

## CATALYTIC METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS

I. F. DOLMANOVA

*Catalytic methods which are relatively new for chemical analysis are discussed. Theoretical foundation, metrological characteristics and application areas of the methods are covered.*

**Обсуждаются сравнительно новые методы химического анализа – каталитические методы. Рассмотрены их теоретические основы, метрологические характеристики и области применения.**

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

И. Ф. ДОЛМАНОВА

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

Кинетические методы анализа – это методы, когда информацию о наличии и количестве определяемого компонента получают по величине скорости процесса, положенного в основу обнаружения или определения компонента (иона металла, органического соединения). При определении нескольких веществ используют различие в скоростях процессов, которое для близких по свойствам химических соединений обычно больше, чем различие в термодинамических характеристиках систем.

Каталитические методы, которым посвящена статья, – это вариант кинетических методов, когда в химическом анализе применяют каталитические реакции, а определяемым компонентом являются катализатор или связанные с ним соединения. Если в химическом анализе используют каталитические реакции, но определяемым компонентом является одно из реагирующих веществ, то это некаталитический вариант кинетических методов и он по метрологическим характеристикам отличается от каталитического варианта.

Каталитические методы использовались для обнаружения элементов Au и Cu еще в начале века, но стали интенсивно развиваться в 60–70-х годах, так как появилась большая потребность в высокочувствительных методах. После периода быстрого развития, как всякие методы анализа, каталитические методы прошли период дискредитации и в настоящее время нашли постоянное устоявшееся место среди других методов химического анализа.

### КАК МОЖНО ОПРЕДЕЛИТЬ КОНЦЕНТРАЦИЮ КОМПОНЕНТА ПО ДАННЫМ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ?

Аналитическим сигналом в каталитических методах является скорость реакции, положенной в основу определения. Такие реакции называют *индикаторными*, а одно из реагирующих веществ или продуктов реакции, по изменению концентрации которого судят о скорости процесса, – *индикаторным веществом*.

Если в реакции  $A + B \rightarrow C + D$  индикаторным веществом является соединение D, то скорость процесса в самом простом виде в начальный момент протекания реакции можно записать как

$$dx/dt = \kappa C_A C_B C_{\text{кат}}, \quad (1)$$

где  $x$  – меняющаяся во времени  $t$  концентрация вещества D,  $\kappa$  – каталитический коэффициент (константа скорости каталитической реакции),  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_{кат}$  – соответственно концентрации веществ A, B и катализатора. Проинтегрировав (1), имеем

$$x = \kappa C_A C_B C_{кат} t, \quad (2)$$

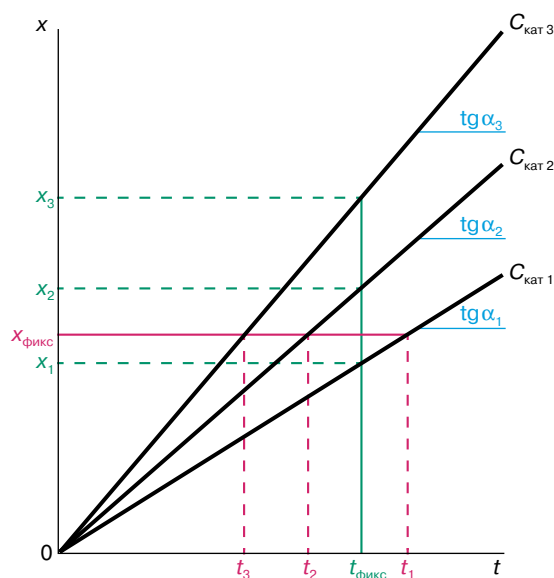
то есть прямолинейную зависимость между концентрацией  $x$  индикаторного вещества D и временем протекания индикаторной реакции  $t$  (рис. 1).

Тангенс угла наклона ( $\text{tg}\alpha$ ) кинетических кривых характеризует скорость индикаторной реакции и в начальный момент времени, когда концентрация реагирующих веществ изменяется незначительно (степень превращения 1–3%), зависит только от концентрации катализатора. Из уравнения (2) имеем

$$x = \text{tg}\alpha t.$$

Измерив тангенсы угла наклона кинетических кривых в координатах  $x$ – $t$ , построенных при различных известных концентрациях катализатора  $C_{кат1}$ ,  $C_{кат2}$ , ...,  $C_{катn}$ , строят градуировочный график в координатах  $\text{tg}\alpha$ – $C_{кат}$ , который используют для определения неизвестной концентрации катализатора. Этот способ называется *способом тангенсов*.

Помимо способа тангенсов достаточно часто определяют неизвестную концентрацию катализатора *способом фиксированного времени*. При этом через определенное строго фиксированное время ( $t_{фикс}$ ) измеряют в пробах с известным содержанием катализатора концентрацию индикаторного вещества ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) (см. рис. 1). Иногда реакцию в оп-



**Рис. 1.** Способы тангенсов, фиксированного времени и фиксированной концентрации:  $C_{кат3} > C_{кат2} > C_{кат1}$

ределенный момент времени останавливают резким охлаждением, изменением pH, добавлением вещества, связывающего катализатор в неактивное соединение. Градуировочный график строят в координатах  $x_n$ – $C_{кат}$ .

В *способе фиксированной концентрации* проводят каталитическую реакцию до постоянной величины  $x_{фикс}$  (см. рис. 1) и, определив при известных концентрациях катализатора время ( $t_1, t_2, \dots, t_n$ ) достижения постоянного аналитического сигнала, функционально связанного с  $x_{фикс}$ , строят градуировочный график в координатах  $1/t$ – $C_{кат}$ . Во всех трех способах находят неизвестную концентрацию определяемого компонента по соответствующим градуировочным графикам.

Кроме трех описанных способов определения концентрации катализатора или связанного с ним соединения используют и другие, хотя и значительно реже. Это определение неизвестной концентрации компонента по величине индукционного периода и метод каталитического титрования, где каталитическая реакция используется для обнаружения конечной точки, что дает возможность повысить точность титриметрических методов и расширить круг определяемых этим методом веществ.

## ИНДИКАТОРНЫЕ РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ ДЕТЕКЦИИ СКОРОСТИ ПРОЦЕССОВ

К каталитическим индикаторным реакциям, положенным в основу определения самых разных компонентов, предъявляют несколько общих требований. Прежде всего должен быть надежный, простой и доступный метод наблюдения за скоростью индикаторного процесса. Из данных табл. 1, иллюстрирующей некоторые каталитические методы, видно, что для наблюдения за изменением концентрации индикаторного вещества во времени используют разные инструментальные методы. Это прежде всего спектрофотометрия, реже, но все-таки достаточно часто применяют люминесцентный или электрохимический контроль скорости, иногда – термометрический метод.

В последние годы каталитические методы переживают как бы второе рождение, так как их стали использовать при создании простых тест-методов с визуальной детекцией сигнала. При этом на твердом носителе (бумаге, полимере) закрепляют один или несколько компонентов каталитической реакции. На такую своеобразную индикаторную полоску наносят определяемый компонент и по необходимости смесь остальных реагентов. Появление или интенсивность окраски свидетельствуют о наличии и определенном количестве определяемого вещества.

Вторым требованием к индикаторной реакции в каталитических методах является ее умеренная скорость. Слишком быстро или слишком медленно протекающие реакции неудобны для измерения

скорости в химическом анализе. Оптимально измерять скорость в течение 5–10 мин. Однако следует заметить, что с развитием техники измерения скоростей быстрых процессов ( $\tau_{1/2} < 10$  с,  $\tau_{1/2}$  – период полупревращения реакции) быстрые реакции стали также использоваться в каталитических методах.

В табл. 1 приведены некоторые каталитические индикаторные реакции, иллюстрирующие многообразие типов процессов, применяемых в каталитических методах. Это, как правило, реакции окисления–восстановления, в процессе которых появляется или исчезает окрашенное или люминесцирующее соединение. Чаще всего в качестве окислителя выступают пероксид водорода или различные галогенаты. Реже используют реакции комплексообразования, еще реже – реакции изотопного обмена и такие необычные процессы, как колебательные реакции Белоусова–Жаботинского. В таких системах наблюдаются временные периодические изменения концентраций реагентов. В основе метода определения лежит влияние катализатора на частоту, амплитуду или индукционный период колебательной реакции. В табл. 1 примером колебательной реакции является катализируемая парой Ce(IV)/Ce(III) реакция окисления малоновой кислоты броматом. Определяют при этом вторичный катализатор – рутений.

### ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Основным преимуществом каталитических методов является их высокая чувствительность. К.Б. Яцимирский рассчитал теоретический предел определения каталитических методов. Из уравнения (1) можно выразить  $C_{кат}$  при всех средних значе-

ниях, входящих в уравнение величин:  $\Delta t = 10$  мин,  $\kappa = 10^8$ , концентрации веществ А и В 1 моль/л, при спектрофотометрическом методе контроля скорости  $\Delta x = 10^{-7}$  моль/л. Тогда

$$C_{кат, min} = \frac{\Delta x}{\Delta t \kappa C_A C_B} = \frac{10^{-7}}{10 \cdot 10^8 \cdot 1 \cdot 1} = 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Для вещества с молекулярной массой порядка 100 –  $C_{кат, min} = 10^{-17}$  г/мл =  $10^{-11}$  мкг/мл. Определить такие количества веществ практически невозможно из-за загрязнения воды, воздуха, реагентов, колебаний фона. Однако в среднем каталитические методы позволяют определить нано- и пикограммовые количества многих компонентов (табл. 1). На рис. 2 дано сравнение каталитических методов определения некоторых веществ с наиболее чувствительными инструментальными методами определения этих же соединений.

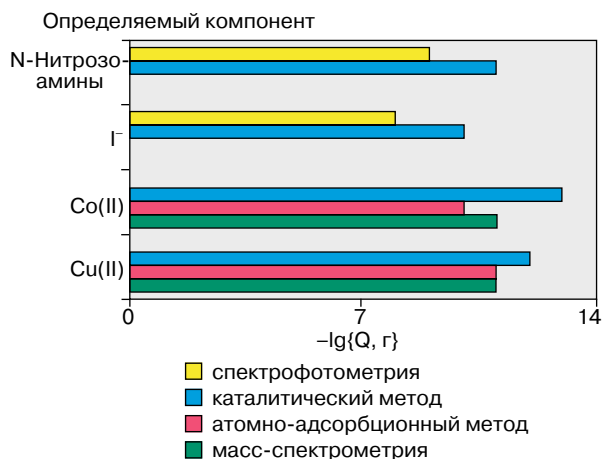
Важнейшим преимуществом каталитического метода является не только высокая чувствительность, а сочетание высокой чувствительности с простотой аппаратного оформления и методики эксперимента. Обычно исследователь может выбрать наиболее доступный и дешевый способ детекции скорости индикаторной реакции.

Каталитические методы дают возможность провести определение за 10 мин и менее. Кроме того, эти методы достаточно точны. Самым большим недостатком каталитических методов является их относительно невысокая селективность. Так, приведенную первую в табл. 1 индикаторную реакцию окисления иодида пероксидом водорода катализируют не только Mo(VI), но и Fe(III), W(VI), Nb(V), Ta(V), Zr(IV), Hf(IV), Ti(IV), Th(IV), Cr(VI). Часто

Таблица 1. Каталитические методы

Индикаторная реакция	Метод контроля скорости*	Определяемый компонент	Предел обнаружения, нг/мл
$I^- + H_2O_2$	Сф., Пот.	Mo	10
Гидрохинон + $H_2O_2$	Сф.	Cu	0,2
Тайрон + $H_2O_2$	Сф.	Co	0,05
<i>n</i> -Фенилендиамин + $H_2O_2$	Сф.	Формальдегид	10
Люминол + $H_2O_2$	Хл.	Cu	0,2
		Co	0,02
$AsO_3^{3-} + IO_3^-$	Пол.	$I^-$	5
$I^- + BrO_3^-$	Сф.	V	0,01
Сульфаниловая кислота + $S_2O_8^{2-}$	Сф.	Ag	5
$NaN_2 + I_2$	Сф.	$S^{2-}$	2
Zr(IV) + ксиленоловый оранжевый	Сф.	$F^-$	5
$Fe(CN)_6^{4-} + H_2O$	Сф.	Hg	5
Гидразон 2, 2'-дипиридилкетон + $O_2$	Терм., Фл.	Cu	0,4
Малоновая кислота + $BrO_3^-$ (колебательная реакция)	Сф., Пот.	Ru	10

\* Сф. – спектрофотометрия, Пот. – потенциометрия, Хл. – хемилюминесценция, Пол. – полярография, Терм. – термометрия, Фл. – флуоресценция.



**Рис. 2.** Сравнение чувствительности определения некоторых веществ каталитическим и другими инструментальными методами

на каталитическую активность определяемого компонента оказывают влияние вещества, образующие с ним комплексные соединения, меняющие степень его окисления и т.д. Однако в настоящее время химики-аналитики научились повышать селективность каталитических методов используя различные приемы, наиболее важные из которых проиллюстрированы в табл. 2.

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Интенсивное развитие каталитических методов началось тогда, когда в аналитической химии возникла острая потребность в очень чувствительных методах анализа для определения примесей металлов в полупроводниковых материалах и особо чистых веществах. Поэтому каталитические методы разрабатывали прежде всего для определения ионов

металлов, и в частности для определения элементов с переменными степенями окисления, являющихся часто катализаторами и встречающихся обычно в качестве примесей, – Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Mn, V. В настоящее время известны методики определения каталитическими методами ионов практически всех металлов.

Большинство металлов являются катализаторами в тех индикаторных реакциях, которые используют для их определения. Для того чтобы расширить круг определяемых компонентов, каталитические процессы применяют также для определения активаторов и особенно ингибиторов, то есть соединений, соответственно увеличивающих или уменьшающих действие катализатора. Так, например, для определения щелочноземельных металлов каталитическим методом применяют принцип конкурентного комплексообразования. При этом в индикаторную реакцию, катализируемую медью(II), вводят ингибитор этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) до практического прекращения протекания реакции. Если в такую систему затем добавить ион одного из щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba) или ионы, не проявляющие, как правило, собственного каталитического действия (Cd, Zn), то по мере добавления ионов таких металлов они, образуя комплексные соединения с ЭДТА, высвобождают ионы меди и скорость каталитического индикаторного процесса увеличивается. При этом увеличение скорости пропорционально концентрации ионов металлов, добавленных в катализируемую медью(II) реакцию.

Активирующее и особенно ингибирующее действие используют для определения органических соединений самых разных классов. Органические соединения и сами могут быть катализаторами в индикаторных системах (альдегиды, N-нитрозоамины, серосодержащие органические соединения), но чаще их определяют по активирующему или инги-

**Таблица 2.** Способы повышения селективности каталитических методов

Способ	Индикаторная реакция	Определяемый компонент	Примечание
Изменение условий проведения реакции	$\Gamma + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{AsO}_2^- + \text{Ce(IV)}$	Hf, Zr Os, Ru	Изменение pH: Hf (pH 1), Zr (pH 2) Изменение концентраций реагирующих веществ
Использование разных активаторов	<i>o</i> -Дианизидин + $\text{H}_2\text{O}_2$	Cr(III), Cr(VI)	Cr(III) – активатор $\gamma$ -пиколин Cr(VI) – <i>n</i> -аминобензойная кислота
Проведение реакции в водно-органических средах	Дифенилкарбазон + $\text{H}_2\text{O}_2$	Co, Ni	Водно-диметилсульфоксидная среда ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ДМСО): Co (25 об. % ДМСО), Ni (45 об. % ДМСО)
Маскирование	Люциногенин + $\text{H}_2\text{O}_2$	Os	ЭДТА маскирует Co, Ni, Cu
Сочетание каталитического метода с методами разделения	Дифенилкарбазон + тайрон + $\text{H}_2\text{O}_2$	Ni	Предварительная экстракция бензильдиоксим/ $\text{CHCl}_3$



**Рис. 3.** Области применения каталитических методов химического анализа

бирующему действию. Например, катализируемую медью реакцию окисления гидрохинона пероксидом водорода (см. табл. 1) применяют для определения  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  моль/л карбоксил- и фосфорсодержащих комплексонов самого разного строения. Часто определяют каталитическими методами очень малые количества селена, теллура и таких анионов, как  $\Gamma^-$ ,  $F^-$ ,  $CN^-$ ,  $S^{2-}$ .

На рис. 3 схематически показана доля объектов, при анализе которых используют каталитические методы для определения как неорганических, так и органических соединений. Чаще всего это объекты окружающей среды, биологические жидкости и массы, пищевые продукты. Относительно большая доля промышленных объектов, представляющих

собой в основном полупроводниковые соединения и особо чистые вещества, объясняется использованием каталитических методов на заре их развития как очень высокочувствительных методов. В настоящее время каталитические методы все чаще используют для тех объектов, матрицы которых могут быть удалены или отделены от определяемого компонента отгонкой, испарением, термическим разложением или другим простым методом.

Будущее каталитических методов в развитии тест-методов при проведении каталитических реакций на твердых поверхностях различных носителей, сочетании каталитических методов с простыми методами выделения определяемых компонентов из сложных объектов. Кроме того, можно говорить о тех индикаторных реакциях, где катализаторами являются ферменты. В этом случае сочетается высокая чувствительность определения компонентов с высокой селективностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967. 200 с.
2. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. М.: Мир, 1983. 193 с.
3. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. М.: Мир, 1991. 395 с.

\* \* \*

Инга Федоровна Долманова, доцент, кандидат химических наук, зав. лабораторией кинетических методов анализа кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Автор 200 публикаций в области каталитических и ферментативных методов, соавтор учебника "Основы аналитической химии".