

Određivanje eksperimentalnih uslova za ispitivanje analita u Bray-Liebhfafsky oscilatornoj reakciji u otvorenom reaktoru

KRISTINA Z. STEVANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

JELENA P. MAKSIMOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

BRANISLAV S. STANKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

MAJA C. PAGNACCO, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 544.431.8

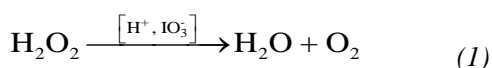
DOI: 10.5937/tehnika1704473S

Bray-Liebhfafsky oscilatorna reakcija, kao izuzetno osetljiv sistem, ima veliku primenu kao matrica za ispitivanje osobina različitih aktivnih supstanci. U ovom radu je, sa ciljem da se pronađu povoljni uslovi za ispitivanje svojstva različitih analita i njihovog uticaja na dinamiku reakcije, urađena bifurkaciona analiza u kontinualnom dobro mešajućem reaktoru i konstruisan bifurkacioni dijagram. Andronov-Hopf superkritična bifurkaciona tačka dobijena je na temperaturi $T=45.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri: protoku, $j_0 = 0,007\text{ min}^{-1}$, i početnim koncentracijama, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6,0 \times 10^{-2}\text{ M}$, $[\text{KIO}_3]_0 = 5,9 \times 10^{-2}\text{ M}$, i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,5 \times 10^{-2}\text{ M}$. Uslovi u okolini bifurkacione tačke su optimalni za ispitivanje različitih analita, s obzirom da je sistem u ovim dinamičkim stanjima najosetljiviji na perturbacije.

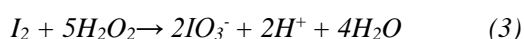
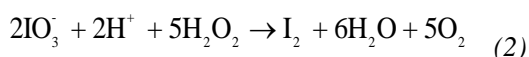
Ključne reči: Bray-Liebhfafsky reakcija, oscilatorna reakcija, bifurkacioni dijagram, Andronov-Hopfova bifurkacija, analit

1. UVOD

Bray-Liebhfafsky (BL) reakcija predstavlja razlaganje vodonik-peroksida na vodu i kiseonik u prisustvu vodoničnih i jodatnih jona [1,2]:



BL reakcija je oscilatorna reakcija, tj. predstavlja kompleksni dinamički sistem u kome se koncentracije reaktanata i produkata menjaju kaskadno, dok koncentracije intermedijera osciluju u vremenu (otuda i naziv) [1-3]. Mehanizam ove reakcije se sastoji od dva složena procesa, redukcije jodata do joda (2) i oksidacije joda do jodata (3):



Adresa autora: Kristina Stevanović, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Braće Jugovića 12-16

e-mail: kristina@ffh.bg.ac.rs

Rad primljen: 31.05.2017.

Rad prihvaćen: 10.07.2017.

Mada je naizgled jednostavna BL reakcija je predmet intenzivnog ispitivanja dugi niz godina, pre svega zbog bogatstva stanja, reakcionih puteva i hemijskih vrsta, ali i nerazjašnjenog oscilatornog mehanizma [4-7].

Daleko od termodinamičke ravnoteže BL reakcija se, u zavisnosti od početnih eksperimentalnih uslova, može nalaziti u različitim dinamičkim stanjima (stabilno neravnotežno stacionarno stanje, oscilatorno stanje, kaos, itd.) [5,8-10]. Ako se ova reakcija izvodi u uslovima zatvorenog reaktora (eng. batch reactor), ostvaruju se tranzijentna ili pseudoustaljena dinamička stanja, zbog potrošnje reaktanata, koji se jednokratno uvode u reakcionu ćeliju. Ustaljena stanja se ostvaruju u uslovima otvorenog reaktora (eng. continuously fed well stirred tank reactor – CSTR), pri čemu otvoreni reaktor podrazumeva protok mase (najčešće korišćenjem peristaltičkih pumpi), tj. unos reaktanata i otičanje intermedijera, produkata i reaktanata. Različita dinamička stanja u otvorenom reaktoru mogu se održavati nepromenjenim beskonačno dugo, tj. sve dok se eksperimentalni uslovi ili kontrolni parametri (temperatura, koncentracija reaktanta, specifična brzina protoka i dr.) ne promene. Upravo ova prednost otvorenog reaktora omogućuje detaljno ispitivanje pojedinačnih dinamičkih stanja. Ipak, broj radova koji se bave

ispitivanjem BL reakcije u uslovima otvorenog reaktora je drastično manji u odnosu na one u zatvorenom reaktoru. Ovome najpre doprinosi kompleksnost eksperimentalne procedure, ali i dužina eksperimenta u otvorenom reaktoru. Bifurkaciona analiza predstavlja ispitivanje uticaja kontrolnog parametra na dinamiku sistema. Bifurkaciona tačka se dobija analizom odgovarajućeg dijagrama stanja i predstavlja vrednost kontrolnog parametra pri kojoj se dinamika sistema menja za primenjene eksperimentalne uslove. U okolini bifurkacione tačke sistem je izrazito osetljiv na spoljne uticaje (perturbacije) [11]. Zbog toga se BL reakcija u okolini bifurkacione tačke može koristiti kao matrica za ispitivanje različitih analita. Po definiciji, analit je supstanca ili hemijski konstituent koji je objekat interesa u analitičkoj proceduri. [11] Jasno je da analit može biti uzorak širokog spektra, npr. bilo koji biološki ili farmakološki važan uzorak, katalizator, ali i novi materijal. Šta podrazumeva ispitivanje analita? Ispitivanje analita podrazumeva određivanje nekog njegovog svojstva ili koncentracije, perturbovanjem (dodavanjem) analita u blizini bifurkacione tačke, u cilju dobijanja odgovora BL sistema. Ukoliko sistem daje linearan odgovor za različite koncentracije analita, tada možemo konstruisati kalibracionu krivu i BL matricu koristiti za efikasno i ekonomično određivanje nepoznate koncentracije analita.

S obzirom na složenost oscilatorne reakcije, jasno je da analit može imati različite fizičko-hemijske uticaje na matricu. Najčešći uticaj je kinetički, pri čemu reagujući sa nekom ključnom reakcionom vrstom BL sistema, analit utiče na postojeće reakcione puteve, ali i stvaranje novih. Važno je naglasiti da se kod ispitivanja analita, kroz interakciju analit-BL matrica, indirektno ispituje i sama BL reakcija. S obzirom da je BL oscilatorna reakcija i dalje nepoznata, ponašanje matrice pri perturbaciji analitom, može da doprinese i proširivanju saznanja o samom oscilatornom sistemu.

Do sada je BL reakcija, u uslovima otvorenog reaktora, uspešno korišćena za određivanje koncentracije kvercetina [12,13], rutina [14], hesperidina [15], polimernog nosača [16], paracetamola [17], morfina [18], 6-O-acetilmorfina [19], askorbinske kiseline [20], vitamina B grupe (B1, B2, B3 i B6) [21], mokraćne kiseline [22] i piroksikama [23]. Takođe, ispitan je i uticaj različitih jona na dinamiku BL reakcije Cl^- , Br^- , I^- , Mn^{2+} [12], dok glukoza, fruktoza, heroin, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , Ni^{2+} , Ca^{2+} i Mg^{2+} ne daju odgovor, tj. neaktivni su u BL sistemu.

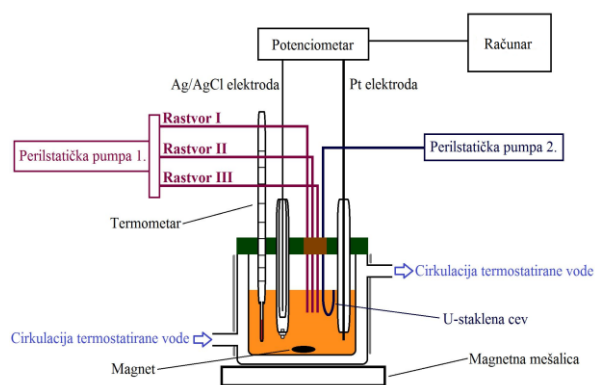
Cilj ovog rada je pronalaženje eksperimentalnih uslova u otvorenom reaktoru za ispitivanje širokog spektra analita u BL reakciji. Pronalaženje pomenutih uslova vrši se bifurkacionom analizom i predstavlja

prvi korak u ispitivanju analita, njegovih fizičko-hemijskih svojstava, koncentracije, ali i mehanizma delovanja u BL sistemu.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Shematski prikaz aparature korišćene za ispitivanje dinamike BL reakcije u otvorenom reaktoru dat je na slici 1.

Reaktanti su uvođeni odvojeno u zatvorenu staklenu reakcionu posudu u obliku tri rastvora: R1-vodeni rastvor KIO_3 , R2-vodeni rastvor H_2SO_4 i R3-vodeni rastvor H_2O_2 . Uvođenje reaktanata je vršeno pomoću peristaltičke pumpe (Manuel/RS 232 Controlled Peristaltic Pump, Type 110). Reakciona posuda bila je zaštićena od spoljne svetlosti neprovidnom folijom.



Slika 1 - Shematski prikaz aparature: P1 i P2 su peristaltičke pumpe; R1, R2 i R3 su oznake za reaktante (KIO_3 , H_2SO_4 i H_2O_2) [24]

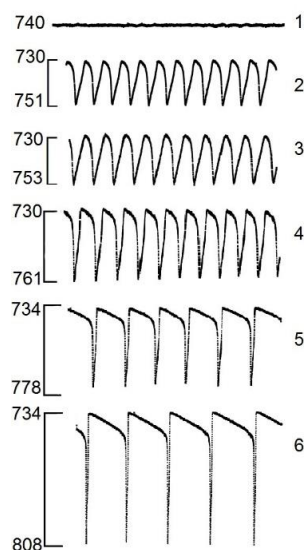
Ukupna zapremina reakcionog rastvora iznosila je $53,0 \pm 0,2$ ml. Zapremina reakcionog rastvora održavana je konstantnom odvođenjem viška reakcionog rastvora kroz staklenu lulu, koja je silikonskim crevom povezana sa drugom peristaltičkom pumpom. Vremenska evolucija BL sistema praćena je potencijometrijski pomoću voltmetra specijalizovanog za prikupljanje podataka (PC-Multilab EH4 16-bit ADC). Voltmetar je direktno povezan sa računarom i njime je registrovana razlika potencijala merne i referentne elektrode u funkciji vremena. Kao radna elektroda korišćena je Pt (Metrohm Model 6.0301.100), a kao referentna Ag/AgCl elektroda (Metrohm Model 6.0726.100).

Sve korišćene hemikalije, KIO_3 , H_2SO_4 i H_2O_2 (Merck, Dermštadt, Nemačka), bile su analitičke čistoće i korišćene su za pravljenje rastvora bez dodatnog prečišćavanja. Kako je BL reakcija jako osetljiva na primese nečistoća, za pravljenje rastvora korišćena je dejonizovana voda. Dejonizovana voda je dobijena pomoću MILLIPORE sistema (Mili-Q, Bedford, SAD) i imala je specifičnu otpornost $\rho = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

Dinamičko ponašanje BL matrice ispitano je variranjem temperature, kao kontrolnog parametra, u intervalu od 45,0 do 58,0 °C, dok su ostali parametri održavani konstantnim: $[KIO_3]_0 = 5,9 \times 10^{-2}$ M, $[H_2SO_4]_0 = 5,5 \times 10^{-2}$ M, $[H_2O_2]_0 = 6,0 \times 10^{-2}$ M, specifična brzina protoka $j_0 = 0,007 \text{ min}^{-1}$ i brzina mešanja reakcionog rastvora $\sigma = 900 \text{ obrt/min}$.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Zbog svoje osetljivosti na spoljne uticaje (perturbacije), ova oscilatorna reakcija se često primenjuje za određivanje koncentracije analita, ali i za ispitivanje njihovog mehanizma delovanja [25-28]. Osetljivost reakcije može se ogledati u promeni oscilatornih parametara (amplitude i perioda oscilovanja) ali i promeni dinamičkog stanja (npr. iz oscilatornog u stabilno stacionarno stanje) u zavisnosti od „jačine“ perturbatora. Zbog toga je neophodno konstruisanje i dobro poznavanje dijagrama stanja (bifurkacionog dijagrama). On se konstruiše kontinualnim menjanjem kontrolnog parametra, u našem slučaju temperature. Pri datim eksperimentalnim uslovima i promeni temperature od 45,0°C do 58,0°C, pronađena su različita dinamička stanja sistema (slika 2). Sa povećanjem temperature sistem prelazi iz stabilnog stacionarnog stanja (slika 2. Stanje (1)) u oscilatorno stanje (slika 2, Stanja 2-6). Unutar oscilatornog stanja, porast temperature dovodi do povećanja perioda i amplitude oscilacija (slika 2, Stanja 2-6).

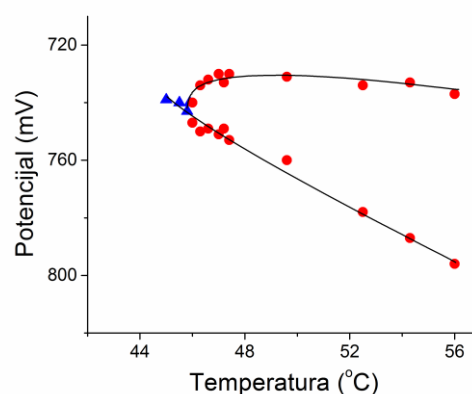


Slika 2 – Stabilne dinamičke strukture dobijene pri eksperimentalnim uslovima: $[KIO_3]_0 = 5,9 \times 10^{-2}$ M, $[H_2SO_4]_0 = 5,5 \times 10^{-2}$ M, $[H_2O_2]_0 = 6,0 \times 10^{-2}$ M, specifična brzina protoka $j_0 = 0,007 \text{ min}^{-1}$, brzina mešanja reakcionog rastvora $\sigma = 900 \text{ obrt/min}$ i temperaturama: 1) 45,9°C, 2) 47,0°C, 3) 47,4°C, 4) 49,6°C, 5) 52,5°C, 6) 57,3°C.

Takođe, porast temperature utiče i na promenu oblika oscilacija. Sa slike 2 uočava se da bifurkaciona tačka (u kojoj sistem prelazi iz stacionarnog stanja u oscilatorno) leži u intervalu temperatura od 45,9°C do 47,0°C. Da bi se vrednost bifurkacione tačke što preciznije odredila, potrebno je ispitati reakciona dinamička stanja u ovom intervalu što je detaljnije moguće. Detaljna analiza podrazumeva promenu kontrolnog parametra, temperature, za minimalni eksperimentalno prihvatljiv korak.

Sva stanja dobijena ispitivanjem BL reakcije na različitim temperaturama prikazana su na bifurkacionom dijagramu (slika 3). Na bifurkacionom dijagramu trouglicima su označeni potencijali koji odgovaraju stabilnim stacionarnim stanjima, a krugovima su predstavljene ekstremne vrednosti potencijala koje se ostvaruju tokom periodičnih oscilacija. Na slici 4 se takođe može jasno uočiti bifurkaciona tačka, u kojoj povišenjem temperature stacionarna stanja prelaze u oscilatorna. Može se očekivati da je sistem najosetljiviji na perturbacije u okolini bifurkacione tačke [11].

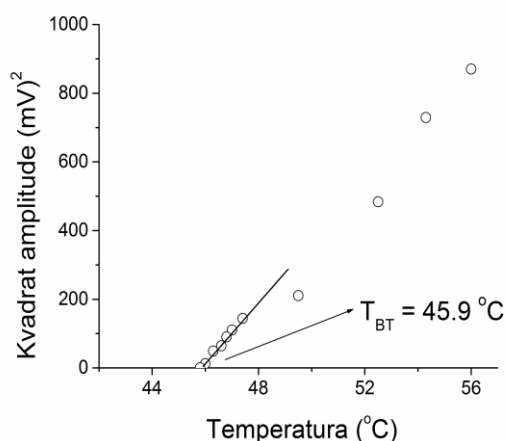
S obzirom da se oscilacije koje se javljaju u bifurkacionoj tački mogu okarakterisati malim amplitudama (sinusoidalne su) može se pretpostaviti da je reč o superkritičnoj Andronov-Hopfovoj bifurkaciji. Kako bi se ovo potvrdilo, ispitano je da li dolazi do histerezisa sa smanjenjem temperature.



Slika 3 – Bifurkacioni dijagram, koji prikazuje prelaz iz stabilnog stacionarnog stanja (trouglici) u oscilatorno stanje (kružići), dobijen variranjem temperature, pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $[KIO_3]_0 = 5,9 \times 10^{-2}$ M, $[H_2SO_4]_0 = 5,5 \times 10^{-2}$ M, $[H_2O_2]_0 = 6,0 \times 10^{-2}$ M, specifična brzina protoka $j_0 = 0,007 \text{ min}^{-1}$, brzina mešanja reakcionog rastvora $\sigma = 900 \text{ obrt/min}$.

Menjanjem kontrolnog parametra u suprotnom smeru, opisani scenario se ponavlja, to jest sistem prolazi kroz ista oscilatorna stanja u opsegu temperatura od 58,0°C do 46,0°C i ista stabilna stacionarna

stanja na temperaturama ispod $45,0^{\circ}\text{C}$. Drugim rečima utvrđeno je da ne dolazi do pojave histerezisa. Kao još jedna od potvrda da je reč o superkritičnoj Andronov-Hopfovoj bifurkaciji nacrtana je zavisnost kvadrata amplitude u funkciji temperature (slika 4) sa koje se jasno vidi da u okolini bifurkacione tačke kvadrat amplitude oscilacija (tj. razlike između ekstremnih vrednosti potencijala) linearno raste sa kontrolnim parametrom (tj. temperaturom). Takođe, u blizini bifurkacione tačke je linearna i zavisnost perioda oscilovanja od temperature. Linearna promena kvadrata amplitude i perioda sa kontrolnim parametrom, nepostojanje histerezisa, kao i činjenica da su oscilacije koje se javljaju ili gube na bifurkacionoj tački malih amplituda, tj. da sistem prelazi iz jednog stanja u drugo „glatko”, nedvosmisleno ukazuje da je dobijena bifurkaciona tačka superkritična Andronov-Hopfova.



Slika 4 – Zavisnost kvadrata amplitude od temperature (T_{BT} predstavlja temperaturu na kojoj se nalazi bifurkaciona tačka)

Promena kontrolnog parametra sistema, konstruisanje bifurkacionog dijagrama i određivanje vrednosti i tipa bifurkacione tačke predstavljaju početne korake u ispitivanju različitih analita. Šta je prednost primenjenih eksperimentalnih uslova? Dobijeni bifurkacioni dijagram pokazuje da sistem ulazi u oscilatorno stanje kroz oscilacije malih amplituda (Andronov-Hopfova bifurkaciona tačka), a ne kroz kaos [8]. Ovo omogućava neuporedivo lakšu kvantifikaciju potencijalnih oscilograma dobijenih uz prisustvo različitih analita. Dalja istraživanja biće podeljena u dve grupe. U prvom slučaju analit će se dodavati u blizini bifurkacione tačke u stacionarnom stanju, dok će se u drugom dodavati u blizini bifurkacione tačke ali u oscilatornom stanju. U oba slučaja, pratiće se odgovor BL sistema kao posledica dodatka analita. Ukoliko je analit aktivan (daje odgovor), konstruisaće se odgovarajuće kalibracione krive, ispitati postojeće interferencije datog analita sa drugim analitima i uporediti odgovori različitih analita slične hemijske strukture. Sve to je u cilju

dobijanja saznanja o svojstvu i koncentraciji analita, ali i njegovom mehanizmu delovanja na Bray-Liebhfafsky sistem.

4. ZAKLJUČAK

U ovom rada pronađeni su eksperimentalni uslovi za ispitivanje širokog spektra analita (biloški, medicinski, farmakološki uzorci, različiti materijali, katalizatori itd.) u Bray-Liebhfafsky oscilatornoj reakciji. Variranjem temperature, kao kontrolnog parametra, konstruisan je bifurkacioni dijagram. Za korišćene eksperimentalne uslove bifurkaciona tačka, u kojoj sistem sa povećanjem temperature prelazi iz stabilnog stacionarnog u oscilatorno stanje, se nalazi na $T=45,9^{\circ}\text{C}$. Pronađena bifurkaciona tačka odgovara superkritičnoj Andronov-Hopfovoj bifurkaciji.

Dobijena bifurkaciona tačka je prvi korak u ispitivanju različitih analita. Sistem je najosetljiviji na perturbovanje u okolini bifurkacione tačke, te je i samo ispitivanje analita najpogodnije ovde izvršiti. Prednost pronađenih eksperimentalnih uslova je nepostojanje haosa, pri čemu je omogućena neuporedivo lakša kvantifikacija rezultata dobijenih uz prisustvo analita.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje je pomognuto od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kroz projekat br. 172015-OI. Autori se zahvaljuju organizatorima 15YRC 2016 konferencije koji su omogućili prezentovanje rezultata istraživanja.

LITERATURA

- [1] Bray W. C. A, periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 43, No. 6, pp. 1262-1267, 1921.
- [2] Bray W. C, Liebhfafsky H. A. Reactions involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion. I. Introduction, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 53, No. 1, pp. 38-44, 1931.
- [3] Kolar-Anić Lj, Čupić Ž, Vukojević V, Anić S, *Dinamika nelinearnih procesa*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2011.
- [4] Triendl L, Noyes R. M. A, new explanation of the oscillations in the Bray-Liebhfafsky reaction, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, No. 43, pp. 11354-11362, 1993.
- [5] Vukojević V, Anić S, Kolar-Anić L, Investigation of dynamic behavior of the Bray-Liebhfafsky reaction in the CTR. Determination of bifurcation points,

- Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 104, No. 46, pp. 10731-10739, 2000.
- [6] Kolar-Anić Lj, Čupić Ž, Schmitz G, Anić S, Improvement of the stoichiometric network analysis for determination instability conditions of complex nonlinear reaction systems, *Chemical Engineering Science*, Vol. 65, No. 12, pp. 3718-3728, 2010.
- [7] Stanisavljev D. R, Milenković M. C, Popović-Bijelić A. D, Mojović M. D. Radicals in the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 117, No.16, pp. 3292-3295, 2013.
- [8] Čupić Ž. D, Ivanović-Šašić A. Z, Anić S. R, Stanković B, Maksimović J. P, Kolar-Anić Lj. Z, Schmitz G, Tourbillion in the phase space of the Bray-Liebhafsky nonlinear oscillatory reaction and related multiple-time-scale model, *Match-Communications in mathematical and in computer chemistry*, Vol. 69, No.3, pp. 805-830, 2013.
- [9] Stanković B, Čupić Ž. D, Maćešić S. R, Pejić N. D, Kolar-Anić Lj, Complex bifurcations in the oscillatory reaction model, *Chaos, Solitons & Fractals*, Vol. 87, pp. 84-91, 2016.
- [10] Pejić N. D, Kolar-Anić Lj, Makismović J. P, Janković M. M, Vukojević V. B, Anić S. R, Dynamic transitions in the Bray-Liebhafsky oscillating reaction. Effect of hydrogen peroxide and temperature on bifurcation, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Vol. 118, No.1, pp. 15-26, 2016.
- [11] Pejić N. D, Anić SR, Kolar-Anić Lj. Z, Analitičke primene oscilatornih hemijskih reakcija: određivanje nekih farmaceutskih i biološki važnih jedinjenja, *Hemijska industrija*, Vol. 66, No. 2, pp. 153-164, 2012.
- [12] Vukojević V, Pejić N, Stanisavljev D, Anić S, Kolar-Anić Lj, Determination of Cl^- , Br^- , I^- , Mn^{2+} , malonic acid and quercetin by perturbation of a non-equilibrium stationary state in the Bray-Liebhafsky reaction, *Analyt*, Vol. 124, No. 2, pp. 147-152, 1999.
- [13] Vukojević V, Pejić N, Stanisavljev D, Anić S, Kolar-Anić Lj, Microquantitative determination of quercetin by perturbation of a non-equilibrium stationary state in the Bray-Liebhafsky reaction, *Die Pharmacie*, Vol. 56, No. 11, pp. 897-898, 2001.
- [14] Pejić N, Anić S, Kuntić V, Vukojević V, Kolar-Anić Lj, Kinetic determination of microquantities of rutin by perturbation of the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction in an open system, *Microchimica Acta*, Vol. 143, No. 4, pp. 261-267, 2003.
- [15] Pejić N, Blagojević S, Anić S, Vukojević V, Kolar-Anić Lj, Microquantitative determination of hesperidin by pulse perturbation of the oscillatory reaction system, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 381, No. 3, pp. 775-780, 2005.
- [16] Milošević M, Pejić N, Čupić Ž, Anić S, Kolar-Anić Lj, Examinations of cross-linked polyvinylpyridine in open reactor, *Materials Science Forum*, Vol. 494, pp. 369-374, 2005.
- [17] Pejić N, Kolar-Anić Lj, Anić S, Stanisavljev D, Determination of paracetamol in pure and pharmaceutical dosage forms by pulse perturbation technique, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Vol. 41, No. 2, pp. 610-615, 2006.
- [18] Pejić N, Blagojević S, Anić S, Vukojević V, Mijatović M, Ćirić J, Marković Z, Marković S, Kolar-Anić Lj, Kinetic determination of morphine by means of Bray-Liebhafsky oscillatory reaction system using analyte pulse perturbation technique, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 582, No. 2, pp. 367-374, 2007.
- [19] Pejić N, Blagojević S, Vukelić J, Kolar-Anić Lj, Anić S, Analyte pulse perturbation technique for the determination of 6-O-acetylmorphine in seized street drug samples, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 80, No. 10, pp. 1942-1948, 2007.
- [20] Pejić N, Blagojević S, Anić S, Kolar-Anić Lj, Determination of ascorbic acid in pharmaceutical dosage forms and urine by means of an oscillatory reaction system using the pulse perturbation technique, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 389, No. 6, pp. 2009-2017, 2007.
- [21] Maksimović J, Kolar-Anić Lj, Anić S, Ribić D, Pejić N, Quantitative determination of some water-soluble B vitamins by kinetic analytical method based on the perturbation of an oscillatory reaction, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 22, No. 1, pp. 38-48, 2011.
- [22] Pejić N, Maksimović J, Blagojević S, Anić S, Čupić Ž, Kolar-Anić Lj, Kinetic analytical method for determination of uric acid in human urine using analyte pulse perturbation technique, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 23, No. 8, pp. 1450-1459, 2012.
- [23] Pejić N, Sarap N, Maksimović J, Anić S, Kolar-Anić Lj, Pulse perturbation technique for determination of piroxicam in pharmaceuticals using an oscillatory reaction system, *Central European Journal of Chemistry*, Vol. 11, No. 2, pp. 180-188, 2013.
- [24] Bubanja I. N, *Intermitentna haotična stanja u oksihalogenidnim oscilatornim reakcijama*, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2017.
- [25] Anić S, Kolar-Anić Lj, Čupić Ž, Pejić N, Vukojević V, Oscilatorna hemijska reakcija kao modelni sistem za karakterizaciju katalizatora, *Svet polimera*, Vol. 4, No. 2, pp. 55-66, 2001.

- [26] Anić S, Maksimović J, Lončarević D, Pejić N, Čupić Ž, Activity of polymer supported cobalt catalyst in the Bray–Liebhafsky oscillator, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 83, No. 9, pp. 1468-1472, 2009.
- [27] Maksimović J. P, Čupić Ž, Lončarević D, Pejić N, Vasiljević-Radović D, Anić S, Kinetics of the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction perturbed by polymer supported cobalt catalyst, *Science of Sintering*, Vol. 43, No. 1, pp. 55-62, 2011.
- [28] Milošević M, Pejić N, Čupić Ž, Anić S, Kolar-Anić Lj, Examinations of cross-linked polyvinylpyridine in open reactor, *Current Research in Advanced Materials and Processes*, Vol. 494, pp. 369-374, 2005.

SUMMARY

DETERMINATION OF EXPERIMENTAL CONDITIONS FOR EXAMINATION OF ANALYTES IN BRAY-LIEBHAFSKY OSCILLATORY REACTION IN OPEN REACTOR CONDITIONS

The Bray-Liebhafsky oscillatory reaction, as an extremely sensitive matrix, can be used for examination of properties of different active substances. Here, bifurcation analysis in continuously feed well stirred tank reactor and construction of bifurcation diagram were done in order to find the best conditions for testing properties of different analytes and their influences on reaction dynamics. Andronov-Hopf supercritical bifurcation point was obtained at temperature, $T=45.9$ °C, flow rate, $j_o = 0,007$ min⁻¹, and initial experimental concentrations, $[H_2O_2]_0 = 6.0 \times 10^{-2}$ M, $[KIO_3]_0 = 5.9 \times 10^{-2}$ M, and $[H_2SO_4]_0 = 5.5 \times 10^{-2}$ M. The regions in vicinity of bifurcation points are identified as optimal conditions for analytes test, since the system is the most sensitive to any perturbations in this dynamical state.

Key words: Bray-Liebhafsky reaction, oscillatory reaction, bifurcation diagram, Andronov-Hopf bifurcation, analyte