

ЛТБ ОЛ

На правах рукописи

11005

ОД 31 янв 2001

ЛЕОНТЬЕВА Любовь Борисовна

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ИОНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ
ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Санкт-Петербург
2000 г.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бойчинова Екатерина Сефановна

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Целинский Игорь Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Островидова Галина Укеновна

доктор химических наук,
Бегак Олег Юрьевич

Ведущая организация: Федеральное Государственное унитарное
предприятие «ГОСНИИХИМАНАЛИТ».

Защита состоится «28» декабря 2000 г. в __10.00 часов на заседании диссертационного совета К 063.25.10 в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) по адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский просп., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Замечания и отзывы по данной работе в 1 экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский просп. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет.

Автореферат разослан «28» ноября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
К 063.25.10. к.х.н.



Н.С. Папина

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Определение микроколичеств неорганических и органических веществ является одной из важных задач современной аналитической химии. На практике часто приходится определять малые концентрации компонентов, полупроводниковых материалов, анализировать миниатюрные изделия, сточные воды, определять химический состав сплавов или проводить локальный анализ на небольшом участке материала, а также контролировать выход и качество солей на основе органических кислот и оснований. Задача может быть решена методом бумажной пиковой хроматографии. Метод отличается простотой выполнения определений, наглядностью полученных результатов и требует для своей реализации микронавески, микрообъемы и несложное оборудование: калиброванный капилляр, сосуд для развития хроматограммы и штангенциркуль для измерения высоты зоны. Хроматографическое определение органических соединений методом пиковой хроматографии по высоте зон практически не разработано. Метод является перспективным для использования в агрохимии, биологии, медицине, техническом анализе, полевых условиях, при поиске месторождений разных элементов, там, где необходимы массовые определения.

В описанных в литературе вариантах метода пиковой хроматографии при развитии хроматограммы зоны (пики) формируются в результате химической реакции – образования малорастворимого соединения, окисления-восстановления или комплексобразования. В этих случаях количество вещества в зоне (пике) связано прямо пропорциональной зависимостью с высотой пика. Однако не всегда можно найти подходящий реагент для такой реакции. Альтернативой может быть развитие пиковой хроматограммы не сопровождающейся химической реакцией, но в таких условиях, чтобы по высоте пика можно было достаточно точно определить количество вещества в зоне. Такому требованию может отвечать растворительная хроматография, в которой разделение происходит при развитии хроматограммы подвижной фазой (ПФ), обладающей малой, но различной растворяющей способностью по отношению к компонентам анализируемой смеси.

Целью работы является разработка нового метода пиковой растворительной хроматографии (РХ) и применение его для разделения и количественного определения неорганических соединений. Одновременно разработка новых методик осадочной хроматографии (ОХ) и растворительной окислительно-восстановительной хроматографии (РОВХ) и получение сравнительных метрологических данных этих трех видов пиковой хроматографии. В качестве объектов исследования были выбраны распространенные в природе и технологии неорганические ионы, а также органические соединения, применяемые для синтеза красителей, лекарственных и других биологически активных веществ. При этом необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработка условия разделения и количественного определения микроколичеств неорганических ионов в смесях: Ba^{2+} - Sr^{2+} , Al^{3+} - Mn^{2+} , Ca^{2+} - Mg^{2+} , Cd^{2+} - Cu^{2+} - Pb^{2+} , Ni^{2+} - Co^{2+} - Zn^{2+} , Cr^{3+} и количественного определения микроколичеств органических веществ: 3-нитро-1,2,4-триазола (НТА), бензойной (БК), м-, о-, п-нитробензойных (м-, о-, п-НБК), о-хлорбензойной (о-ХБК), галловой

- (ГК), 3,5-динитробензойной (ДНБК) и 2,4,6-тринитробензойной кислот (ТНБК) на бумаге методом РХ.
2. Разработать условия количественного определения микроколичеств 2,4,6-тринитрофенола (ТНФ), 3,5-динитроанилина (ДНА), и о-анизидина (о-А) методом РОВХ.
 3. Разработать условия количественного определения микроколичеств отдельных ионов: Hg^+ , Ag^+ , Pb^{2+} и Cu^{2+} на необработанной хроматографической бумаге и о-ХБК на пропитанной раствором нитрата серебра бумаге методом ОХ.
 4. Получить сравнительные данные по метрологическим характеристикам указанных выше методов «пиковой» хроматографии, отличающихся механизмом разделения.

Научная новизна.

- Разработан новый метод пиковой РХ и разработаны условия разделения и количественного определения микроколичеств смесей неорганических ионов: Ba^{2+} - Sr^{2+} , Al^{3+} - Mn^{2+} , Ca^{2+} - Mg^{2+} , Cd^{2+} - Cu^{2+} - Pb^{2+} , Ni^{2+} - Co^{2+} - Zn^{2+} , а также ряда органических веществ: НТА, БК, м-, о-, п-НБК, ГК и о-ХБК.
- Определены условия количественного определения микроколичеств органических соединений ДНБК и ТНБК методом РХ на бумаге, предварительно обработанной растворами кислотно-основных индикаторов.
- Разработаны условия количественного определения микроколичеств ТНФ, ДНА и о-А методом РОВХ.
- Разработаны условия определения микроколичеств отдельных ионов: Hg^+ , Ag^+ , Cu^{2+} и Pb^{2+} на необработанной хроматографической бумаге и о-ХБК на предварительно обработанной раствором нитрата серебра хроматографической бумаге методом ОХ.

Практическая значимость. Разработанные в работе методики являются простыми и экспрессными и могут использоваться при анализе неорганических и органических веществ, в химических лабораториях для контроля качества продукции химической и металлургической промышленности, с/х, медицины, биологии, космосе и экологическом мониторинге, в учебном процессе. Получены 4 акта о внедрении разработанных методик.

Публикации. По материалам диссертации получено 20-авторских свидетельств, опубликовано 18 статей.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Пятой Всесоюзной Конференции по аналитической химии органических соединений. М. 1984 г.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики разделения и количественного определения смесей. ионов Ba^{2+} - Sr^{2+} , Al^{3+} - Mn^{2+} , Ca^{2+} - Mg^{2+} , Cd^{2+} - Cu^{2+} - Pb^{2+} , Ni^{2+} - Co^{2+} - Zn^{2+} , а также количественного определения отдельных ионов: Hg^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cr^{3+} .
2. Методики количественного определения веществ: ДНБК, ТНБК, БК, м-, о-, п-НБК, ДНА, о-А, ТНФ и НТА.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, выводов, списка литературы и приложения.

Объем диссертации. 125 страниц машинописного текста, в том числе - 11 рисунков, 26 таблиц и 19 страниц приложения.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, определены задачи исследований и выносимые на защиту положения. В литературном обзоре изложены основные характеристики хроматографической бумаги, ее свойства и структура, виды бумажной хроматографии. Систематизированы работы по хроматографии на бумаге, в том числе по количественному определению. Показано, что научный и практический интерес представляет пиковая хроматография, которая включает методы ОХ, комплекссообразовательной и РОВХ.

Материалы и методы исследования

Все методики разработаны в лабораторных условиях. Реактивы, использованные в работе, имели квалификацию "х.ч.", "ч." и "ч.д.а.". Растворы готовили по методикам, приведенным в приложении. ДНБК и ДНА определены фотометрическим методом. Во всех других случаях по стандартным растворам по методу "взято-найдено". Пробы отбирались капилляром объемом 1.5 мкл. Установлены интервалы применимости методик.

Результаты анализа обработаны методом математической статистики. Рассчитаны уравнения градуировочных графиков и относительные стандартные отклонения.

Описана подготовка хроматографической бумаги к хроматографированию. Хроматографический анализ веществ методом РХ проводили, пользуясь различием их растворимости в ПФ. Получены пиковые хроматограммы, основанные на окислении-восстановлении или образовании малорастворимых соединений.

Возможность разделения смеси веществ методом РХ, основанном на различии в растворимости компонентов в ПФ, впервые была высказана М.С.Цветом. В данной работе эта возможность реализована для разделения и количественного определения веществ, используя в качестве ПФ смешанные растворители, обладающие малой, но различной растворительной способностью по отношению определяемым компонентам. При развитии хроматограммы ПФ вымывает из первичной хроматограммы пятна в той последовательности, в которой увеличивается их растворимость. В направлении движения ПФ компоненты сорбируются бумагой и образуются зоны в форме пиков. Если скорость сорбции (u_c) больше скорости движения ПФ ($u_{пф}$), то равновесная концентрация компонентов в ПФ будет равна их растворимости в ней и будет постоянной во всей зоне. Масса каждого компонента в зоне прямо пропорциональна ее высоте.

Для разделения и количественного определения неорганических ионов и органических веществ по высоте пиков методом РХ, были использованы бинарные и тройные смеси воды и органических растворителей. Оптимальный состав ПФ

выбирали экспериментально, добиваясь образования пиков в четко выраженных вершинах.

Для проявления бесцветных зон неорганических ионов были использованы реагенты, которые дают цветные реакции с определяемыми ионами.

Оптимальные составы ПФ для анализа, интервалы линейной зависимости высоты пиков от содержания ионов в пробе и оптимальные концентрации реагентов для проявления пиков приведены в табл. 1.

Разработанные методики позволяют проводить определение микрограммовых количеств ионов с $S_r \cdot 10^2 \leq 2.6$. Методом наименьших квадратов рассчитаны уравнения градуировочных графиков.

Для смесей $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$ в области линейной зависимости между высотой пика и массой определяемого иона наблюдается корреляция между углом наклона градуировочного графика (ϵ) и растворимостью соответствующей соли в ПФ - большей растворимости соответствует большее значение ϵ .

Таблица 1

Оптимальные условия хроматографирования при определении смесей ионов.

Анализируемые смеси ионов	Определяемые количества, мкг в пробе	ПФ (об/об)	Реагент для проявления пиков
$\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$	0.15-0.9	ацетон:глицерин:вода (5.5-6.5):(1-3):1	0.03-0.04%-ный спиртовой раствор дитизона
$\text{Cd}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$	0.3-1.8; 0.6-3.6; 1.8-10.8	ацетон:диоксан:вода (10-12):(1-3):1 ацетон:вода	0.02-0.03%-ный раствор арсената III 0.01-0.03%-ный раствор родизоната натрия или ализаринового красного
$\text{Ba}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$	0.6-3.6		0.05-0.07%-ный раствор НаДДК
$\text{Al}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$	0.015-3.15	диоксан:вода (3-5):1 ацетон:вода (7-9):1	0.02-0.03%-ный раствор магнезона ХС или спиртовой раствор дифенилкрбазона
$\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$	3-15		0.015-0.025%-ный спиртовой раствор дитизона или ПАН
Cr^{3+}	0.15-1.35	ацетон:ацетонитрил:вода (2.5-3.5):(0.15-0.25):1	

Для смесей $\text{Al}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$ такой корреляции не обнаружено.

Так как в растворительной хроматографии на растворимость солей определяемых ионов может влиять присутствие других солей, проведено определение влияния небольших количеств сопутствующих ионов K^+ и Na^+ в соотношении компонентов $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-K}^+$ и $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-Zn}^{2+}\text{-Na}^+$ от 1:1:1:1 до 1:1:1:10 (условия определения см. в табл. 1). Градуировочные графики аналогичны графикам в отсутствие сопутствующих ионов.

Проведено разделение и определение смесей $\text{Cd}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$ в присутствии сопутствующих ионов K^+ и Na^+ в соотношении компонентов $\text{Cd}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Pb}^{2+}\text{-K}^+$ и $\text{Cd}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Pb}^{2+}\text{-Na}^+$ от 1:1:1:1 до 1:1:1:10 (условия определения см. в табл. 1). Метод позволяет проводить анализ смеси $\text{Cd}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$ в присутствии указан-

ных ионов. Градуировочные графики аналогичны графикам в отсутствии ионов K^+ и Na^+ .

Смесь Ba^{2+} - Sr^{2+} количественно идентифицирована в присутствии ионов Ca^{2+} - Mg^{2+} при соотношении компонентов Ba^{2+} - Sr^{2+} - Ca^{2+} и Ba^{2+} - Sr^{2+} - Mg^{2+} до 1:1:1 (условия определения см. в табл. 1). Градуировочные графики имеют тот же вид, что и в отсутствии сопутствующих ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Разделение и количественное определение в смеси Ca^{2+} - Mg^{2+} можно проводить в присутствии ионов NH_4^+ , K^+ , Na^+ и Sr^{2+} в соотношении компонентов Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ , Ca^{2+} - Mg^{2+} - K^+ , Ca^{2+} - Mg^{2+} - Sr^{2+} до 1:1:1 (условия определения в табл. 1). Градуировочные графики аналогичны графикам в отсутствии сопутствующих ионов.

Анализ смеси Al^{3+} - Mn^{2+} можно проводить в присутствии Fe^{3+} при соотношении компонентов Al^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} до 1:1:1 (условия определения в табл. 1). Градуировочный график имеет тот же вид, что и в отсутствии Fe^{3+} .

Определение Cr^{3+} можно проводить вмесях Cr^{3+} - Al^{3+} и Cr^{3+} - Fe^{3+} при соотношении компонентов до 1:1 (условия определения см. в табл. 1). Градуировочный график в пределах погрешности описания совпадает с графиком для чистого Cr^{3+} .

Метод РХ предложен для определения ряда органических веществ. Оптимальные условия хроматографирования исследованных органических веществ методом РХ на бумаге приведены в табл. 2.

Для определения органических веществ использовали необработанную хроматографическую бумагу. В качестве ПФ применяли п-НБК, воду, а в других случаях прибавляли к ней диоксан, ацетон или этанол. При определении НТА и ПФ, кроме того, добавляли аммиак.

Разработанная методика позволяет определять НТА в отсутствии примесей 3-амино-1,2,4-триазола (АТА) и 1,2,4-триазола (ТА) при массовом соотношении компонентов до 1:10 (условия определения в табл. 2). Градуировочный график совпадает с графиком для чистого НТА.

Для проявления пиков органических кислот использованы кислотно-основные индикаторы, выбор которых проводили с учетом ориентировочного значения рН раствора определяемой кислоты в зоне хроматограммы и pK_{Jn} .

Установлено, что определение м-, о-, п-НБК, БК, ГК и о-ХБК можно проводить в присутствии, соответственно, примесей м-нитробензальдегида, ТНФ, о-, п-нитротолуолов и тринитро-м-креозола, фенола, танина и о-хлорбензальдегида.

Установлено, что названные примеси в указанных условиях хроматографирования не оказывают влияния на результат определения исследованных ароматических кислот.

Определение ДНБК и ТНБК проводили на предварительно пропитанной растворами индикаторов хроматографической бумаге методом РХ. Условия определения приведены в табл. 3.

Разработанный способ позволяет проводить определение ТНБК в присутствии 2,4,6-тринитробензола в соотношении компонентов до 1:1.

Таблица 2

Условия определения некоторых органических веществ методом РХ

Вещество	Определяемые количества, мкг в пробе	ПФ (об/об)	Реагент для проявления пиков
м-НБК	0.3-1.8	вода:ацетон (9-11):1	0.015-0.03%-ный спиртовой раствор люмомагнезона. Интервал рН перехода окраски 3.1-6.3. Желтый пик на бесцветном фоне
о-НБК	0.75-4.5	вода:ацетон (19-21):1	0.015-0.03%-ный раствор пирокатахинового фиолетового. Интервал рН перехода окраски 2.0-3.8. Желтый пик на фиолетовом фоне.
п-НБК	1.5-12	вода	0.01-0.02%-ный раствор ализаринового красного С. Интервал рН перехода окраски 3.7-5.2. Желтый пик на красном фоне.
БК	1-6	вода:этанол (9-11):1	0.01-0.02%-ный раствор арсеназо III. Интервал рН перехода окраски 2.6-6.5. Красный пик на синем фоне.
ГК	0.9-6.3	вода:диоксан (35-45):1	0.02-0.03%-ный раствор бромхлорфенолового голубого. Интервал рН перехода окраски 3.0-4.6. Пурпурный пик на желтом фоне
НТА	4.2-27	этанол:ацетон: вода:аммиак (29-31):(9-11): (2-4):(1-3)	0.03-0.04%-ный раствор дифенилкарбазола. Белый пик на розовом фоне.
о-ХБК	вода: ацетон (15-25):1	0.015-0.02%-ный	раствор бромфенолового синего. Интервал рН перехода окраски 3.0-4.6. Желтый пик на синем фоне.

Таблица 3

Результаты определения ДНБК и ТНБК

Вещество	Обработка бумаги реагентом	ПФ (об/об)	Определяемые количества, мкг в пробе
ДНБК	0.015-0.02%-ный раствор конго красного	вода	6-21
ТНБК	0.007-0.01%-ный раствор ПАРа	вода:ацетонитрил (40-50):1	4.2-21

Таблица 4

Результаты определения ТНФ, ДНА и о-А

Вещество	Обработка бумаги раствором KMnO_4 , мас. %	ПФ (об/об)	Определяемые количества, мкг в пробе
ТНФ	0.01-0.02	Нониловый: этиловый спирт (2-4):1	1.5-9
ДНА	0.09-0.11	0.075-0.10 М H_2SO_4 0.35-0.45 М H_2SO_4	12-27 9-24

Разработан метод РОВХ для определения ТНФ, ДНА и о-А. Определение проводили на бумаге, импрегнированной диоксидом марганца. В результате окислительно-восстановительной реакции между импрегнатом и определяемым веществом при развитии хроматограммы образовались пики, окрашенные в цвета продуктов окисления определяемых веществ.

Оптимальные условия определения ТНФ, ДНА и о-А методом РОВХ приведены в табл. 4.

Разработанные методики позволяют проводить определение ТНФ в присутствии о-НБК в соотношении компонентов до 1:10.

Показано, что примесь ДНБК не мешает определению ДНА при соотношении до 1:1 и фенола определению о-А при соотношении до 1:10.

Для определения о-ХБК кроме метода РХ (табл. 2), разработан метод определения ОХ. В этом случае количественное определение проводили на бумаге пропитанной 0.007-0.01%-ным раствором нитрата серебра. В качестве ПФ использовали смесь вода:диметилформамид (40-50):1 (об/об). Интервал определяемых количеств о-ХБК от 4.5 до 24 мкг в пробе.

Этот способ позволяет проводить определение о-ХБК в присутствии о-хлорбензальдегида (о-ХБЗА) при соотношении до 1:10.

Таким образом, метрологические характеристики и результатов определения о-ХБК предложенных методами РХ и ОХ очень близки, но метод РХ более прост в реализации.

Методом ОХ определены Hg^+ , Ag^+ , Cu^+ и Pb^+ на необработанной хроматографической бумаге. При определении Hg^+ предложены 2 варианта в пределах концентраций от 12 до 28 мкг в пробе. В качестве ПФ использованы 0.02-0.3%-ные растворы КВг или K_2SO_4 .

Определению Hg^+ не мешает 10-кратное количество Mg^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} , если в качестве ПФ использовать раствор КВг с последующей обработкой парами аммиака. Если в качестве ПФ использовать раствор K_2CrO_4 , то не мешает 10-кратное количество Mg^+ .

При определении Ag^+ в пределах концентраций от 16 до 24 мкг в пробе предложено использовать 0.3%-ный раствор K_2CrO_4 или $K_3[Fe(CN)_6]$. В качестве ПФ можно использовать 0.3%-ный раствор $MnCl_2$ с последующим проявлением хроматограммы 0.1%-ным раствором NaOH.

При определении Pb^{2+} рекомендован 0.5%-ный раствор K_2CrO_4 , а при определении Cu^{2+} - 0.5%-ный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$.

Известно, что количественное определение методом планарной хроматографии бумажной и тонкослойной дает хорошие результаты при достаточно полном разделении веществ с четкостью границ их зон. Второе условие может не соблюдаться при разделении методом распределительной бумажной хроматографии вследствие диффузии разделяемых компонентов при развитии хроматограммы. Как правило, доверительный интервал уменьшается, если при хроматографировании образуются зоны стехиометрического состава - ОХ или РОВХ.

Полученные в данной работе результаты показывают, что метод РХ на бумаге сравним по точности и чувствительности определения неорганических ионов и ряда органических веществ с методом осадочной пиковой хроматографии. Метод экспресен, для развития хроматограммы требуется 40-45 минут, в ряде случаев не требуется предварительная обработка бумаги каким-либо реактивом.

Для получения хроматограмм растворительным методом предложены смеси воды и органических растворителей, хорошо смешивающихся с водой, но отличающихся от нее диэлектрической проницаемостью, полярностью и склонно-

стью к образованию водородных связей. Изменение растворимости исследованных веществ в таких смесях, связано с изменением межмолекулярного взаимодействия. При образовании зон определяемых веществ существенное влияние оказывает адсорбция на бумаге. Например, м-НБК хорошо растворима в ацетоне и мало растворима в воде. Однако ни ацетон, ни этанол не вымывает м-НБК со стартовой позиции. Использование ПФ смеси воды с ацетоном позволяет получить хорошо сформированные пики. В этом случае следует учитывать более слабую по сравнению с водой десорбционную способность этанола и ацетона.

Используемые вещества при движении ПФ растворяются в ней и переносятся по бумаге в направлении движения ПФ, сорбируясь на бумаге. В равновесных условиях количество адсорбированного вещества определяется изотермой адсорбции. При насыщении ПФ хроматографируемым веществом количество сорбированного вещества становится постоянным, определяемым растворимостью этого вещества в ПФ. Поэтому в отработанной зоне (пике) количество определяемого вещества связано с высотой пика прямо пропорциональной зависимостью, также как это было показано в работах В.Н.Алесковской и соавторов в случае ОХ и РОВХ, сопровождающихся при развитии хроматограммы образованием веществ стехиометрического состава.

Разработанный метод пиковой РХ по точности и чувствительности определения сравним с известными методиками пиковой ОХ и РОВХ. В то же время метод РХ расширяет возможности метода пиковой хроматографии, позволяет проводить разделение и количественное определение в тех случаях, когда определенные компоненты не образуют малорастворимых соединений, а также обладают слабой окислительно-восстановительной способностью, т.е. их невозможно разделять методом ОХ или РОВХ, соответственно.

Выводы

1. Впервые для количественного анализа смесей ионов: Ba^{2+} - Sr^{2+} , Ca^{2+} - Mg^{2+} , Al^{3+} - Mn^{2+} , Cd^{2+} - Cu^{2+} - Pb^{2+} , Ni^{2+} - Co^{2+} - Zn^{2+} и Cr^{3+} применен экспрессный метод растворительной хроматографии.
2. Впервые для количественного определения органических веществ: 3-нитро-1,2,4-триазола, м-, о-, п-нитробензойных, бензойной, галловой и о-хлорбензойной кислот применен метод растворительной хроматографии на неотреботанной бумаге, а также 3,5-динитробензойной и 2,4,6-тринитробензойной кислот на пропитанной бумаге, соответственно, растворами конго красного и ПАР.
3. Метод растворительной окислительно-восстановительной хроматографии на бумаге, импрегнированной диоксидом марганца, впервые применен для определения 2,4,6-тринитрофенола, 3,5-динитроанилина и о-анизидина.
4. Метод осадочной хроматографии предложен для определения о-хлорбензойной кислоты на бумаге, предварительно пропитанной раствором нитрата серебра, и количественного определения отдельных ионов: Hg^{+} , Ag^{+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} с применением осадителя введенного в ПФ.

5. Установлены диапазоны определяемых содержаний веществ, в которых соблюдается линейная зависимость между высотами пиков хроматограмм и содержанием.
6. Показано, что метод растворительной пиковой хроматографии сопоставим с описанными в литературе видами пиковой осадочной и растворительной окислительно-восстановительной хроматографии и более прост в осуществлении.
7. На разработанные методики получено 20 авторских свидетельств; 4 методики внедрены в производство.

Публикации по теме диссертации

1. Бардин В. В., Мохов А. А., Шичко В. А., Леонтьева Л. Б. *Определение ртути (I) методом бумажной пиковой хроматографии*. //Ж. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 8. С. 1519-1521.
2. Бардин В. В., Мохов А. А., Шичко В. А., Леонтьева Л. Б. *Определение микроколичеств серебра, свинца и меди (II) методом бумажной пиковой хроматографии*. //Ж. аналит. химии. 1983. № 6. С. 997-999.
3. Бардин В. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Насечнова Р. А. *Фотометрическое определение 3,5-динитробензойной кислоты*. //Ж. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 8. С. 1515-1517.
4. Мохов А. А., Леонтьева Л. Б., Бардин В. В. *Определение о-анизидина методом бумажной хроматографии*. //Изв. вузов, Хим. и хим. технол. 1989. Т. 32. № 10. С. 128-129.
5. Мохов А. А., Леонтьева Л. Б., Бардин В. В. *Определение п-нитробензойной кислоты методом бумажной хроматографии*. //Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1989. Т. 32. № 8. С. 116-118.
6. Мохов А. А., Леонтьева Л. Б., Муховикова Н. П. *Фотометрическое определение 3,5-динитроанилина*. //Ж. аналит. химии. 1990. Т. 45. Вып. 4. С. 815-817.
7. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Коварская О. М., Крауклиш И. В. *Хроматографическое определение бензойной кислоты*. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. 1990. № 519-хп-90.
8. Мохов А. А., Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бардин В. В. *Определение 3,5-динитробензойной кислоты методом бумажной хроматографии*. //Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1991. Т. 34. Вып. 6. С. 38-40.
9. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бойчинова Е. С., Крауклиш И. В. *Определение микроколичеств галловой кислоты методом бумажной хроматографии*. //Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1991. Т. 34. № 10. С. 38-40.
10. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бойчинова Е. С., Крауклиш И. В. *Определение кальция (II) и магния (II) методом бумажной хроматографии*. //Ж. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 659-661.

11. Бойчинова Е. С., Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Крауклиш И. В. *Определение микрограммовых количеств 2,4,6-тринитрофенола методом бумажной пиковой хроматографии*. //Ж. прикл. химии. 1992. Т. 65. Вып. 2. С. 437-439.
12. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бойчинова Е. С., Крауклиш И. В. *Определение микроколичеств о-нитробензойной кислоты*. //Ж. прикл. химии. 1992. Т. 65. Вып. 2. С. 435-436.
13. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бойчинова Е. С., Крауклиш И. В. *Определение бария и стронция методом бумажной хроматографии*. //Ж. зав. лаб. 1993. Т. 59. № 1. С. 16-17.
14. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бойчинова Е. С., Крауклиш И. В. *Определение алюминия (III) и марганца (II) в присутствии железа (III) методом пиковой растворительной бумажной хроматографии*. //Ж. прикл. химии. 1993. Т. 66. Вып. 4. С. 914-916.
15. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бойчинова Е. С., Крауклиш И. В. *Определение 3-нитро-1,2,4-триазола методом бумажной растворительной хроматографии*. //Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1993. Т. 36. Вып. 7. С. 17-20.
16. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бойчинова Е. С., Крауклиш И. В. *Определение м-нитробензойной кислоты методом бумажной пиковой хроматографии*. //Ж. прикл. химии. 1993. Т. 66. Вып. 7. С. 1650-1652.
17. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бойчинова Е. С., Крауклиш И. В. *Определение о-нитробензойной кислоты методом осадочной бумажной хроматографии*. //Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1993. Т. 36. Вып. 12. С. 24-26.
18. Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Бойчинова Е. С., Крауклиш И. В. *Определение микроколичеств Cd, Си(II) и Pb методом бумажной хроматографии*. //Ж. зав. лаб. 1994. Т. 60. № 6. С. 7-8.
19. А. с. 1006984 СССР, МКИ 01 № 21/78. *Способ определения 3,5-динитробензойной кислоты* /Бардин В. В., Богданов Г. П., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Пасечнова Р. А., Селиванов В. Ф., Целинский И. В. - № 3352084; Заявл. 17.10.81. Оpubл. 23.03.83. Бюл. № 32- 4 с.
20. А. с. 1027588 СССР, МКИ 01 № 21/78. *Способ определения 3,5-динитроанилина*. /Бардин В. В., Богданов Г. П., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Пасечнова Р. А., Селиванов В. Ф. /СССР/-3404468; Заявл. 05.03.82. Оpubл. 07.07.83. Бюл. № 25-3 с.
21. А. с. 1081530 СССР, МКИ 01 № 31/08. *Способ определения 3,5-динитробензойной кислоты*. /Бардин В. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Пасечнова Р. А., Селиванов В. Ф., Целинский И. В. /СССР/-№ 3483223; Заявл. 05.08.82; Оpubл. 23.03.84. Бюл. № 11 -4 с.
22. А. с. 1097940 СССР, МКИ 01 № 31/08. *Способ определения 3,5-динитроанилина в присутствии 3,5-динитробензойной кислоты* /Бардин В. В., Богданов Г. П., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Пасечнова Р. А., Селиванов В. Ф. /СССР/-№ 3533370; Заявл. 07.01.83; Оpubл. 15.06.84. Бюл. № 22 -3 с.
23. А. с. 1182386 СССР, МКИ 01 № 30/90. *Способ количественного определения о-анилидина* /Бардин В. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Пасечнова Р. А.,

- Турбанова Е. С. /СССР/ -№ 3685415; Заявл. 04.01.84; Опубл. 30.09.85. Бюл. № 36 -2 с.
24. А. с. 1242817 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ определения п-нитробензойной кислоты* /Бардин В. В., Крауклиш И. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Целинский И. В. /СССР/ -№ 3824769; Заявл. 18.12.84; Опубл. 07.07.86. Бюл. № 25 -4 с.
25. А. с. 1270695 СССР. МКИ 01 № 31/22, 1/28. *Способ определения бария и стронция хроматографией на бумаге* /Бардин В. В., Крауклиш И. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А. /СССР/ -№ 3862192; Заявл. 25.02.85; Опубл. 15.11.85. Бюл. № 42 -2 с.
26. А. с. 1273790 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ определения бензойной кислоты* /Бардин В. В., Крауклиш И. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Целинский И. В. /СССР/ -№ 3905465; Заявл. 11.04.85; Опубл. 30.11.86. Бюл. № 44 -4 с.
27. А. с. 1281997 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ определения 2,4,6-тринитрофенола* /Бардин В. В., Крауклиш И. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Целинский И. В. /СССР/ -№ 3893048; Заявл. 11.01.85; Опубл. 07.01.87. Бюл. № 1 -3 с.
28. А. с. 1293645 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ определения м-нитробензойной кислоты* /Бардин В. В., Крауклиш И. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Целинский И. В. /СССР/ -№ 3909543; Заявл. 10.06.85; Опубл. 28.02.87. Бюл. № 8 -5 с.
29. А. с. 1314259 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ определения о-нитробензойной кислоты* /Бардин В. В., Крауклиш И. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Целинский И. В. /СССР/ -№ 3895667; Заявл. 11.05.85; Опубл. 30.05.87. Бюл. № 20 -4 с.
30. А. с. 1370555 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ определения кальция и магния* /Бардин В. В., Крауклиш И. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Целинский И. В. /СССР/ -№ 4040444; Заявл. 20.03.86; Опубл. 30.01.88. Бюл. № 4 -2 с.
31. А. с. 1383200 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ количественного анализа 3-нитро-1,2,4-триазола* /Бардин В. В., Крауклиш И. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Певзнер М. С., Целинский И. В. /СССР/ -№ 4089885; Заявл. 20.05.86; Опубл. 23.03.88. Бюл. № 11 -4 с.
32. А. с. 1434364 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ определения 3,4,5-тригидроксibenзойной кислоты* /Мохов А. А., Леонтьева Л. Б., Бардин В. В., Крауклиш И. В., Целинский И. В. /СССР/ -№ 4243467; Заявл. 11.05.87; Опубл. 30.10.88. Бюл. № 40 -3 с.
33. А. с. 1453323 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ количественного определения алюминия и марганца в смесях* /Бардин В. В., Крауклиш И. В., Леонтьева Л. Б., Мохов А. А., Целинский И. В. /СССР/ -№ 4241322; Заявл. 17.03.87; Опубл. 23.01.89. Бюл. № 3 -4 с.
34. А. с. 1505728 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ количественного определения о-хлорбензойной кислоты* /Мохов А. А., Леонтьева Л. Б., Бардин В. В., Кра-

- уклиш И. В., Целинский И. В. /СССР/ -№ 4359124; Заявл. 08.01.88; Опубл. 23.09.89. Бюл. № 35 -4 с.
35. А. с. 1582120 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ определения кадмия, меди и свинца.* /Мохов А. А., Леонтьева Л. Б., Бардин В. В., Грицай Г. И., Коварская О. М., Целинский И. В. /СССР/ -№ 4351986; Заявл. 29.12.87; Опубл. 30.07.90. Бюл. № 28 -2 с.
36. А. с. 1651201 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ определения ионов металлов.* /Мохов А. А., Леонтьева Л. Б., Бардин В. В., Грицай Г. И. /СССР/ -№ 4647689; Заявл. 07.02.89; Опубл. 23.05.91. Бюл. № 19 -2 с.
37. А. с. 1742712 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ количественного определения нитробензойной кислоты.* /Леонтьева Л. Б., Целинский И. В. /СССР/ -№ 4717709; Заявл. 11.07.89; Опубл. 30.05.92. Бюл. № 23 -3 с.
38. А. с. 1714499 СССР. МКИ 01 № 30/90. *Способ количественного определения алюминия и железа.* / Леонтьева Л. Б., Целинский И. В., Крауклиш И. В., Кобылянская Г. В., БИ 1992. № 7.- 3с