сдвинут в длинноволновую область ~ на 10 нм по сравнению с исходным препаратом. Выявленные зависимости спектральных характеристик компонентов фульвокислот от их молекулярной массы подтверждают перспективность использования флуориметрического метода для анализа морских вод, фульвокислоты которых характеризуются повышенным содержанием низкомолекулярных компонентов.

Были изучены флуоресцентные характеристики отдельных фракций фульвокислот при изменении pH элюирования и варьировании pH в изолированных фракциях разгонки, проведенной при использовании в качестве элюента дистиллированной воды (pH 5,0). Результаты приведены в табл.4 и 5.

Сравнение данных табл.4 и 5 показывает существенное различие в характере влияния pH на величину квантового выхода флуоресценции высокомолекулярной фракции в указанных экспериментах. При изменении pH изолированных фракций в диапазоне от 3 до 10 величина квантового выхода для каждой из них остается постоянной и практически не зависящей от pH. Поскольку фракции фульвокислот с меньшими молекулярными массами обладают более высокими значениями квантовых выходов флуоресценции, то независимость квантовых выходов отдельных фракций от pH свидетельствует об

Таблица 4

Влияние pH элюирования на флуоресцентные характеристики геле-хроматографических фракций фульвокислот. η - квантовый выход флуоресценции, λ - положение максимума флуоресценции, нм. Индексы "вм", "см" и "нм" соответствуют высоко-, средне- и низкомолекулярным фракциям

pH	$\eta_{вм} \cdot 10^3$	$\eta_{см} \cdot 10^3$	$\eta_{нм} \cdot 10^3$	$\lambda_{вм}$	$\lambda_{см}$	$\lambda_{нм}$
2,5	-	-	12 15 26	-	424 427 426	
3,0	-	-	14 17 27	-	426 430 434	
4,0	6	22	21	433	430	436
5,0	7	20	22	446	432	437
8,5	10	23	27	448	435	436
10,8	14	29	26	445	430	428
12,5	10	9	-	433	433	-

Таблица 5

Влияние pH среды на флуоресцентные характеристики изолированных геле-хроматографических фракций фульвокислот. Обозначения те же, что и в табл.4

pH	$\eta_{вм} \cdot 10^3$	$\eta_{см} \cdot 10^3$	$\eta_{нм} \cdot 10^3$	$\lambda_{вм}$	$\lambda_{см}$	$\lambda_{нм}$
Результаты для первой фракционированной пробы						
3	7	19	26	442	433	444
5	7	21	26	445	434	436
7	7	18	25	447	438	437
10	7	16	25	445	437	434
13	5	9	19	437	432	432
Результаты для второй фракционированной пробы						
2	6	17	16	443	426	437
5 ^к	7	19	22	450	430	437
5 ^{кк}	8	17	17	440	434	434
7,3	8	16	18	446	427	436
13	4	9	9	435	432	434

^к - исходный раствор, ^{кк} - исходный раствор после выдерживания при pH 2 или 7 и последующего установления pH 5

отсутствии процессов агрегации-деагрегации компонентов фульвокислот при изменении pH элюирования (от 2 до 11,2) сопровождается возрастанием квантового выхода флуоресценции высоко- и среднемoleкулярных фракций с ростом pH; при этом для низкомолекулярной фракции квантовый выход не изменяется. Такой эффект можно объяснить тем, что по мере увеличения pH все возрастающая часть сильно флуоресцирующих компонентов фульвокислот с меньшими молекулярными массами выходит из колонки в тех же диапазонах объемов, что и высокомолекулярные компоненты. Подобное поведение средне- и низкомолекулярных фракций связано, вероятно, с изменением конформаций молекул фульвокислот, а именно, с увеличением их линейных размеров по мере роста pH раствора за счет внутримолекулярного электростатического отталкивания ионизированных групп.

Полученные данные опровергают традиционные представления об агрегировании фульвокислот при увеличении pH раствора и позволяют объяснить наблюдаемые изменения в характере кривой молекулярно-массового распределения фульвокислот при варьировании pH от 3 до 11 лишь изменением конформации макромолекул вследствие их полиэлектролитной природы. Таким же образом может быть объяснен и наблюдаемый сдвиг диапазона молекулярных масс фульвокислот в низкомолекулярную область при увеличении ионной силы элюирующего раствора и количества вносимого образца; с ростом ионной силы, а также концентрации полиэлектролитов в растворе они принимают более компактную ("свернутую") конформацию, что приводит к кажущемуся уменьшению их молекулярных масс, определенных методом гель-хроматографии.

При увеличении pH изолированных фракций фульвокислот от II до I3 происходит резкое уменьшение квантовых выходов флуоресценции для всех трех фракций фульвокислот. Это указывает на сходную химическую природу исследуемых фракций фульвокислот и, по-видимому, связано с диссоциацией фенольных групп при таких значениях pH.

Влияние фульвокислот на определение некоторых фосфорорганических пестицидов в природных водах. Исследование влияния фульвокислот на результаты определения фосфорорганических пестицидов в природных водах проводили на примере диазинона, пиримифос-метила и метатаiosa. Контроль содержания пестицидов осуществляли методом газожидкостной хроматографии с предварительной экстракцией пести-

цидов органическими растворителями, который является наиболее распространенным методом определения фосфорорганических пестицидов, в том числе при их совместном присутствии. Методика включает в себя стадии экстракции пестицидов из водной фазы хлороформом, концентрирования полученных экстрактов упариванием на ротационном испарителе и собственно определение. Для разделения исследуемой смеси пестицидов применяли колонку, заполненную носителем *Скромасол В-НР* с нанесенной стандартной фазой *OV-101 (10%)*. Для детектирования пестицидов использовали пламенно-ионизационный детектор.

В результате предварительных экспериментов найдены оптимальные условия хроматографирования смеси изученных пестицидов: температура колонки 190°C, испарителя 230°C, детектора 270°C, скорость газа-носителя (азот) 30 мл/мин. Время выхода при указанных условиях определения: диазинон-5,7 мин, метафос - 7,7 мин, пиримифос-метил-9,6 мин.

Количественную обработку результатов определения пестицидов проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали эйкован (время выхода в указанных условиях определения 13,1 мин). Метрологические характеристики разработанного метода определения диазинона, метафоса и пиримифос-метила при совместном присутствии в водах приведены в табл.6.

Таблица 6

Воспроизводимость и правильность газохроматографического метода определения диазинона, метафоса и пиримифос-метила при совместном присутствии в водах ($n=4$, $F=0,95$)

Название пестицида	Введено, мкг	Найдено, мкг	S_r
Диазинон	107	106±5	0,03
Метафос	126	125±5	0,03
Пиримифос-метил	92	90±7	0,06

Исследование влияния фульвокислот на определение пестицидов затрудняется тем обстоятельством, что указанные пестициды в водных растворах постепенно разлагаются. Поэтому влияние фульвокислот на результаты определения пестицидов изучали следующим образом. Готовили четыре параллельные серии растворов: дистиллированная вода + пестициды, дистиллированная вода + пестициды + фульвокислоты, дистиллированная вода + пестициды + $NaCl$,

дистиллированная вода + пестициды + $NaCl$ + фульвокислоты - и выдерживали каждый из растворов определенное время ($NaCl$ вводили в систему для моделирования условий морской среды). Затем проводили определение пестицидов по описанной выше методике и рассчитывали отношение концентрации пестицида в растворе, содержащем фульвокислоты, к концентрации пестицида в соответствующем растворе без фульвокислот. Результаты проведенного исследования представлены в табл.7.

Таблица 7

Влияние фульвокислот на результаты определения фосфорорганических пестицидов. Концентрация фульвокислот 12 мг/л

Название пестицида	Концентрация $NaCl$, м	Время выдерживания, сутки					
		0,04	1	3	5	7	12
Диазинон	0	100	50	30	20	5	0
	0,2	100	30	18	9	0	0
Пиримифос-метил	0	100	48	33	28	16	0
	0,2	100	33	17	10	0	0
Метафос	0	100	100	100	100	100	100
	0,2	100	100	100	100	100	100

Результаты выражены в виде отношения концентрации пестицида в растворе, содержащем фульвокислоты, к концентрации пестицида в соответствующем растворе без фульвокислот, в %.

Таким образом, характер и степень влияния фульвокислот на определение фосфорорганических пестицидов зависят от структуры пестицида. Фульвокислоты существенно занижают результаты определения фосфорорганических пестицидов, склонных к протонированию (диазинон, пиримифос-метил), в то же время они не влияют на определение не склонного к протонированию метафоса. В качестве наиболее вероятного механизма такого влияния рассматривается ускорение гидролиза указанных пестицидов в присутствии фульвокислот в силу кислотного характера последних. Присутствие низкомолекулярных солей усиливает, вследствие полиэлектролитной природы фульвокислоты, их кислотные свойства, что приводит к увеличению степени протонирования диазинона и пиримифос-метила и, как следствие, к ускорению их разложения и дополнительному занижению результатов определения. Сделан вывод о необходимости учета возможных взаимодействий фосфорорганических пестицидов с фульвокислотами при анализе природных вод на содержание указан-

ных пестицидов.

ВЫВОДИ

1. Разработан экспрессный, простой в аппаратурном оформлении метод выделения фульвокислот из природных вод, основанный на сорбции их диэтиламиноэтил-целлюлозой. Метод позволяет получать препараты фульвокислот с зольностью не более 1-2%.
2. Разработан комплекс флуориметрических методов определения фульвокислот с использованием в качестве образцов сравнения выделенного препарата фульвокислот и м-оксибензойной кислоты, а также полосы комбинационного рассеяния воды в качестве внутреннего стандарта. Предел обнаружения методов с использованием нелазерных (ламповых) источников возбуждения составляет 0,5 мг/л. Применение метода лазерной флуориметрии позволяет снизить предел обнаружения фульвокислот до 0,1 мг/л. Флуориметрический метод определения фульвокислот с нелазерным возбуждением опробован на образцах природных вод и внедрен в практику ряда химико-аналитических лабораторий сети Госкомгидромета.
3. Исследовано молекулярно-массовое распределение препаратов фульвокислот методом гель-хроматографии. Установлено, что все выделенные препараты фульвокислот представляют собой смесь трех полиэлектролитных компонентов с различными молекулярными массами, которые в зависимости от условий (рН, ионная сила) могут изменять конформацию, вызывая кажущееся изменение в характере кривой молекулярно-массового распределения.
4. Методами спектрофотометрии и лазерной флуориметрии установлено, что спектральные характеристики нефракционированного и фракционированного препаратов фульвокислот зависят от их молекулярной массы. Низкомолекулярные компоненты растворов фульвокислот на 90% обуславливают их флуоресценцию. Квантовые выходы флуоресценции низкомолекулярных фракций в два раза выше по сравнению с высокомолекулярными. Высокомолекулярные фракции вносят основной вклад в светопоглощение растворов фульвокислот - коэффициент поглощения высокомолекулярных фракций на порядок выше по сравнению с низкомолекулярными.
5. Исследовано влияние фульвокислот на определение фосфорорганических пестицидов в природных водах на примере диазинона, ме-

тафоса и пиримифос-метила методом газо-жидкостной хроматографии Установлено, что фульвокислоты вызывают существенное занижение результатов определения диазинона и пиримифос-метила. Показано, что характер и степень такого влияния зависят от наличия в молекулах пестицидов протон-акцепторных центров. В качестве механизма взаимодействия фульвокислот с фосфорорганическими пестицидами предложено ускорение гидролиза пестицидов в присутствии фульвокислот.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Иванова Е.К., Першина И.В., Поленова Т.В., Черняк С.М. Флуориметрический метод определения фульвокислот в морских водах. - Ж. аналит. химии, 1986, т.41, №7, с.1256-1259.
2. Першина И.В., Поленова Т.В., Иванова Е.К. Образец сравнения для флуориметрического метода определения фульвокислот. - Ж. аналит. химии, 1986, т.41, №11, с.2064-2067.
3. Иванова Е.К., Перминова И.В., Черняк С.М., Поленова Т.В. Флуориметрический метод определения фульвокислот в природных водах. Фракционирование фульвокислот методом гель-хроматографии. - В кн.: Тез. докл. Всес. конф. "Методы анализа объектов окружающей среды". - М.: 1983, с.93.
4. Поленова Т.В., Першина И.В., Черняк С.М., Рябченко И.В. Влияние фульвокислот на определение некоторых антропогенных загрязнений в природных водах. - В кн.: П. Республиканская конференция по аналитической химии, Ужгород, октябрь 1984. Тез. докл. - Киев: Наукова думка, 1985, с.161.
5. Перминова И.В. Определение фульвокислот в природных водах и изучение их взаимодействий с органическими веществами антропогенного происхождения. - В кн.: Материалы конф. мол. ученых хим. фак. МГУ, Москва, 25-28 янв., 1983. Ч.2. - М.: 1983, с.220-223. Рукопись деп. в ВИНИТИ 28 декабря 1983 г., №7085-83 Дег.
6. Першина И.В. Выбор стандарта при определении фульвокислот в природных водах флуориметрическим методом. - В кн.: Материалы конф. мол. ученых хим. фак. МГУ, 25-28 янв., 1985. Ч.2. - М.: 1985, с.330-333. Рукопись деп. в ВИНИТИ 6 декабря 1985г., №8374-В.

Ротапринт ГБОУ АН СССР

Подписано и печати 27.07.87

Объем 0,8 уч.-изд.л.

Д-56160

Заказ 124

Тираж 100