

УДК 544.723

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЕЙ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ

Л.П. Тихонова, Т.С. Псарева\*, И.П. Сварковская, О.И. Закутевский,  
Т.А. Шапошникова, В.Е. Гоба, О.П. Кобулей, А.А. Лысенко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина*

*Установлено, что каталитические реакции, используемые для определения микроколичеств ионов кобальта и металлов платиновой группы, могут осуществляться на поверхности твердых носителей. Для осуществления каталитических реакций на поверхности выбраны твердые носители и разработаны способы их подготовки. Показано, что взаимодействие компонентов каталитических реакций с поверхностью зависит от материала твердого носителя, а именно: отсутствие взаимодействия (гидрофобные полимеры), необратимая сорбция (гели оксидов металлов), активное взаимодействие с функциональными группами поверхности (различные виды бумаги). Найдены зависимости между скоростью каталитических реакций на поверхности твердых подложек и концентрацией катализаторов в растворах, что может быть основой для разработки сорбционно-каталитических тест-методов обнаружения и полуколичественного определения микроколичеств ионов кобальта и металлов платиновой группы.*

### ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние окружающей среды требует постоянного мониторинга возможного загрязнения ее объектов, в особых случаях – при производственных или иных авариях, необходим оперативный аналитический контроль в полевых условиях. Это определяет развитие аналитических тест-методов, позволяющих быстро обнаруживать вещества во внелабораторных условиях, без специального оборудования и обученного персонала [1].

Тест-методы основаны на использовании специально подготовленных твердых матриц, поверхность которых изменяет окраску в результате взаимодействия ее компонентов с определяемым веществом в анализируемом растворе. Отдельное направление в разработке методов анализа с использованием твердых матриц представляют собой сорбционно-каталитические методы, особенно их вариант в виде тест-методов [2]. В них определяемое вещество является катализатором реакции в растворе между компонентами модифицированной поверхности твердого носителя, которая в отсутствие катализатора либо не происходит, либо осуществляется с незначительной скоростью.

Каталитические методы определения ионов тяжелых металлов в растворе по чувствительности близки к активационным методам анализа [3], поэтому применение сорбционно-каталитических методов позволяет обнаруживать каталитически активное вещество в количестве, намного ниже пределов его допустимой концентрации.

Настоящая работа не является прикладным аналитическим исследованием, ее цель – показать возможность разработки сорбционно-каталитических тест-методов на основе осуществления на поверхности твердых носителей реакций, катализируемых микроколичествами соединений кобальта (II), рутения (III, IV), родия (III) и палладия (II). Выбор объектов исследования связан с необходимостью экспрессного обнаружения токсических тяжелых металлов в различных объектах, быстрого контроля потерь микроколичеств дорогостоящих платиноидов при устранении возможных аварийных ситуаций на производстве. Кроме того, использование сорбционно-каталитических тест-методов может быть полезным для обнаружения следовых количеств продуктов радиоактивных процессов – изотопов Ru, Rh и Pd, накапливающихся в воде и почве в результате промышленных или ядерных аварий.

\* контактный автор [tpsareva@ispe.kiev.ua](mailto:tpsareva@ispe.kiev.ua)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в работе растворы реагентов и буферные растворы готовились из точных навесок реактивов, а также кислот квалификации "хч" и "чда", поливинилпирролидона (ПВП) К-90 марки AppliChem, (мол. вес = 360000), дистиллированной воды; для приготовления растворов хлоридов платиновых металлов использовались препараты марки Merck KGaA. Раствор марганца (III) в сернокислой среде в присутствии пирофосфат-ионов готовили согласно [4]. Техника исследования каталитических реакций в растворах по фотометрическому измерению скорости реакций на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 детально описана в [5–7].

В работе использовалась хроматографическая бумага со средней скоростью протекания, фильтровальные бумаги, силикагель (ROCC, Бельгия), а также пластинки из твердых полимеров – полиэтилена, пенополиэтилена, полипропилена, пенополипропилена, полистирола.

Спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения окрашенных носителей были сняты на спектрофотометре UV-2450 с приставкой диффузного отражения ISR-240A.

Изменение окраски поверхности носителей во времени фиксировалось визуально по имитациям цветовых шкал, которые получались на основе фотографирования или сканирования 3–5 параллельных экспериментов (фотоаппарат UFO DC 1010 и сканер EP V30), обработки и усреднения результатов на компьютере.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

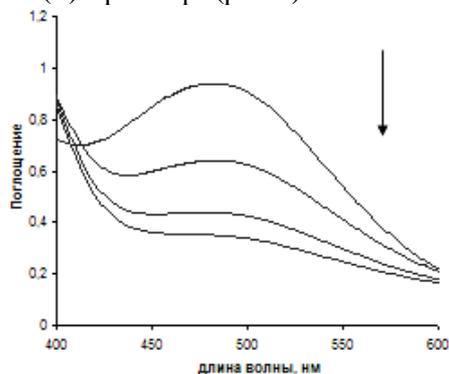
*Подходы к выбору твердых носителей.*

Основным условием создания визуального тест-метода является изменение окраски аналитической системы в результате каталитической реакции. В отличие от гетерогенно-каталитических реакций, включающих твердый катализатор или катализатор на твердом носителе, в сорбционно-каталитических тест-методах катализатор находится в растворенном состоянии, а твердый носитель включает остальные компоненты химической реакции. Условия выбора твердых носителей для потенциальных визуальных аналитических тест-методов – это отсутствие их собственной заметной окраски и инертность по отношению к компонентам индикаторной системы [1–2]. Ранее при разработке сорбционно-каталитического метода обнаруже-

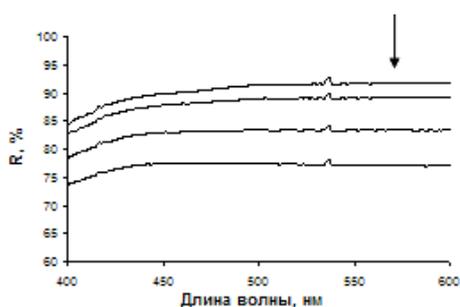
ния ионов ванадия было показано [8], что булавочные носители, наиболее часто используемые как матрицы в тест-методах, разрушаются при взаимодействии с такими сильными окислителями, как пероксид водорода, галогенат-ионы, участвующими в большинстве индикаторных реакций. С другой стороны, при модифицировании твердой поверхности потенциального носителя – закреплении одного или нескольких компонентов реакции на твердом материале – возможно изменение поведения самого каталитического процесса. Это может определяться механизмом сорбции исходных реагентов либо продуктов реакции; химическим взаимодействием носителя с компонентами носителя в зависимости от природы и строения твердого материала и механизма индикаторной реакции. Каталитические реакции, рассматриваемые в настоящей работе, как и большинство индикаторных реакций, используемых в кинетических методах для определения ионов металлов по их каталитическому действию [3], представляют собой сложные окислительно-восстановительные системы, механизм которых индивидуален. Общим может быть тот факт, что при закреплении исходных компонентов или промежуточных продуктов реакции на поверхности твердого материала возможна определенная фиксация указанных веществ, их пространственная ориентация, что в дальнейшем может изменять характеристики каталитических процессов. В настоящей работе выбор твердого носителя (фильтровальные бумаги, защищенные инертным покрытием; гель гидроксида титана; силикагель; пластинки из полимерных материалов) определялся для каждой используемой реакции отдельно.

*Каталитическое действие соединений кобальта на твердом носителе.* Для исследования каталитического действия кобальта(II) на поверхности твердого носителя в качестве индикаторной была выбрана реакция окисления пирокатехина пероксидом водорода в щелочных растворах, катализируемая микроколичествами соединений кобальта(II) и используемая для их определения [9–10]. В видимой области спектра раствора, в котором происходит реакция, в отсутствие катализатора наблюдается полоса с максимумом оптической плотности 480 нм, отнесенная к образованию промежуточного продукта оксибензохинона; интенсивность полосы незначительна и уменьшается со временем. В присутствии микроколичеств кобальта(II) интенсивность

этой полосы увеличивается более чем в 20 раз за счет образования комплекса кобальта (II) с оксибензохиноном. Скорость уменьшения интенсивности полосы пропорциональна концентрации кобальта (II) в растворе (рис. 1).



**Рис. 1.** Изменение спектра поглощения раствора через каждые 5 мин в системе: 0,09 моль/л пирокатехина, 0,035 моль/л  $H_2O_2$ , 0,1 мг/л  $CoCl_2$ , рН = 11,0 пирофосфатный буферный раствор. Стрелкой показано направление уменьшения интенсивности спектра



**Рис. 2.** Изменение спектров отражения носителя через 10, 15, 30 и 60 мин после погружения в раствор, содержащий 0,5 мг/л  $CoCl_2$ . Стрелкой показано направление уменьшения интенсивности спектра

При выборе твердой матрицы наилучшие результаты были получены при использовании хроматографической бумаги, покрытой слоем 10% раствора водорастворимого полимера ПВП и высушенной при 25–30°C. Модификация бумаги компонентами индикаторной реакции проводилась последовательной ее обработкой пирокатехином (0,09 моль/л) в буферном растворе и 10% водным раствором пероксида водорода с сушкой после каждой обработки. Погружение таких полосок в водный раствор с содержанием кобальта (II) в пределах 0,05–1,00 мкг в объеме взятой пробы приводит к появлению красно-коричневой окраски (рис. 2), интенсивность которой и время появления зависят от концентрации кобальта в растворе.

Следует отметить, что скорость появления окраски на поверхности носителя намного ниже, чем в растворе в тех же концентрационных условиях, что может косвенно свидетельствовать о наличии сорбции пирокатехина при модифицировании бумаги. С другой стороны, при сохранении характера спектральных изменений разные сорта фильтровальных бумаг демонстрируют отличающиеся количественные показатели, что также можно связать с сорбцией пирокатехина бумагами в процессе модифицирования подложек. Отличия составов и строения и, следовательно, сорбционных свойств различных типов фильтровальных бумаг приводят к разной степени сорбции пирокатехина, что и проявляется в различной скорости каталитической реакции на их поверхности. Зависимость времени появления окраски носителей от концентрации кобальта (II) представлена в табл. 1.

**Табл. 1.** Зависимость времени появления окраски носителя от содержания кобальта(II) в пробе

Co(II), мкг в 10 мл	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
р-ра						
время, с	90	70	30	20	15	10

Модифицированные носители в сухом виде могут храниться без изменения свойств в закрытой посуде в течение 10–20 дней.

Зависимость между изменением скорости каталитической реакции на поверхности модифицированных бумажных подложек может быть использована как основа для разработки визуального тест-метода полуколичественного определения микроколичеств кобальта (II) в растворах.

**Каталитическое действие соединений рутения на твердом носителе.** Ранее для определения ионов рутения(III) и рутения(IV) в растворе по их каталитическому действию на бумажной подложке в капельном варианте была предложена реакция окисления *o*-дианизида церием(IV) в сернокислой среде [11]. Однако попытки воспроизвести эту реакцию на заранее модифицированной бумажной поверхности оказались неудачными: бумага разрушалась, быстрое некаталитическое окисление *o*-дианизида церием(IV) происходит даже на защищенной инертным слоем поверхности потенциального носителя. В настоящей работе в качестве индикаторной использовалась реакция окисления *n*-бензохинона марганцем(III) в смешанных сернокисло-пирофосфатных растворах[5], катализируемая

ионами рутения (III) и рутения (IV) и используемая для селективного определения этих ионов в сложных многокомпонентных растворах [12]. Наличие пирофосфат-ионов в системе позволяет уменьшить концентрацию серной кислоты, при этом марганец (III) в растворе существует в основном в виде комплексов  $Mn(H_2O)_6^{3+}$  и  $Mn(H_2O)_5(OH)^{2+}$  в равновесии. В определенных концентрационных условиях некаталитическая реакция осуществляется с небольшой скоростью, и в процессе измерений в растворе сохраняется вишнево-красная окраска, соответствующая широкой полосе в видимой области спектра с максимумом поглощения  $\lambda = 520\text{--}540\text{ нм}$ , характерная для растворов соединений марганца (III). Каталитическое действие ионов рутения заключается в попеременном окислении-восстановлении катализатора с образованием промежуточных соединений между разными формами окисления катализатора, окислителем и восстановителем, наиболее медленная стадия соответствует восстановлению марганца (III), приводя к обесцвечиванию раствора.

В результате экспериментального поиска было найдено, что указанная каталитическая реакция может осуществляться на поверхности хроматографической бумаги в присутствии слоя инертного вещества. Наиболее оптимальные носители были получены при обработке хроматографической бумаги 3–10% растворами ПВП. В независимых экспериментах было показано, что наличие ПВП в растворах марганца (III) не влияет на спектральные характеристики последнего. Однако, реакция между марганцем (III) и *n*-бензохиноном на поверхности защищенной полимером бумаги протекает с большой скоростью и в отсутствие катализатора. Это может свидетельствовать о том, что сорбция обоих компонентов в полимерном слое на носителе способствует их сближению, в результате которого осуществляется полное восстановление марганца (III). В присутствии ПВП в растворе, содержащем смесь марганца (III) и *n*-бензохинона, марганец (III) также частично восстанавливается: интенсивность полосы с максимумом поглощения  $\lambda = 520\text{--}540\text{ нм}$  несколько уменьшается, хотя положение максимума и общий характер спектра остается неизменным, следовательно, состояние марганца (III) не изменяется, влияние ПВП и *n*-бензохинона на спектр марганца (III) ничтожно мало (рис. 3).

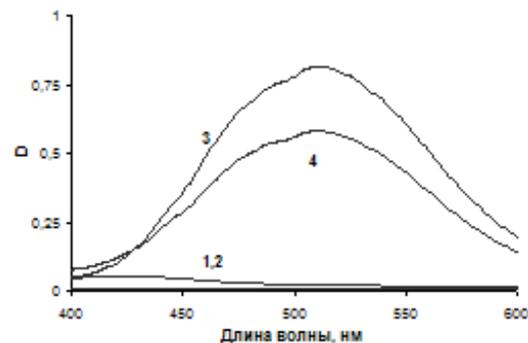


Рис. 3. Спектры поглощения 3% раствора ПВП (1); 3% раствора ПВП, содержащего 0,02 моль/л *n*-бензохинона (2); 0,05 моль/л марганца (III) (3), 0,05 моль/л марганца (III) и 0,02 моль/л *n*-бензохинона (4)

Дальнейшие исследования показали, что при обработке бумаги 10% раствором ПВП, содержащим *n*-бензохинон и далее сернокислым раствором марганца (III), содержащим пирофосфат-ионы, с сушкой после нанесения каждого раствора при 25–30°C носитель остается окрашенным в розовый цвет. Можно предполагать, что процесс полимеризации ПВП совместно с *n*-бензохиноном в процессе сушки приводит либо к существенному изменению состояния *n*-бензохинона, либо к уменьшению его концентрации и, соответственно, изменяет его восстановительные свойства.

Как показано на рис. 4, спектры диффузного отражения поверхности бумажных носителей, последовательно обработанных ПВП и другими компонентами некаталитической реакции, имеют такой же вид, как и спектры поглощения аналогичных растворов.

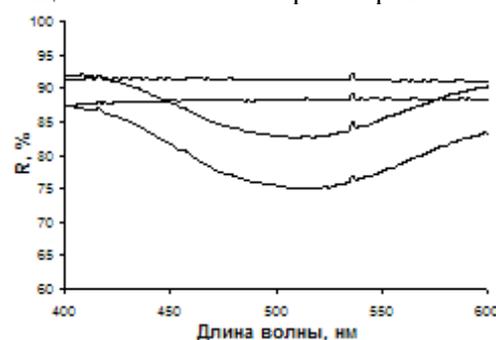


Рис. 4. Спектры диффузного отражения поверхности хроматографической бумаги, обработанной: 3% раствором ПВП (1); 3% раствором ПВП, содержащим 0,02 моль/л *n*-бензохинона (2); раствором 0,05 моль/л марганца (III), содержащего 3% ПВП (3) и раствором 0,05 моль/л марганца (III), содержащего 3% ПВП и 0,02 моль/л *n*-бензохинона (4)

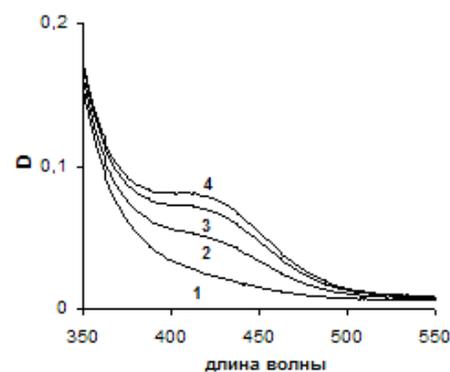
Подготовленные таким образом бумажные подложки могут храниться без существенных изменений свойств в закрытых сосудах в течение 5–7 суток. При погружении полосок носителя в раствор, не содержащий ионы рутения, их окраска не изменяется, что может свидетельствовать о необратимой сорбции соединений окислителя и восстановителя модифицированной целлюлозой бумаги. В присутствии в растворе соединений рутения в диапазоне содержаний по ионам рутения от 0,05 до 1,00 мкг окрашенная в розовый цвет подложка обесцвечивается.

Время полного обесцвечивания пропорционально содержанию соединений рутения в пробе (табл. 2) что позволяет в последующем использовать каталитическую реакцию на поверхности модифицированного бумажного носителя для разработки экспрессного визуального тест-метода обнаружения и полуколичественного определения ионов рутения в растворах.

**Табл. 2.** Зависимость времени полного обесцвечивания модифицированного носителя от содержания ионов рутения в растворе

содержание рутения, мг/л	0,05	0,1	0,5	1,0
время полного обесцвечивания носителя, мин	65	15	10	5

**Каталитическое действие соединений родия на твердом носителе.** Для исследования возможностей каталитического действия ионов родия (III) в реакции на поверхности твердых материалов была использована индикаторная реакция окисления меди (II) периодатом, на основе которой разработан чувствительный и селективный метод определения микроколичеств родия (III) в растворах [7, 14]. Гидролизированные соединения родия (III) катализируют окислительно-восстановительный процесс в нейтральной среде (максимальный каталитический эффект при pH ~ 8), при этом образуются соединения меди (III), стабилизированные за счет комплексообразования с периодат-ионами. Точный состав и строение комплексного соединения меди (III) с периодат-ионами не установлен, однако высокий коэффициент экстинкции спектральной полосы этого комплекса в видимой области ( $\lambda = 420$  нм) и зависимость скорости его образования от концентрации родия (III) в растворе (рис. 5) позволяют использовать реакцию для определения микроколичеств ионов родия.



**Рис. 5.** Изменение спектра поглощения в растворе, содержащем 0,01 моль/л сульфата меди (II), 0,16 моль/л периодата натрия через 3 мин (1), через 5 мин (2), через 10 мин (3) и через 15 мин (4) в присутствии 0,05 мкг/мл родия (III)

К сожалению, все попытки использовать в качестве твердых подложек сорбирующие материалы – различные бумаги, а также гели оксидов непреходных металлов и хроматографические пластинки – для проведения на их поверхности указанной каталитической реакции не дали положительного результата. Выяснилось, что реакция может осуществляться на поверхности следующих гидрофобных полимерных материалов, не обладающих сорбционными свойствами: полистирол, полиэтилен, пенополистирол, пенополиэтилен, пенополипропилен, пенополиуретан. Для проведения реакции в небольшое углубление на поверхности полимерной пластинки микропипеткой наносили строго определенное количество растворов сульфата меди (II), периодата натрия и боратного буферного раствора с pH = 8,2. Диапазоны концентраций компонентов в используемых растворах были заранее определены в отдельных экспериментах. После высыхания нанесенных растворов при комнатной температуре вырезался участок полимерной пластинки с нанесенными реактивами размером ~1 см<sup>2</sup>, который далее использовался для проведения каталитической реакции. При погружении подготовленного таким образом носителя в раствор, содержащий микроконцентрации родия (III), его поверхность окрашивается в ярко желтый цвет; интенсивность окраски и скорость ее появления зависят от содержания родия (III) в растворе. Примеры такой зависимости представлены в табл. 3.

Как следует из приведенных результатов, наблюдается корреляция между временем начала окрашивания поверхности носителя и концентрацией родия (III), катализатора реакции окисления меди (II) периодатом.

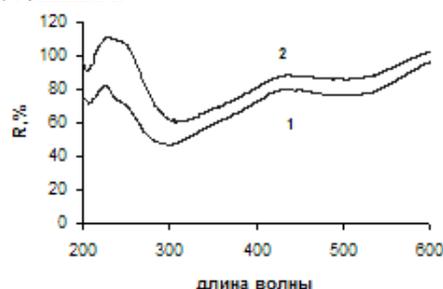
**Табл. 3.** Зависимость времени появления окраски на поверхности разных носителей от концентрации родия (III) в растворах

концентрация Rh(III), мкг/мл	0,1	0,05	0,01
материал носителя	время появления окраски на носителе после погружения в раствор с различной концентрацией родия (III), мин		
полиэтилен	1	3	7
пенополиэтилен	0,5	1	5
пенополипропилен	0,3	1	3
пенополистирол	3	7	15

В данном случае метод нельзя отнести к сорбционно-каталитическим: реакция происходит на влажной поверхности, и окраска пропадает при полном ее высыхании, тогда как при проведении реакции в растворе окрашенный комплекс существует на протяжении длительного времени [14]. Тем не менее, зависимость между временем появления окраски или ее интенсивностью и содержанием родия (III) в анализируемом растворе может быть использована при разработке соответствующего визуального тест-метода обнаружения следовых количеств родия в многокомпонентных растворах, учитывая специфичность его действия [7]. Подготовленные полимерные пластинки сохраняют необходимые для анализа свойства при хранении в сухом виде на протяжении нескольких недель.

**Каталитическое действие соединений палладия на твердом носителе.** Возможность определения ионов палладия (II) в растворах по его каталитическому действию в реакции окисления хлорид-ионов марганцем (III) с использованием твердых носителей была ранее показана в двух вариантах: в капельном варианте каталитического метода на фильтровальной бумаге [11] и в сорбционно-каталитическом методе после извлечения палладия (II) на угольном сорбенте [15]. Оба варианта не могут быть использованы для разработки визуального тест-метода: немодифицированный бумажный носитель разрушается под действием серноокислого раствора марганца (III), а при использовании угольного сорбента необходимо привлечение потенциометрического, а не визуального измерения скорости каталитической реакции. Проведение каталитической реакции на различных бумажных носителях, покрытых защитным слоем ПВП, дало плохо воспроизводимые результаты. Более успешным оказалось использование в качестве

носителей геля гидроксида титана и силикагеля. В настоящем сообщении рассматривается возможность проведения каталитической реакции на поверхности силикагеля. Модификация силикагеля проводилась следующим образом: навеска силикагеля обрабатывалась серноокислым раствором марганца (III), содержащим пирофосфат-ионы [4], при перемешивании в течение 60 мин. Полученный сорбент сушили при комнатной температуре, после чего обрабатывали раствором хлорида натрия и опять сушили при комнатной температуре. Как и в случае геля гидроксида титана, сорбция образующихся на поверхности силикагеля хлоридных комплексов марганца (III) необратима: При промывании носителя водой марганец (III) в растворе не обнаруживается. Спектр отражения высушенного модифицированного силикагеля (рис. 6) остается постоянным.



**Рис. 6.** Спектры отражения силикагеля после обработки раствором марганца (III) 0,05 моль/л (1) и последующей обработки раствором хлорида натрия 1,0 моль /л (2)

На основе представленных на рис. 6 спектров можно констатировать наличие марганца (III) на поверхности сорбента: в обоих спектрах сохраняются полосы с минимумами в области ~520 нм (полоса d-d перехода) и ~240 нм (полоса переноса заряда). Судя по спектрам, состояние марганца (III) в присутствии и отсутствии хлорид-ионов отличается только незначительным изменением интенсивности полос, что не позволяет сделать предположение о механизме сорбции его соединений. Однако, как и в случае использования в качестве твердой подложки геля гидроксида титана, необратимая сорбция соединения марганца (III) дает возможность использовать такой модифицированный силикагель для проведения на его поверхности каталитической реакции. Действительно, в растворах, содержащих микроколичества хлорида палладия (II), модифицированный силикагель обесцвечивается. Интенсивность окраски в фиксированный момент времени и время полного обесцвечивания сорбента зависят от

концентрации палладия(II) в растворе; пример зависимости времени полного обесцвечивания сорбента представлен в табл. 4. Полученные результаты позволяют считать, что силикагель может быть использован как потенциальный твердый носитель в сорбционно-каталитических методах анализа.

**Табл. 4.** Зависимость времени полного обесцвечивания модифицированного силикагеля от концентрации палладия(II) в растворе

концентрация Pd(II), мг/л	0,004	0,02	0,04	0,2
время обесцвечивания, мин	120	90	60	45

В данном случае катализ хлоридными соединениями палладия(II) осуществляется на поверхности твердого материала – силикагеля, после предварительной необратимой сорбции компонентов индикаторной реакции. Исследуемая система может быть усовершенствована для создания экспрессного сорбционно-каталитического тест-метода определения микроколичеств палладия(II) в растворах.

#### ВЫВОДЫ

Установлено, что реакции, катализируемые микроколичествами соединений металлов в растворах, могут осуществляться на поверхности твердых носителей – бумагах, защищенных слоем инертного соединения, полимерных пластинках, гелях оксидов металлов – и могут составить основу для нового направления в анализе визуальных сорбционно-каталитических тест-методов. Для осуществления каталитических реакций на поверхности выбраны твердые носители и разработаны способы их подготовки. Показано, что взаимодействие компонентов каталитических реакций с поверхностью зависит от материала твердого носителя, а именно: отсутствие взаимодействия (гидрофобные полимеры), необратимая сорбция (гели оксидов металлов), активное взаимодействие с функциональными группами поверхности (различные виды бумаг). Предложены твердые носители и оптимальные условия для разработки сорбционно-каталитических тест-методов обнаружения и полуколичественного определения микроколичеств ионов кобальта, палладия, родия и рутения.

Авторы благодарят Украинский Научно-технологический Центр за финансовую поддержку работы в рамках проекта 4819.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы в анализе. – Москва: Эдиториал УРСС, 2002. – 591 с.
2. Долманова И.Ф., Шеховцова Т.Н. Гибридный сорбционно-каталитический метод химического анализа // Рос. хим. журн. – 2001. – Т. 45, № 4. – С. 95–103.
3. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. – Москва: Химия. 1967. – 200 с.
4. Lingane J.J., Karplus R. New method for determination of manganese // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. – 1946. – V. 18. – P. 191.
5. Мюллер Х., Яцимирский К.Б., Тихонова Л.П., Борковец С.Н. Определение рутения кинетическим методом по реакции окисления *n*-хинона пирофосфатом марганца (III) // Журн. аналит. химии. – 1973. – Т. 28, № 10. – С. 2012–2016.
6. Яцимирский К.Б., Тихонова Л.П., Борковец С.Н. Каталитическое определение палладия на основе реакции окисления хлорид-иона марганцем (III) // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т. 31, № 2. – С. 339–342.
7. Тихонова Л.П. Сварковская И.П., Федотова И.А., Соловьева Г.Н. Определение родия кинетическим методом в материалах на основе никеля и меди // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 6. – С. 1176–1180.
8. Тихонова Л.П., Сварковская И.П., Хаврюченко В.Д. и др. Сорбционно-каталитический тест-метод определения ванадия // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 1. – С. 23–31.
9. Крейнгольд С.У., Сосенкова Л.И., Взорова И.Ф., Харченко Л.А. Реакция окисления пирокатехина перекисью водорода, катализируемая кобальтом, и ее аналитическое применение // Труды ИРЕА. – 1978. – Т. 40. – С. 130–135.
10. Alexiev A.A., Angelova M.G. Determination of subnanogram amounts of cobalt through its catalytic action on oxidation of catechol by hydrogen peroxide // Microchim. Acta. – 1980. – V. 2, N 3–4. – P. 187–94.
11. Тихонова Л.П., Прохоренко Е.В., Росоха С.В., Бакай Э.А. Капельные варианты (экспрестесты) каталитических методов определения субмикроколичеств рутения, иридия и палладия // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54, N 1. – С. 171–173.
12. Федотова И.А., Тихонова Л.П., Устинова Н.В., Соловьева Г.Н. Применение кинетических методов определения платиновых металлов для экспрессного контроля технологических процессов // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48, N 1. – С. 19–27.
13. Тихонова Л.П., Гончарик В.П., Яцимирский К.Б. Кинетика и механизм реакции восстановления

- марганца (III) *n*-бензохиноном, катализируемой сульфатными соединениями рутения // Журн. неорг. химии. – 1975. – Т. 20, N 8. – С. 2114–2120.
14. Яцимирский К.Б., Калинина В.Е., Лякушина В.М., Тихонова Л.П. Устойчивость и каталитическая активность гидрокомплексов родия в реакции окисления меди (II) периодатом // Журн. неорг. химии. – 1977. – Т. 22, N 9. – С. 2488–2492.
15. Тихонова Л.П., Сварковская И.П., Тарасенко Ю.А. и др. Сорбционно-каталитическое определение микро количеств палладия и его химического состояния на поверхности углеродных адсорбентов // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 61–67.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

## Каталітичні реакції на поверхні твердих носіїв в аналітичних тест-методах

Л.П. Тихонова, Т.С. Псарьова, І.П. Сварковська, О.І. Закутєвський, Т.А. Шапошникова,  
В.Є. Гоба, О.П. Кобулей, А.А. Лисенко

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164, Україна, tpsareva@ispe.kiev.ua*

*Встановлено, що каталітичні реакції, що використовуються для визначення мікрокількостей іонів кобальту і металів платинової групи, можуть здійснюватися на поверхні твердих носіїв. Для проведення каталітичних реакцій на поверхні були обрані тверді носії і розроблені способи їх підготовки. Показано, що взаємодія компонентів каталітичних реакцій з поверхнею підкладки залежить від матеріалу твердого носія, а саме: відсутність взаємодії (гідрофобні полімери), необоротна сорбція (гелі оксидів металів), активна взаємодія з функціональними групами поверхні (різні види паперів). Знайдено залежності між швидкістю каталітичних реакцій на поверхні твердих підкладок і концентрацією каталізаторів у розчинах, що може бути основою для розробки сорбційно-каталітичних тест-методів виявлення і напівкількісного визначення мікрокількостей іонів кобальту і металів платинової групи.*

## Catalytic Reactions on Solid Carrier Surfaces in the Analytical Test-Methods

T.S. Psareva, L.P. Tihonova, I.P. Svarkovskaja, O.I. Zakutevskyy, T.A. Shaposhnikova,  
V.E. Goba, O.P. Kobuley, A.A. Lysenko

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, tpsareva@ispe.kiev.ua*

*It has been found that catalytic reactions used for determination of microquantities of cobalt ions and metals of platinum group can occur on the surface of hard carriers. For carrying out of catalytic reactions on surface hard carriers were chosen and ways of its preparing were developed. It was proposed some materials that may serve as carrier for catalytic reactions and means of their modification. It was shown that interaction between components of catalytic reactions and carrier surface depends on nature of hard carrier, notably: absence of interaction (hydrophobic polymers), irreversible sorption (gels of metal oxides), active interaction with surface functional groups (different kinds of paper). Dependences between speed of catalytic reactions taken place on surface of hard carriers and catalyst concentrations in solutions have been found. It may serve as a basis for working of sorption-catalytic test-methods for revealing and semiquantitative determination of microquantities of cobalt ions and metals of platinum group.*