



Влияние материалов различных электродов на характер протекания химической автоколебательной реакции Бриггса–Раушера

Д. А. Усанов, А. П. Рытик, О. Ю. Кутикова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
Россия, 410012 Саратов, Астраханская, 83

E-mail: UsanovDA@info.sgu.ru, ra4csz@ya.ru, Oksana.296@mail.ru

Автор для переписки Андрей Петрович Рытик, ra4csz@ya.ru

Поступила в редакцию 22.05.2019, принята к публикации 31.07.2019, опубликована 31.10.2019

Цель настоящего исследования – определение чувствительности химических автоколебательных реакций к различного типа электродам: хлорид-серебряному электроду, угольному электроду, платиновому электроду. **Методы.** В задачи исследования входило: выявление степени влияния системы измерения на параметры автоколебательного процесса реакции Бриггса–Раушера, определение чувствительности автоколебательного режима реакции Бриггса–Раушера к микропримесям соли KCl, так как именно она входит в состав электролита хлорид-серебряного электрода, а также определение оптимальной системы измерения автоколебательного процесса реакции Бриггса–Раушера. **Результаты.** Исследованы параметры автоколебательной реакции Бриггса–Раушера при использовании различных электродов: ионоселективного электрода (йодид) и электрода сравнения (хлорид-серебряного электрода, угольного электрода, платинового электрода). Показано, что использование хлорид-серебряного электрода может вносить изменения в параметры автоколебательного процесса реакции Бриггса–Раушера, в связи с высокой чувствительностью реакции к примеси, связанной с диффузией электролита из хлорид-серебряного электрода. Перетекание электролита происходит в достаточном количестве, при котором наблюдаются изменения в характере осцилляций, а именно это сказывается на количестве колебаний, времени жизни реакции, амплитуде. Период протекания реакции при использовании пары хлорид-серебряного электрода и ионоселективного электрода (йодид) больше, чем при использовании других электродов. наибольшее число осцилляций соответствует результатам с использованием угольного электрода и платинового электрода, а наименьшее – с использованием хлорид-серебряного электрода. Угольный и платиновый электроды в силу своей химической инертности не вносят никаких изменений в химический состав исследуемого раствора. **Заключение.** Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что угольный и платиновый электроды в силу своей химической инертности не вносят никаких изменений в химический состав исследуемого раствора, в то время как хлорид-серебряный электрод привносит изменения в среду используемой реакции путем добавления микроколичеств примеси KCl. Предположительно, раствор электролита, который присутствует в электроде, постепенно стекает в среду реакции через асбестовое волокно и солевой мостик. Перетекание электролита происходит в достаточном количестве, при котором наблюдаются изменения в характере осцилляций, а именно это сказывается на количестве колебаний, времени жизни реакции, амплитуде. Таким образом, можно заключить, что хлорид-серебряный электрод не подходит для использования в качестве опорного электрода для измерения параметров автоколебательного режима.

Ключевые слова: Автоколебательные реакции, микроконцентрации, электрод, электрохимический потенциал.

Образец цитирования: Усанов Д.А., Рытик А.П., Кутикова О.Ю. Влияние материалов различных электродов на характер протекания химической автоколебательной реакции Бриггса–Раушера // Известия вузов. ПНД. 2019. Т. 27, № 5. С. 87–94. <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2019-27-5-87-94>

The effect of various electrodes on the character of the course of chemical oscillating reactions Briggs–Rauscher

D. A. Usanov, *A. P. Rytik*, *O. Yu. Kutikova*

Saratov State University

83 Astrakhanskaya str., Saratov 410012, Russia

E-mail: UsanovDA@info.sgu.ru, ra4csz@ya.ru, Oksana.296@mail.ru

Correspondence should be addressed to Andrey P. Rytik, ra4csz@ya.ru

Received 22.05.2019, accepted for publication 31.07.2019, published 31.10.2019

Purpose of the present study is to determine the sensitivity of chemical self-oscillating reactions to various types of electrodes: silver chloride electrode, carbon electrode, platinum electrode. **Methods.** The objectives of the study were to identify the degree of influence of the measurement system on the parameters of the Briggs–Rauscher self-oscillating reaction process, to determine the sensitivity of the self-oscillating regime of BR to micro-impurities of the salt of KSL, since it is part of the electrolyte of the silver chloride electrode, as well as to determine the optimal system for measuring the self-oscillating process of BR. **Results.** Parameters of the Briggs–Rauscher self-oscillating reaction using different electrodes: ion-selective electrode (iodide) and reference electrode (silver chloride electrode, carbon electrode, platinum electrode) were investigated. It is shown that the use of a silver chloride electrode can make changes in the parameters of the self-oscillating process of the Briggs–Rauscher reaction, due to the high sensitivity of the reaction to the impurity associated with the diffusion of the electrolyte from the silver chloride electrode. Electrolyte overflow occurs in sufficient quantities, in which there are changes in the nature of oscillations, namely, this affects the number of oscillations, reaction life time, amplitude. The reaction period when using a pair of silver chloride electrode and ion-selective electrode (iodide) is longer than when using other electrodes. the largest number of oscillations corresponds to the results using a carbon electrode and a platinum electrode, and the smallest using silver chloride electrode. Carbon and platinum electrodes due to their chemical inertness do not make any changes in the chemical composition of the test solution. **Conclusion.** Based on the results obtained, it can be concluded that the carbon and platinum electrodes, due to their chemical inertness, do not make any changes in the chemical composition of the studied solution, while the silver chloride electrode introduces changes in the medium of the reaction used by adding micro-quantities of KCl impurities. Presumably, the electrolyte solution, which is present in the electrode, gradually flows into the reaction medium through the asbestos fiber and the salt bridge. Electrolyte overflow occurs in sufficient quantities, in which there are changes in the nature of oscillations, namely, this affects the number of oscillations, reaction life time, amplitude. Thus, it can be concluded that the silver chloride electrode is not suitable for use as a reference electrode for measuring the parameters of the self-oscillating mode.

Ключевые слова: self-oscillating reactions, microconcentration, electrode, electrochemical potential.

Reference: Usanov D.A., Rytik A.P., Kutikova O.Yu. The effect of various electrodes on the character of the course of chemical oscillating reactions Briggs–Rauscher. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2019, vol. 27, no. 5, pp. 87–94. <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2019-27-5-87-94>

Введение

Автоколебательные химические реакции в жидкой фазе стали относительно широко известны начиная с 1938 г. с выходом в свет книги Ф. М. Шемякина и П.Ф. Михалёва «Физико-химические периодические процессы» [1]. В настоящее время возникло направление по использованию химических автоколебательных реакций для анализа возможных воздействий различных микропримесей на автоколебательную среду [2]. В работе [3] определяли количество катионов общей антиоксидантной способности жидкости в различных типах хорватских красных и белых вин, путем ингибирования автоколебательного режима реакции Бриггса–Раушера (БР) при использовании платиновых электродов. Различные объемы образца, добавленные к реакции БР, изменяли амплитуду и количество осцилляций. Экспериментально была доказана линейная зависимость между общим содержанием фенольных групп и временем торможения реакции БР. В источнике [4], подробно и информативно описаны зависимости параметров большинства из-

вестных автоколебательных реакций от исходных концентраций реагентов. Отличительной особенностью автоколебательных режимов, отмеченной ещё в конце XIX века Пуанкаре, является их высокая чувствительность к малейшим внешним изменениям физических условий [5]. Проведение исследований в этой области может открыть перспективу создания принципиально новых методик анализа микроколичеств веществ. В работе [5] приведены результаты исследований влияния микропримесей NaCl, KCl, спирта и ацетона на характер осцилляций химической автоколебательной реакции Бриггса–Раушера. Различная концентрация примеси приводила к изменению времени осцилляций, их числа и общего времени автоколебательного режима, амплитуды и формы релаксационных колебаний электрохимического потенциала. Приведены результаты, свидетельствующие о возможности управления химическим процессом осцилляции и его остановки в определенной фазе путем добавления примесей в реакции. Количественной основой для определения примесей и слабых внешних воздействий может быть зависимость амплитуды, частоты (периода) колебаний от концентрации реагентов или катализатора, а также динамика изменения периода автоколебательного процесса, значение среднего электрохимического потенциала раствора, количество осцилляций и даже параметр цветности раствора. Причем цветность раствора для автоколебательных реакций, у которых она изменяется во времени, измерять предпочтительнее, поскольку при этом нет влияния на характер осцилляций системы измерений, например, влияния электродов. На данный момент для различного рода измерений довольно часто используется хлорид-серебряный электрод. В частности, в работе [6] приведены результаты по исследованию химических колебательных процессов, реализующихся при окислении аскорбиновой кислоты в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) в гомогенной среде. Регистрацию концентрационных колебаний в системе проводили путем измерения потенциала с помощью хлорид-серебряного электрода. Стоит отметить, что конструкционно предусмотрено, что электролит вытекает из хлорид-серебряного электрода в раствор реакции образца во время измерения потенциала и, следовательно, необходимо предусмотреть: возможна ли реакция между электролитом хлорид-серебряного электрода и раствором автоколебательной реакции. В работе [7] также используют хлорид-серебряный электрод для исследования потенциалов различных разбавленных растворов. Как и в предыдущих работах, фиксировались различные изменения в характере осцилляций. Представляет интерес исследование чувствительности химических автоколебательных реакций к различного типа электродам: хлорид-серебряному электроду, угольному электроду, платиновому электроду. В задачи исследования входило: выявление степени влияния системы измерения на параметры автоколебательного процесса реакции Бриггса–Раушера, определение чувствительности автоколебательного режима реакции БР к микропримесям соли KCl, так как именно она входит в состав электролита хлорид-серебряного электрода, а также определение оптимальной системы измерения автоколебательного процесса реакции БР. В настоящей работе в качестве автоколебательной системы была выбрана реакция Бриггса–Раушера, поскольку эта реакция относительно хорошо изучена, в процессе протекания реакции изменяется цвет раствора, и реакция БР хорошо протекает при комнатной температуре [8].

1. Методика

В ходе исследований провели несколько серий экспериментов с разными наборами электродов: ионоселективным электродом (йодид) и электродами сравнения (хлорид-серебряный электрод, угольный электрод, платиновый электрод), при этом также проводили оценку цветности раствора. Ионоселективный электрод «Элит-281», являлся первичным преобразователем активности йодид-ионов в электродвижущую силу, в том числе в водных растворах. Для сопоставления результатов в химический стакан с реакцией помещали два электрода (ионоселективный

электрод и один из электродов сравнения) и располагали их параллельно друг другу на одинаковой высоте от дна стакана, при одинаковом объеме раствора реакции и одинаковой температуре раствора [9]. Дополнительно обеспечивалась постоянная скорость перемешивания на магнитной мешалке. Методически начало записи параметров автоколебательного процесса осуществляли до возникновения автоколебательного режима. Для регистрации электрохимического потенциала электроды подсоединяли к химическому анализатору жидкости (серии Эксперт-001, изготовитель научно-производственная фирма «Эконикс-Эксперт») и подключали к компьютеру. После установки электродов в химический стакан добавляли по 5.00 мл каждого из трех растворов реакции БР. После добавления всех реактивов и запуска реакции, при помощи программы Ехр2рг анализировали параметры колебаний реакции БР. Запись данных эксперимента проводили в режиме реального времени и останавливали после прекращения колебаний в реакции. Для выявления влияния материалов электродов на ход реакции измерения проводились не менее трех раз с каждой парой электродов. Все измерения проводились при комнатной температуре. Реакция готовилась по методике, описанной в [4].

1.1. Угольный электрод. В первой серии экспериментов использовали ионоселективный электрод (йодид) и угольный электрод. Угольный электрод представлял собой пластинку из угля размером 10x20x40 мм, размер погруженной в раствор части составлял 10x20x20 мм.

1.2. Хлорид-серебряный электрод. Во второй серии экспериментов вместо угольного электрода использовали хлорид-серебряный электрод. Используемый стандартный хлорид-серебряный электрод (рис. 1) содержит корпус (сосуд), в корпусе расположен электролит (насыщенный раствор хлористого калия 3.5 мл/дм^3) и помещенный в электролит чувствительный элемент, серебряный стержень. Электрический контакт между исследуемой средой и электролитом, заполняющим внутреннюю полость электрода, осуществлялся через электролит, который под действием силы тяжести медленно стекал в контролируемый раствор через трубку и накопник, снабженный прокладкой из пористого материала.

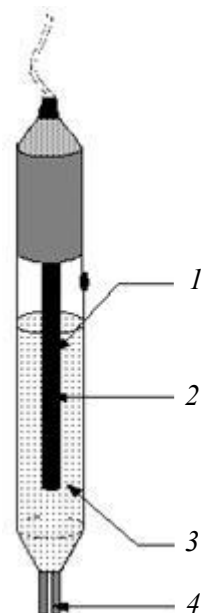


Рис. 1. Хлорид-серебряный электрод: 1 – серебряная проволока, 2 – внутренний насыщенный раствор KCl, 3 – внешний насыщенный раствор KCl, 4 – асбестовое волокно

Fig. 1. Silver chloride electrode: 1 – silver wire, 2 – internal saturated KCl solution, 3 – external saturated KCl solution, 4 – asbestos fiber

1.3. Платиновый электрод. В третьей серии экспериментов использовали платиновый электрод и ионоселективным электродом (йодид). В ходе всех серий экспериментов первоначально были получены графики зависимости потенциала йода от времени протекания реакции. Далее для анализа полученных результатов из этих графиков построили зависимость длительности периода колебаний от их номера.

Из рис. 2 видно, что период протекания реакции при использовании пары хлорид-серебряного электрода и ионоселективного электрода (йодид) больше, чем при использовании других электродов. Также стоит обратить внимание, что наибольшее число осцилляций соответствует результатам с использованием угольного электрода и платинового электрода, а наименьшее – с использованием хлорид-серебряного электрода. Для дальнейшего анализа результатов была построена зависимость разности потенциалов минимума и максимума от номера осцилляции при использовании тех же пар электродов (рис. 3): угольный – йодид, платиновый – йодид, хлорид-серебряный – йодид.

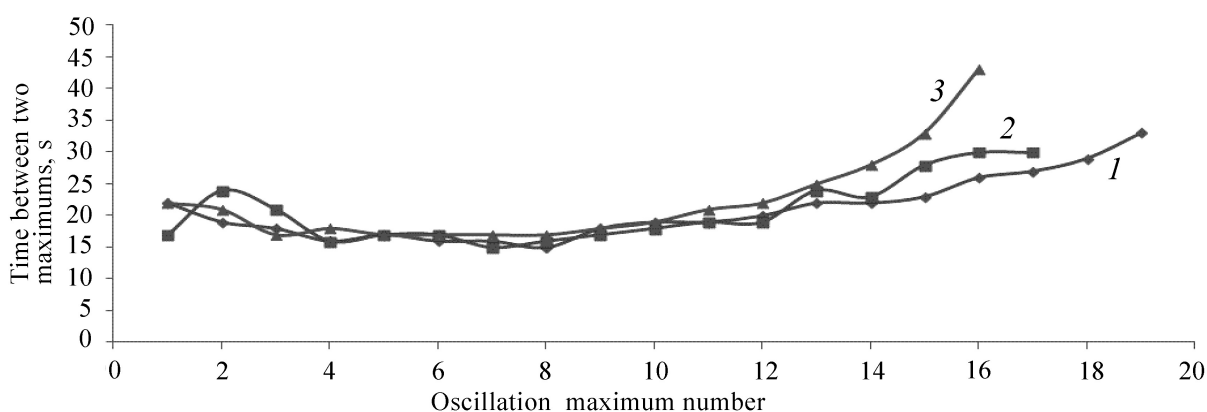


Рис. 2. Зависимость длительности периода колебаний от их номера при использовании ионоселективного электрода (йодид) в парах с угольным (1), платиновым (2) и хлорид-серебряным (3) электродом

Fig. 2. Dependence of the duration of the period of oscillations on their number when using an ion-selective electrode (iodide) in pairs with a carbon (1), platinum (2) and silver chloride (3) electrode

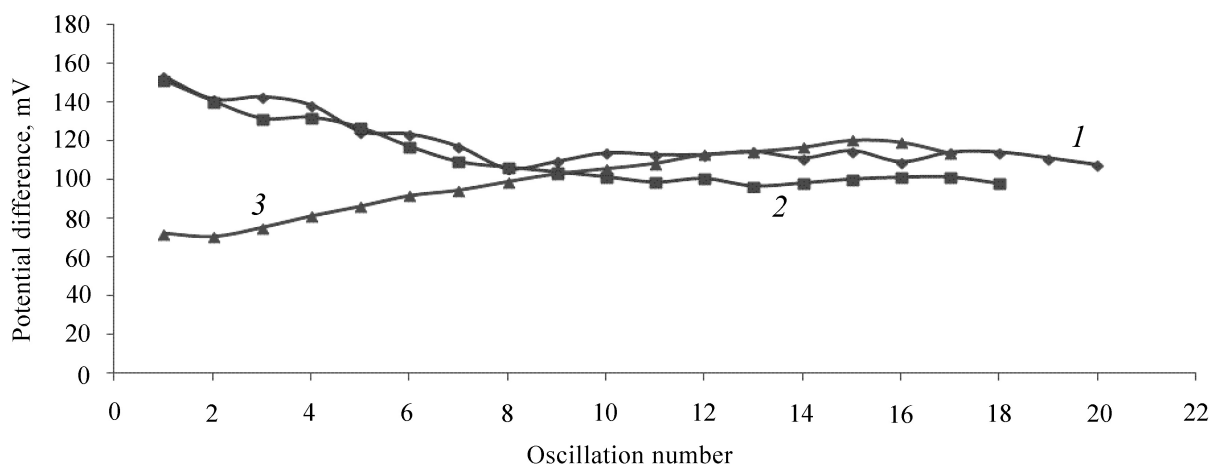


Рис. 3. Зависимость разности потенциалов минимума и максимума от их номера при использовании ионоселективного электрода (йодид) в парах с угольным (1), платиновым (2) и хлорид-серебряным (3) электродом

Fig. 3. Dependence of the potential difference of the minimum and maximum on their numbers when using an ion-selective electrode (iodide) in pairs with a carbon (1), platinum (2) and silver chloride (3) electrode

Из рис. 3 видно, что потенциалы йода при использовании угольного и платинового электрода практически совпадают. Однако раствор с применением хлорид-серебряного электрода ведет себя иначе. Для раствора с использованием хлорид-серебряного электрода видно увеличение потенциала на всем пути протекания реакции. В связи с этим можно сделать вывод, что электролит, а именно насыщенный раствор KCl, вытекающий из хлорид-серебряного электрода, привносит изменения в автоколебательный режим реакции и скорее всего не годится для таких измерений. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по обнаружению эффекта сверхчувствительности колебаний при добавлении в качестве примеси в среду раствора реакции соли NaCl. Параметры автоколебательного режима, в частности, период колебаний реакции изменялся уже при концентрации NaCl 0.006% от общего объема смеси [5].

2. Результаты

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что угольный и платиновый электроды в силу своей химической инертности не вносят никаких изменений в химический состав исследуемого раствора, в то время как хлорид-серебряный электрод привносит изменения в среду используемой реакции путем добавления микроколичеств примеси KCl. Предположительно, раствор электролита, который присутствует в электроде, постепенно стекает в среду реакции через асбестовое волокно и солевой мостик. Перетекание электролита происходит в достаточном количестве, при котором наблюдаются изменения в характере осцилляций, а именно это сказывается на количестве колебаний, времени жизни реакции, амплитуде. Таким образом, можно заключить, что хлорид-серебряный электрод не подходит для использования в качестве опорного электрода для измерения параметров автоколебательного режима.

Библиографический список

1. *Шемякин Ф.М.* Физико-химические периодические процессы [Текст] / Ф.М. Шемякин, П.Ф. Михалев. Предисл.: акад. Н.С. Курнаков, проф. В.И. Николаев. Акад. наук СССР. Ин-т общ. и неорганич. химии. Коллоидо-электрохим. ин-т. Москва; Ленинград: Изд-во Акад. наук СССР, 1938 (М.: Образцовая тип.). 183 с. : ил.; 25 см.
2. *Prenesti E.* Antioxidant power quantification of decoction and cold infusions of Hibiscus sabdariffa flowers // Food Chem. 2007. Vol. 100. P. 433.
3. *Gajdoš K.J., Djaković S., Kruhak I., Kovačević G.K., Komes D. and Kurtanjek Ž.* Application of Briggs–Rauscher reaction for measurement of antioxidant capacity of croatian wines // Acta Alimentaria. 2005. 34 (4). P. 483.
4. *Жаботинский А.М., Огмер Х., Филд Р.* Колебания и бегущие волны в химических системах / Пер. с англ. под. ред. Р. Филда, М. Бургер. М.: Мир, 1988. 720 с.
5. *Усанов Д.А., Рытик А.П., Кутикова О.Ю., Иванова А.А.* Влияние микропримесей на характер осцилляций реакции Бриггса–Раушера // Известия вузов. ПНД. 2017. Т. 25, вып. 2. С. 63–73. DOI:10.18500/0869-6632-2017-25-2-63-73
6. *Магомедбеков У.Г.* Автоколебания в системе аскорбиновая кислота – дегидроаскорбиновая кислота в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) // Вестн. моск. ун-та. химия. 2001. Т. 42, № 2. С. 75–88.
7. *Bates R.G. and Bower V.E.* Standard potential of the silver–silver-chloride electrode from 0° to 95°C and the thermodynamic properties of dilute acid solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, November 1954, vol. 53, no. 3.5, pp. 283–291.

8. Briggs T.S., Rauscher W.C.. An oscillating iodine clock // J. Chem. Educ. 1973. Vol. 50, № 7. P. 496.
9. Кантере В.М., Казаков А.В., Кулаков М.В. Потенциометрические и титриметрические приборы. Машиностроение, 1969. 308 с.

References

1. Shemyakin F.M. Physico-chemical periodic processes [Text]. Eds F.M. Shemyakin, P.F. Mikhalev. Preface.: Acad. N.S. Kurnakov, prof. V.I. Nikolaev. Akad. of Sciences of the USSR. In-t Ls. and inorganic. chemistries. Colloid Electrochem. inst. Moscow; Leningrad: Izd-vo Akad. of Sciences of the USSR, 1938 (M : model type.). 183 p.: Il.; 25 cm. (in Russian).
2. Prenesti E. Antioxidant power quantification of decoction and cold infusions of Hibiscus sabdariffa flowers. *Food Chem.*, 2007, vol. 100, p. 433.
3. Gajdoš K.J., Djaković S., Kruhak I., Kovačević G.K., Komes D. and Kurtanjek Ž. Application of Briggs–Rauscher reaction for measurement of antioxidant capacity of croatian wines. *Acta Alimentaria*, 2005, 34 (4), p. 483.
4. Zhabotinsky A.M., Ulmer H., Field R. Vibrations and Traveling Waves in Chemical Systems. Eds R. Field, M. Burger. M.: World, 1988. 720 p.
5. Usanov D.A., Rytik A.P., Kutikova O.Yu., Ivanova A.A. The influence of trace impurities on the nature of the oscillations of reaction of the Briggs–Rauscher. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2017, vol. 25, no. 2, pp. 63–73 (in Russian). DOI:10.18500/0869-6632-2017-25-2-63-73
6. Magomedbekov U.G. Self-oscillation in the ascorbic acid – dehydroascorbic acid system in the presence of oxygenated iron(II) complexes. *Vestn. Mosk. UN-TA. Chemistry*, 2001, vol. 42, no. 2. pp. 75–88.
7. Bates R. G. and Bower V. E. Standard potential of the silver–silver-chloride electrode from 0° to 95°C and the thermodynamic properties of dilute acid solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, November 1954, vol. 53, no. 5, pp. 283–291.
8. Briggs T.S., Rauscher W.C. An oscillating iodine clock. *J. Chem. Educ.*, 1973, vol. 50, no. 7, p. 496.
9. Kantere V.M., Kazakov A.V., Kulakov M.V. Titrimetric and Potentiometric Devices. M.: Mechanical Engineering, 1969, 308 p. (in Russian).



Усанов Дмитрий Александрович (1943–2019) родился в Менделеевске (Татарстан). Окончил физический факультет Саратовского госуниверситета (1965). Защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности «физика полупроводников и диэлектриков» (1972, СГУ) и диссертацию на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности «радиофизика, включая квантовую радиофизику» (1989, СГУ). Заведовал кафедрой физики твёрдого тела (с 1985, СГУ), занимал должность проректора СГУ по научной работе (1989–2013). Заслуженный деятель науки Российской Федерации (1998). Обладатель Государственной научной стипендии РАН для учёных (2000). Автор монографий и более 200 статей в центральной и зарубежной печати и 174 авторских свидетельств и патентов.

Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83
 Саратовский государственный университет
 E-mail: UsanovDA@info.sgu.ru



Рытик Андрей Петрович – родился в Саратове(1980). Защитил диссертацию на соискание степени кандидата физико-математических наук (2006, СГУ). В 2010 году присвоено ученое звание Доцент кафедры медицинской физики (с 2010). Область научных интересов: биомедицинская физика, физика взаимодействия терагерцового излучения с физическими средами. Опубликовал более 100 статей в отечественных и зарубежных журналах.

Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83
Саратовский государственный университет
E-mail: ra4csz@yandex.ru



Кутикова Оксана Юрьевна родилась в Саратове (1996). В 2013 году поступила в Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» на факультет нано- и биомедицинских технологий, направление «физика», кафедра медицинской физики. Отличник учебы. Принимает участие с докладами в ежегодной студенческой конференции, на которой в 2016 году заняла первое место. Научные интересы: автоколебания в биофизике.

Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83
Саратовский государственный университет
E-mail: Oksana.296@mail.ru