

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра медицинской физики

**Влияние микропримесей этанола и соли на характер осцилляций
реакции Бриггса-Раушера**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 451 группы
направления 03.03.02 «Физика»,
профиль подготовки «Медицинская физика»
факультета нано- и биомедицинских технологий
Кутиковой Оксаны Юрьевны

Научный руководитель

Доцент кафедры медицинской физики, к.ф.-м.н
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

А.П. Рытик
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

Профессор, д.ф.-м.н
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

А.В. Скрипаль
инициалы, фамилия

Саратов 2017 год

Введение. Колебательные процессы играют существенную роль в жизнедеятельности различных организмов, определяя основной механизм многих явлений биологической подвижности (летательные мышцы насекомых, биение сердца и т.д.) и взаимодействие видов в биоценозах [1].

Вызывают интерес работы, посвященные практическому применению специфичной высокой чувствительности автоколебательных реакций к воздействию на них внешних факторов. Например, есть публикации, где рассмотрено влияние фосфолипидного слоя в растворе при образовании новых ведущих центров, ответственных за автоколебания. Наличие подобного слоя позволяет изменять количество взаимодействующих центров реакции, что в свою очередь приводит к изменению времени периода протекания реакции [2].

Известны работы, посвященные исследованию влияния микропримесей на характер осциллирующей химической автоколебательной реакции. Эффект зачастую состоит в изменении времени остановки колебательного режима в зависимости от исходной концентрации примеси в реакции. Имеются работы, показывающие, что повышение малой дозы NaCl в крови, протекающей через сердце лягушки, вызывает существенные замедления работы сердца, вплоть до его полной остановки. После прибавления больших количеств NaCl отмечается небольшое снижение частоты сердцебиений на изолированном сердце млекопитающих. То есть, увеличение дозы выше некоторого значения вызывает ослабление действия вводимого вещества. При сохранении осмотического давления пониженное содержание NaCl вызывает обычно замедление ритма сердцебиений. Эффект сверхчувствительности характеристик колебаний (гормезис) наблюдается при исследовании разнообразных химических агентов: регуляторов роста растений, противоопухолевых препаратов, нейропептидов и гормонов, иммуномодуляторов, антиоксидантов и других как белковых, так и небелковых соединений [3]. Детальное изучение взаимодействия колебаний, распространяющихся от двух пространственно-удаленных центров, помогло

разобраться в различных видах аритмий, возникающих в сердечной мышце. В настоящее время кинетика колебательных реакций – бурно развивающаяся отрасль знаний, возникшая на стыке химии, биологии, медицины, физики, математики. Во многих случаях сравнительно простые динамические химические системы со строго контролируруемыми концентрационными изменениями исходных и промежуточных химических веществ могут оказаться весьма подходящими функциональными моделями при изучении хаотических процессов в других областях знаний (науке о Земле и других планетах, физике твердого тела, ядерной физике и физике элементарных частиц, инженерной механике и т.д.) [2].

Представляет интерес исследовать чувствительность химических автоколебательных реакций к микропримесям, способным образовывать химические связи с основными компонентами реакции. Получив результаты влияния микропримесей, гомеопатических доз, на химический осциллятор можно моделировать и в какой-то степени прогнозировать данное воздействие на биологические системы.

Цель работы: исследование влияние микроконцентраций примесей, в частности этанола и NaCl, на характер автоколебательного режима реакции Бриггса-Раушера.

Задачи исследования:

1. Критический анализ литературы;
2. Воспроизведение рецептуры реакции;
3. Подготовка установки для проведения экспериментальной работы;
4. Постановка эксперимента влияние микропримесей NaCl;
5. Постановка эксперимента влияние микропримесей этанола;
6. Математическое моделирование процессов осцилляций

Апробация работы:

По материалам, входящим в дипломную работу вышла статья в журнале нелинейная прикладная динамика, №2, 2017 г. С.63-69. Также имеются

тезисы докладов в сборнике «Научные исследования студентов Саратовского государственного университета: материалы итоговой студенческой научной конференции. И тезисы докладов по итогам научного молодежного форума «Ломоносов-2017».

Основное содержание работы. Реакция Бриггса-Раушера является одной из наиболее часто используемых автоколебательных реакций, которую можно применить для измерения антиоксидантной активности водорастворимых веществ. Это связано с тем, что реакция БР хорошо работает при комнатной температуре и после небольшого периода индукции, колебания происходят достаточно длительное время, в отличие от других автоколебательных реакций.

В работах [4, 5] проводили ряд экспериментов по измерению антиоксидантной активности в хорватских винах и в чае гибискуса. Методы, применяемые в этих работах основаны на ингибирующем эффекте антиоксидантов на колебательные процессы в реакции БР. Наличие антиоксидантов ингибирует колебания перекиси водорода, кислоты и йодатомалоновой кислоты, катализируемой $Mn(II)$. В работах показано, что некоторые антиоксиданты являются более активными и стабильными при сильных кислотных условиях чем в щелочных растворах, что делает метод с реакцией БР очень важным для оценки эффектов в естественных условиях. Экспериментально были получены линейная зависимость, между общим содержанием антиоксидантов и временем торможения БР. Результаты экспериментов показали, что добавление вина и чая, содержащих свободные радикалы вызывают немедленный эффект гашения колебаний. Колебания останавливаются и запускаются вновь, после определенного промежутка времени, так как реакция производит реагенты, которые гасят антиоксидант

Для осуществления нашего эксперимента подготавливались реактивы для реакции Бриггса-Раушера: перекись водорода (33%), иодат калия, концентрированная серная кислота (94%), крахмал, сульфат марганца (II), малоновая кислота, дистиллированная вода.

Первоначально производили взвешивание реактивов на лабораторных весах с высокой точностью измерения. Далее заранее приготавливались все требующиеся приспособления, а именно: стаканы лабораторные, на стенках которых нанесены деления белого цвета, указывающие ориентировочную вместимость (100 мл), стаканы жаростойкие, с низким коэффициентом термического расширения, благодаря которому стекло может выдерживать резкие перепады температуры, стеклянная палочка для перемешивания, термометр, плитка для подогрева, автоматический дозатор.

Растворы для реакции БР приготавливали по следующему рецепту:

Раствор 1: 360 мл пероксида водорода с массовой долей 33% разбавляли до 1 л дистиллированной водой.

Раствор 2: подогрев 100 мл дистиллированной воды в химическом стакане до температуры 50°C, растворяли в нем 43 г иодата калия, охладили и после охлаждения добавляли по каплям 4,4 мл концентрированной серной кислоты и разбавляли весь получившийся раствор до 1 л дистиллированной водой.

Раствор 3: Крахмал (0.3 г) взбалтывали в стакане с небольшим объемом (10 мл) дистиллированной воды и вливали 100 мл кипящей дистиллированной воды. Отдельно в 700 мл дистиллированной воды растворяли сульфат марганца (II) (3 г) и малоновую кислоту (15.6 г). Оба раствора смешивали и разбавляли до 1 л дистиллированной водой. Приготовление всех растворов выполнялось в вытяжном шкафу.

После приготовления растворов выполняли серию экспериментов, разделенных на два этапа. В первой серии эксперимента использовали в качестве примеси этанол, во- второй – соль. В начальный момент при составлении реакции БР химический стаканчик объемом 100 мл, с помощью автоматического дозатора (пипетки) добавляли примеси, в первом случае воду, во втором случае спирт. После добавления всех реактивов и проводили регистрацию данных. Химический стакан устанавливали на магнитной

мешалке (скоростью 300 об/мин). Все действия походили при комнатной температуре.

Установка, применяемая для определения микроколичеств примесей. В ходе исследований в химический стакан, объемом 100 мл, помещали два электрода, расположенных параллельно друг другу на одном уровне: индикаторный йод-ионоселективный электрод (Элит-281) и опорный электрод сравнения (рисунок 1).

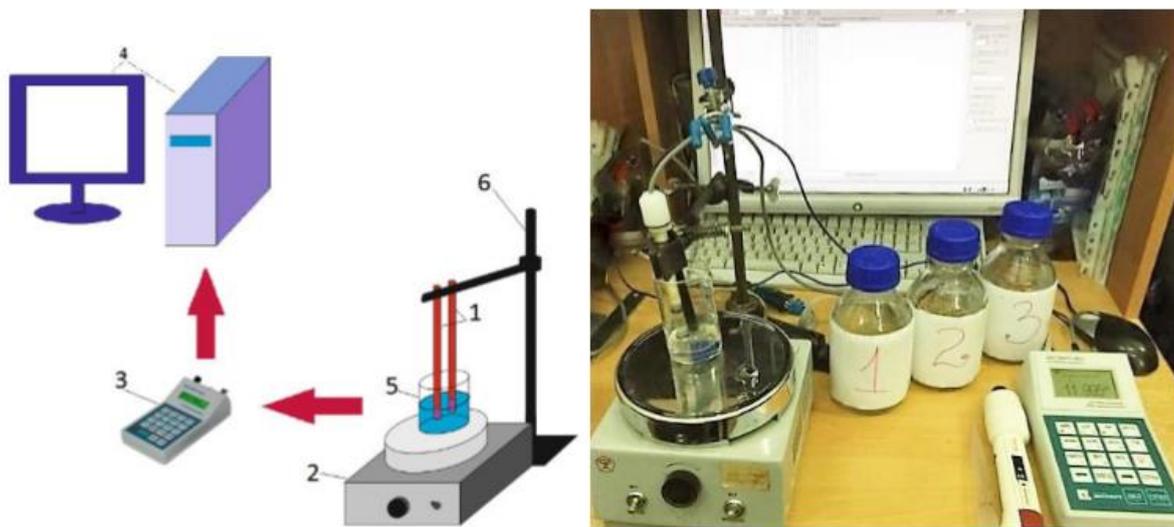


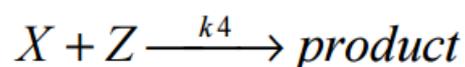
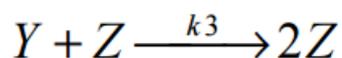
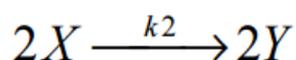
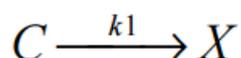
Рисунок 1. Схема эксперимента: 1-Электроды (йод-ионоселективный и опорный электрод); 2-магнитная мешалка; 3-анализатор жидкости; 4-ПК; 5-химический стакан 6- штатив

Электроды подвешивали на штатив. Для регистрации потенциала датчики подсоединяли к химическому анализатору жидкости (серии Эксперт-001, изготовитель научно-производственная фирма “Эконикс-Эксперт”). Стакан устанавливали на магнитной мешалке, после чего добавляли по 2.00 мл каждого из трех растворов реакции Бриггса-Раушера. В начальный момент при составлении раствора реакции БР в качестве микропримеси, в первой серии экспериментов, добавляли, в первой серии спирт, во-второй серии-соль. После добавления всех реактивов и запуска реакции, при помощи программы Exr2pr, анализировали колебания концентрации свободного йода в реакции БР. Запись данных эксперимента проводили в режиме реального времени, и останавливали после прекращения колебаний в

реакции. Для выявления влияния минимальной предельной концентрации спирта и соли аналогичные действия провели в последующих экспериментах, изменив только количество примеси. Все измерения проводились при комнатной температуре.

2.2 Математическая модель

Анализ эффективности разработанного подхода проводился при помощи математического моделирования в системе автоматизированного проектирования Mathcad14 (описание программы приведено в приложении). В ходе исследования для подтверждения результатов эксперимента использовали математическую модель Буассонада. В 1981 году Де Кеппером и Буассонадом (Boissonade) была предложена модель, позволяющая описывать поведение автоколебательной реакции Бриггса-Раушера. Модель состояла из нескольких уравнений:



На основании кинетических уравнений Буассонадом была получена следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 C - 2k_2 X^2 - (k_4 Z + k_E) X$$

$$\frac{dY}{dt} = 2k_2 X^2 - (k_3 Z + k_E) Y$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_0 Y + k_3 YZ - (k_4 X + k_E) Z$$

В ходе реализации математической модели был проделан ряд операций. Основные выполняемые действия для сравнения

экспериментальных и теоретических данных показаны на блок-схеме (рисунок 2).



Рисунок 2. Блок-схема математической реализации

Математическая модель дала сведения об установленном эффекте порога реакции. Наблюдается очевидное совпадение с полученными экспериментальным путем данными. Математическая модель позволяет учесть влияние факторов окружающей среды на результат измерения. В ходе математического моделирования показано, что нарушение колебаний и даже остановка осцилляций наблюдается даже при добавлении малых объемов примесей.

В первой серии экспериментов в раствор реакции Бриггса-Раушера в качестве примеси добавляли этанол (89%). Одной из возможных новых стадий в реакции БР может являться взаимодействие компонентов реакции с примесью, например, их пересольватация. Кроме того, добавление этанола, может приводить к изменению свойств растворителя (например, его структуры) в реакции. Входящая в состав раствора реакции БР малоновая кислота может вступать в реакцию со спиртом (формула 1), что может

приводить к изменению концентрации исходных компонент реакции и в свою очередь изменять характер осцилляций:



Была измерена зависимость потенциала йод-селективного электрода от времени протекания реакции, при различных количествах добавленного этанола (рисунок 3).

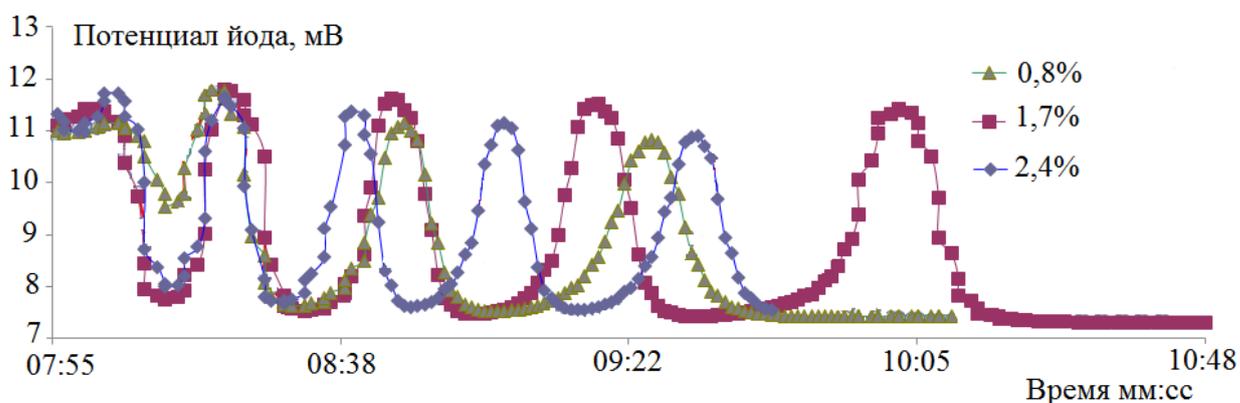


Рисунок 3. Динамика изменения потенциала йод-селективного электрода во времени, в ходе реакции БР, при различной концентрации примеси этанола

Из рисунка 3 видно, что амплитуда потенциала йода практически не зависит от концентрации этанола в среде реакции. Следует отметить различное количество осцилляций на протяжении всего времени автоколебательного режима реакции: так наименьшее число их в растворе при минимальной концентрации примеси (50 мкл спирта) было равно 4, в остальных случаях – 5 и более. На рисунке 4 показана зависимость длительности периода колебаний от их номера.

Видно, что, начиная уже с первого колебания происходит существенное отличие по периоду протекания колебательных процессов в зависимости от концентрации этанола. С увеличением времени колебания в растворе образца с добавлением 50 мкл этанола происходят с запаздыванием относительно других образцов.

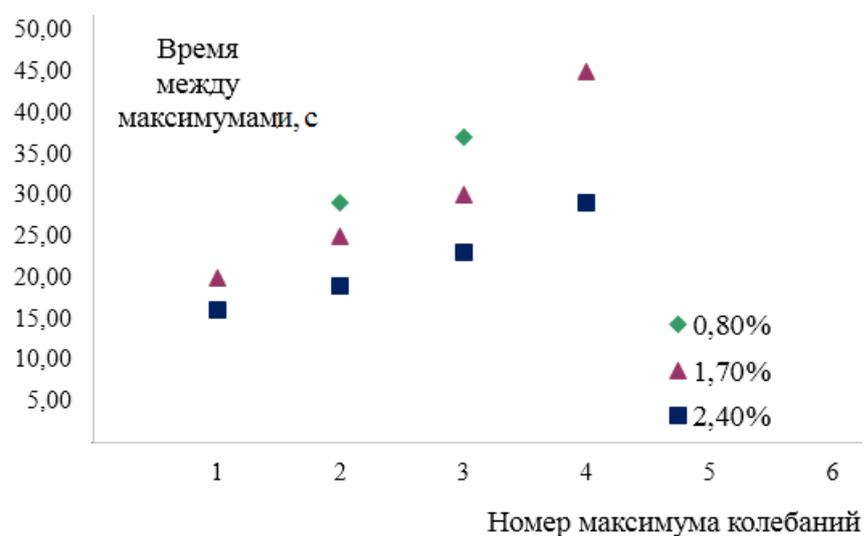


Рисунок 4. Влияние концентрации этанола и числа осцилляций на период между максимумами колебаний

Для оценки поведения колебаний во всех состояниях системы при добавлении примесей, в математическом пакете Mathcad14 было произведено построение фазовых портретов, представленных на рисунке 5.

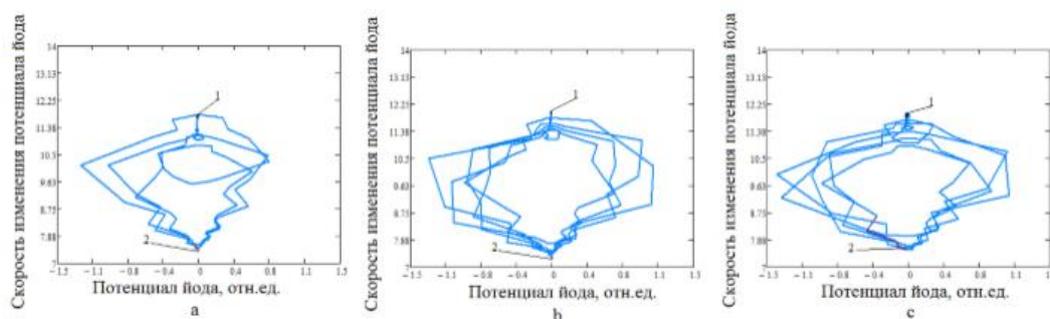


Рисунок 5. Фазовые портреты при разной концентрации микропримесей этанола: а) 50 мкл б) 100 мкл с) 150 мкл. Здесь: 1 – точка начала осцилляций, 2 – точка окончания осцилляций

Из рисунка 5 видно, что точки начала и окончания реакции, в отличие от эксперимента с добавлением ацетона, смещаются не существенно друг относительно друга по оси ординат. Так начальная точка 1 на рисунке 5(б) смещена по оси ординат относительно начальной точки на рисунке 5(а), также можно сказать, что количество осцилляций изменяется с добавлением примесей этанола. Так наименьшее их число на рисунке 5(а) – 4 осцилляции,

а на рисунках 5(b,c)- 6. Наибольшее их количество наблюдается у образца (с) рис.5.

Отметим, что добавление этанола приводит к увеличению количества осцилляций и общего времени существования автоколебательного режима. Был установлен минимальный предел количества этанола в растворе, при котором наблюдаются изменения периода — составил 0,5% от общего объема раствора.

3.2 Влияние микроконцентрации соли на ход реакции

Во второй серии эксперимента исследовали особенности автоколебательного режима реакции БР в присутствии соли (NaCl).

Был установлен минимальный предел количества соли в среде реакции БР, при котором изменяется время между осцилляциями — в рамках данного исследования он составил 0,006% от общего объема смеси.

В результате экспериментов был получен график зависимости потенциала йод-селективного электрода от времени протекания реакции, показанный на рисунке 6.

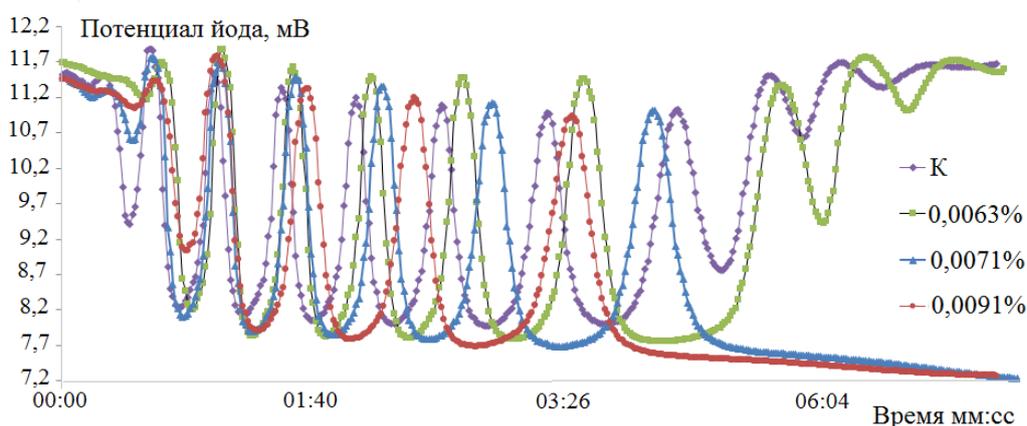


Рисунок 6. Динамика изменения потенциала йод-селективного электрода во времени, в ходе реакции БР, при различной концентрации примеси соли

Из рисунка 6 видно, что амплитуда у образца с минимальной концентрации примеси больше, чем у других растворов.

Следует отметить главное отличие в кривых, появляющееся с момента времени ~2 минуты, состоящее в том, что наблюдается разделение кривых по

скорости протекания реакции в зависимости от количества примеси соли. Также стоит обратить внимание на то, что в отличие от добавления этанола в предыдущей серии эксперимента, соль так же влияет на пороговый эффект реакции, который требует дальнейшего исследования. То есть насыщение происходит в разных стадиях реакции, в зависимости от добавленного количества микропримеси соли. На рисунке 7 показана зависимость длительности периода колебаний от его номера.

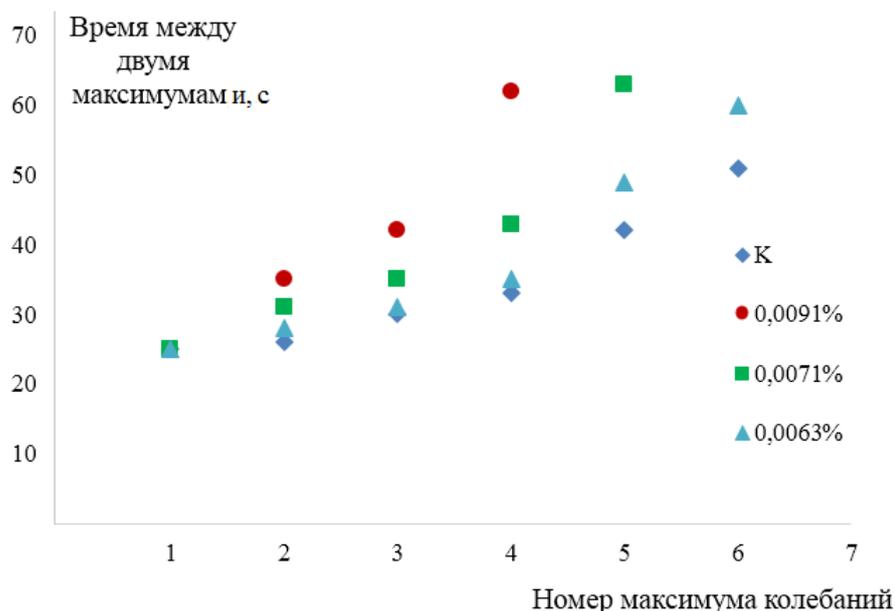


Рисунок 7. Влияние концентрации соли и числа осцилляций на период между максимумами колебаний

Видно, что в зависимости от концентрации соли (NaCl), начиная со второго колебания, происходит существенное отличие по периоду протекания колебательных процессов. В первые секунды протекания реакции, колебания потенциала происходят у всех трёх образцов практически синхронно, однако, с увеличением времени видно, что колебания в растворе образца с добавлением с 0,0091% соли происходят с запаздыванием относительно других образцов.

Аналогично предыдущему случаю, для оценки поведения колебаний во всех состояниях системы при добавлении примесей, в математическом

пакете Mathcad14 было произведено построение фазовых портретов, которые представлены на рисунке 8.

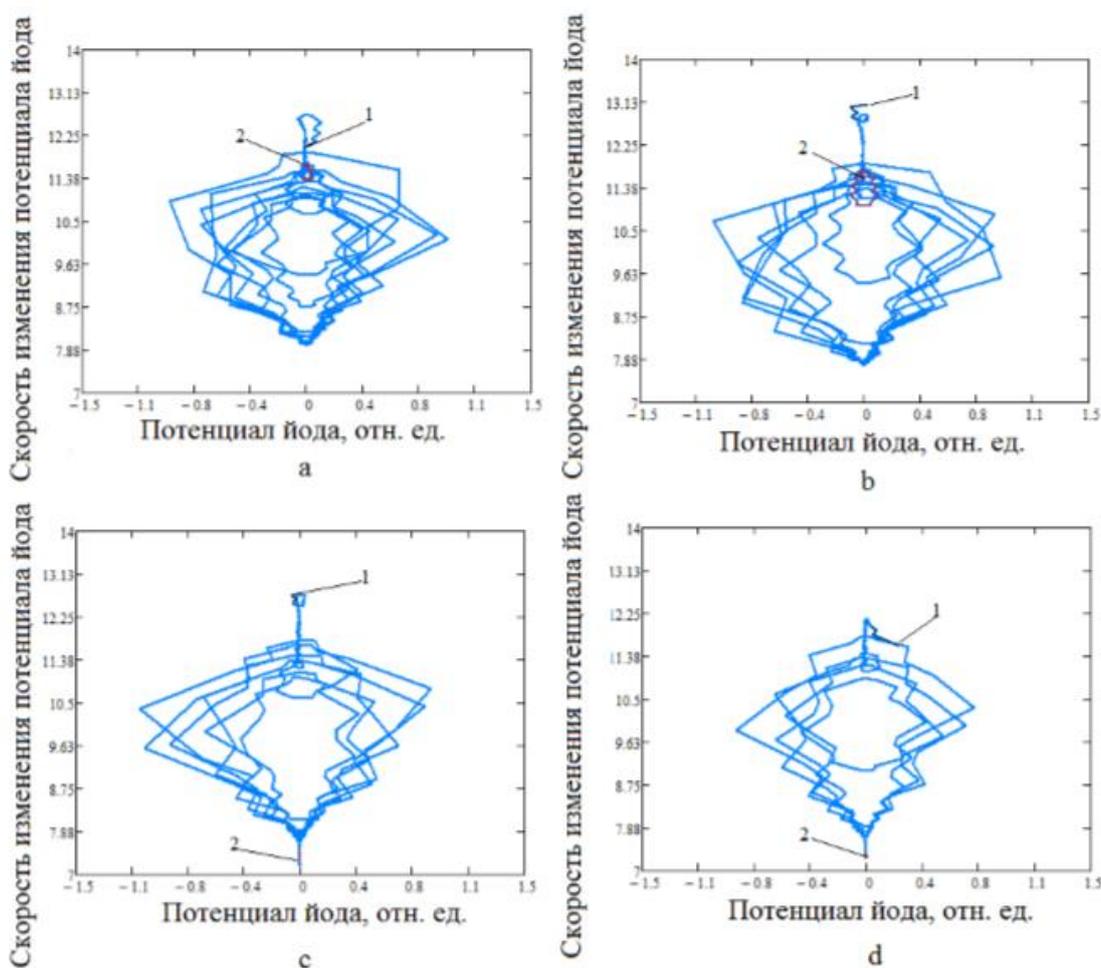


Рисунок 8. Фазовые портреты при разной концентрации микропримесей NaCl:

а) контроль – раствор без примесей, б) 0,0063%, в) 0,0071%, д) 0,0091%

Здесь: 1 – точки начала осцилляций, 2 – точки окончания осцилляций

Из рисунка 8 видно, что период колебания у образца с добавлением минимального количества примеси хлорида натрия (рис.8(б)) значительно больше, чем у других образцов (рис.8(с, д)). Важно отметить, что точка окончания реакции (точка 2 рисунок 8(б)) смещена по оси ординат относительно конечных точек в фазовых портретах, а, с, д соответственно. Такое изменение положения точки затухания осцилляций отличает образец с на фазовом портрете 8(б) микропримеси NaCl от всех ранее рассмотренных случаев. Тот факт, что точка 2 (рисунке 8(б)) располагается вблизи точки начала осцилляций и обуславливает наличие порогового эффекта. Начальная

точка 1 на фазовом портрете в) так же имеет смещение по оси ординат относительно точки 1 на рисунке 8 (d). Такое отклонение может говорить о том, что с ростом концентрации примеси наблюдается стабильное достоверное смещение начальной точки вверх по оси ординат. По рисунку так же можно судить о том, что скорость реакции увеличивается при добавлении большего количества примеси. Так максимальная скорость 0,92 отн. ед. наблюдается на рисунке 8(b), минимальная – 0,58 отн. ед. на рисунке 8(a).

Таким образом, концентрация соли оказывает прямое влияние на период колебания реакции БР.

Заключение. В ходе исследования наблюдали особенности автоколебательного режима БР в присутствии этанола и соли. В ходе первой серии экспериментов с добавлением этанола (89%) в раствор реакции Бриггса-Раушера одной из возможных новых стадий в реакции БР может являться взаимодействие компонентов реакции с примесью, например, их пересольватация. Кроме того, добавление этанола и соли может приводить к изменению свойств растворителя (например, его структуры) в реакции. Входящая в состав раствора реакции БР малоновая кислота может вступать в реакцию со спиртом, что может приводить к изменению концентрации исходных компонент реакции и в свою очередь изменять характер осцилляций.

Таким образом, реакция Бриггса-Раушера демонстрирует высокую чувствительность к присутствию примесей этанола и NaCl. Чем больше концентрация этанола в растворе, тем меньше период колебаний и общее время автоколебательной реакции.

Было установлено, что предел допустимых концентраций изменений периода осцилляции составляет 0,006% для соли и 0,8% для этанола. Ранее предельная допустимая концентрация влияния соли была недооценена. Данные микропримеси в самых небольших концентрациях способны не только к изменению периода, но и к остановке осцилляций.

Также можно говорить об управлении химическим процессом осцилляции и его остановки в определенной фазе, путем добавления примесей в реакции. Количественной основой для определения указанных веществ (и слабых внешних воздействий) может быть зависимость частоты (периода) колебаний от концентрации реагентов или катализатора. Полученные результаты могут представлять интерес при исследованиях, например, воздействия микропримесей на живые системы [6,7]. Данные, описанные в работе, для химического осциллятора подтверждаются процессами и в биологических автоколебательных процессах. Так, определенные количества микропримеси поваренной соли в крови, протекающей через сердце лягушки, замедляют его работу, вплоть до полной остановки. К тому же известно, что некоторые вещества, например, яд мускарин, может останавливать сердце в фазе систолы или диастолы [8]. Таким образом обнаруженный в работе так называемый пороговый эффект может быть полезен для определения стадии затухания процессов в биологических осцилляторах.

Проведение исследований в этой области открывает перспективу создания принципиально новых методик определения микроколичеств указанных веществ.

Список используемых источников

1. Корзухин, М.Д. Колебательные процессы в биол. и химич. системах / М.Д. Корзухин, ред. Г.М. Франк. М.: Наука, 1967. 231 с.
2. Муштакова С.П. Колебательные реакции в химии //Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского 1997 г. С.36.
3. Булатов В.В., Хохоев Т.Х., Дикий В.В. и др. Проблема малых и сверхмалых доз в токсикологии. Фундаментальные и прикладные аспекты // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, № 6. С.58-62.
4. J. Gajdoš, K. Ljusurić, S. Djaković, I. Kruhak. Application of Briggs-Rauscher reaction for measurement of antioxidant capacity of croatian wines // Journal of Hygienic Engineering and Design 2005 T.11 P.215.
5. Enrico Prenesti, Silvia Berto, Pier G. Daniele Antioxidant power quantification of decoction and cold infusions of Hibiscus sabdariffa flowers // Food Chemistry Italy 2005 P.190.
6. Калиниченко Л.П., Христова М.Л., Шноль С.Э. Влияние алифатических спиртов на амплитуду конформационных колебаний миозина и на скорость поглощения кислорода митохондриями. М.: Наука, 1969. С. 89-106.
7. Бреус Т.К, Чибисов. С.М., Баевский Р.Н. и др. Хроноструктура ритмов сердца и факторы внешней среды. М.: Российск. ун-т. дружбы народов, 2002. С. 232.
8. Стерин И.Е. О парадоксальном действии калия и кальция – калиевая контрактура изолированного сердца лягушки // Физиологический журнал. СССР. 1934. Т.17. №4. С.869.