

Maria SZPAKOWSKA<sup>1</sup>, Izabela CZAPLICKA<sup>1</sup>, Otto B.NAGY<sup>2</sup>

## **BADANIA OSCYLATORA Z MEMBRANĄ CIEKŁĄ ZAWIERAJĄCEGO KATIONOWY SURFAKTANT: BROMEK HEKSADECYLOTTRIMETYLOAMONOWY**

**Streszczenie.** Zbadano wpływ stężenia surfaktanta (bromek heksadecylotrimetyloamonowy) w fazie donorowej, rodzaju rozpuszczalnika organicznego w membranie oraz objętości membrany na krzywe oscylacyjne różnicy potencjałów elektrochemicznych między fazami wodnymi oscylatora z membraną ciekłą. Wykazano, że obserwowane oscylacje związane są ze zmianami stężeń związków jonowych na granicy membrana/wodna faza akceptorowa.

## **INVESTIGATION OF THE LIQUID MEMBRANE OSCILLATOR CONTAINING CATIONIC SURFACTANT: HEKSADECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE**

**Summary.** The influence of surfactant (hexadecyltrimethylammonium bromide) in donor phase, kind of organic solvent and volume of membrane on oscillations of electrochemical potential difference between aqueous phases of liquid membrane oscillator has been investigated. It was shown that oscillations observed are due to concentration changes of ionic compounds at membrane/aqueous acceptor phase interface.

### **1. Wprowadzenie**

W naturalnych oscylatorach membranowych, jakimi są tkanki żywych organizmów, membranę stanowi błona komórkowa [1, 2]. Z jej udziałem przebiegają liczne procesy oscy-

---

<sup>1</sup> Politechnika Gdańska, Pracownia Towaroznawstwa, Wydział Zarządzania i Ekonomii, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, e-mail: mszpak@zie.pg.gda.pl i icz@zie.pg.gda.pl

<sup>2</sup> Universite Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique – Physique, Pl. Pasteur 1, 1348 Louvain-la-Neuve, e-mail: bnagy@chim.ucl.ac.be

lacyjne (np. skurcze serca, reakcje enzymatyczne, przewodzenie impulsów nerwowych). W celu ich zrozumienia konstruowane są sztuczne oscylatory z membraną o budowie zbliżonej do struktury błony komórkowej [1, 2]. Oscylatory membranowe zawierające jonowe związki powierzchniowo czynne mogą stanowić modele naturalnych oscylatorów. Sugeruje się również, że oscylatory z grubowarstwową membraną ciekłą mogą być wykorzystane do rozróżniania cząsteczek odpowiedzialnych za wrażenia smakowe [3-5]. Takie układy składają się z dwóch faz wodnych: donorowej (d) i akceptorowej (a) rozdzielonych hydrofobową cieczą organiczną.

Większość badań dotyczących oscylatorów z membraną ciekłą przeprowadzono w układach zawierających kationowy surfaktant bromek heksadecylotrimetyloamonowy (HTMAB) rozpuszczony w mieszaninie etanol-woda w fazie donorowej, natomiast fazą akceptorową była woda lub wodny roztwór cukru (np. sacharoza) [3, 5, 6-10]. Membranę w takich układach stanowił kwas pikrynowy (HPi) rozpuszczony w nitrobenzenie [3, 4, 8] lub 1-oktanolu [7]. Obserwowano dość regularne oscylacje różnicy potencjałów elektrochemicznych ( $E_{d/a}$ ) o amplitudzie 250-300 mV. Próbowano rozpoznać mechanizm zachodzących procesów oscylacyjnych. Dotychczas wiadomo, że oscylacje związane są ze zmianami stężeń substancji na granicach faz oscylatora membranowego. Kontrowersyjny jest natomiast pogląd na temat rodzaju indywidualów biorących udział w powstawaniu oscylacji [6-9] oraz roli poszczególnych granic fazowych w tym procesie [6-8]. Niektórzy autorzy uważają, że za piki oscylacyjne odpowiedzialne jest gwałtowne przechodzenie zgromadzonych na granicy faz: faza donorowa/membrana (d/m) par jonowych  $HTMA^+Pi^-$  i tworzenie odwróconych miceli w membranie [3, 4, 8]. Natomiast inni autorzy twierdzą, że zmiany stężeń tych par jonowych na drugiej granicy faz: faza akceptorowa/membrana (a/m) są odpowiedzialne za powstawanie pików oscylacyjnych [6, 7]. Wyrażony jest również pogląd, że to kwas pikrynowy przechodzi w sposób oscylacyjny z membrany do wodnej fazy akceptorowej, natomiast surfaktant pozostaje w fazie donorowej [9].

Celem niniejszej pracy jest dostarczenie nowych wyników umożliwiających pełniejsze rozpoznanie mechanizmu oscylacji związanych z przemieszczaniem się indywidualów między fazami oscylatora z membraną ciekłą zawierającego kationowy surfaktant HTMAB. Zbadano wpływ stężenia surfaktanta, alkoholu i rodzaju rozpuszczalnika organicznego oraz objętości membrany na krzywe oscylacyjne różnicy potencjałów elektrochemicznych między fazami wodnymi.

## 2. Część eksperymentalna

Pomiary  $E_{d/a}$  prowadzono w termostатовanej ( $298,1 \pm 0,2K$ ) U-rurce o średnicy 12 mm, w której umieszczono najpierw fazę organiczną stanowiącą membranę, a następnie dwie fazy wodne: donorową i akceptorową. Skład poszczególnych faz układu był następujący:

- faza donorowa (d): 4 ml HTMAB ( $5 \times 10^{-3}M$ ) w mieszaninie woda – etanol (1,5 M);
- membrana ciekła (m): 5 - 7 ml HPI ( $1,5 \times 10^{-3}M$ ) w nitrometanie lub nitrobenzenie;
- faza akceptorowa (a): 4 ml wodnego roztworu sacharozy (0,1 M).

Używano odczynniki o czystości  $\geq 99\%$ , a rozpuszczalniki organiczne dodatkowo destylowano. Stosowano wodę redestylowaną z nad KMnO<sub>4</sub>. Do pomiarów  $E_{d/a}$  wykorzystano elektrody chlorosrebrowe podłączone do skomputeryzowanego układu miliwoltomierza sprzężonego z kartą graficzną firmy Atlas Sollich SA (częstość próbkowania wynosiła  $4-10s^{-1}$ ). Dla każdego układu wykonywano co najmniej 4 eksperymenty, uzyskując krzywe kinetyczne o dobrej powtarzalności.

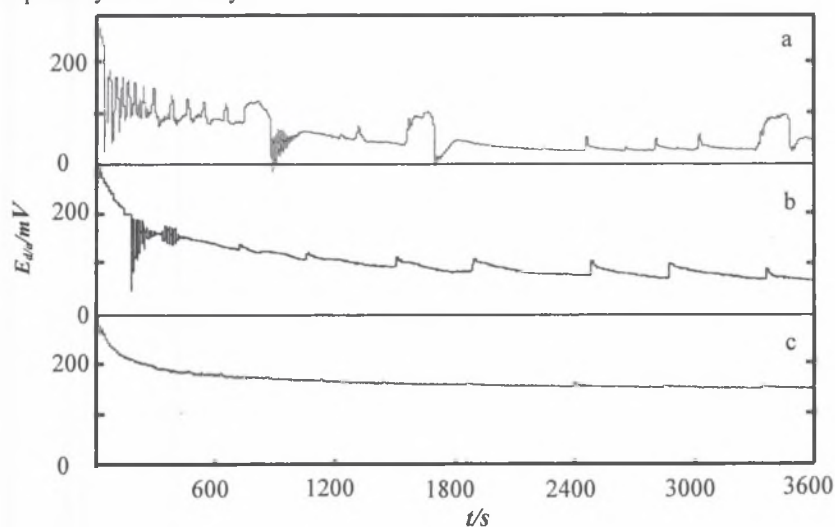
## 3. Wyniki i dyskusja

Zmiany różnicy potencjałów elektrochemicznych między fazą wodną donorową (HTMAB w mieszaninie etanol - woda) a akceptorową (sacharoza w wodzie) w oscylatorze z membraną ciekłą zawierającą HPI w nitrometanie przedstawiono na rys.1. Oscylacje  $E_{d/a}$  obserwuje się natychmiast po naniesieniu faz wodnych na membranę ciekłą (rys.1a). Początkowo piki oscylacyjne charakteryzują się dużą częstością ( $4-0,9$ ) $\times 10^{-2}s^{-1}$  i amplitudą 75-20 mV. Po czasie  $\sim 720$  s wykształcają się nieregularnie szerokie piki charakteryzujące się małą częstością. Obserwuje się tylko trzy takie piki w czasie jednej godziny pomiarów. Zastosowanie membrany o większej objętości (rys.1b) powoduje zmianę sposobu oscylacji  $E_{d/a}$ . Po okresie indukcji ( $\sim 150$  s) pojawiają się wąskie piki o malejącej amplitudzie od 170 do 15 mV i dużej częstości ( $8-6$ ) $\times 10^{-2}s^{-1}$ . Przy dalszym zwiększeniu objętości membrany (rys.1c) nie obserwuje się oscylacyjnego przebiegu zależności  $E_{d/a}=f(t)$ .

Ze zwiększeniem objętości membrany zwiększa się jej grubość i wydłuża się czas dyfuzji indywidualnych przez membranę. Tak więc późniejsze pojawianie się pików oscylacyjnych w przypadku oscylatora o większej objętości membrany (5,5 ml, rys.1b) wskazuje, że za oscylacje jest odpowiedzialna druga granica faz, tj. między fazą organiczną a wodną akceptorową (a/m). Jest to argument na korzyść poglądów Arai i współpracowników [6, 7].

W celu rozpoznania, które związki chemiczne biorą udział w transporcie i gromadzeniu się na granicy faz a/m, zbadano wpływ początkowego stężenia HTMAB w fazie donorowej na krzywe oscylacyjne  $E_{d/a}$ . W układzie nie zawierającym HTMAB w fazie donorowej

(rys. 2) wartości  $E_{d/a}$  po osiągnięciu minimum ustalają się na poziomie  $\sim 50$  mV. Nie obserwuje się oscylacji w tym układzie. Oscylacje nie występują również w układzie, w którym zastosowano surfaktant w stężeniu niższym od krytycznego stężenia micelnego ( $cmc=1 \cdot 10^{-3}M$ ) [10]. Wynika z tego, że konieczne jest takie stężenie surfaktanta, aby nastąpiło całkowite wysycenie granicy d/m jonami  $HTMA^+$ . Przechodzą one następnie w postaci par jonowych z  $Br^-$  lub  $Pi^-$  do membrany, tworząc w niej odwrócone micelle. Micelle te przemieszczają się poprzez fazę organiczną do granicy a/m. Gwałtowne zmiany ich stężeń na tej granicy powodują powstawanie oscylacji  $E_{d/a}$ . Hipotezę tę potwierdzono jakościowo metodą spektrofotometryczną, otrzymując wyniki wskazujące na występowanie par jonowych  $HTMA^+Pi^-$  w fazie akceptorowej. Na obecność surfaktanta w tej fazie wskazuje również pienie się próbek pobranych do analizy.

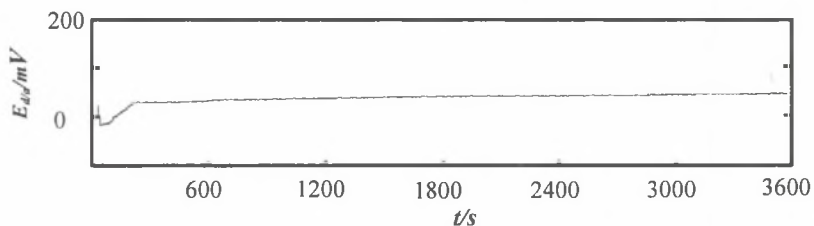


Rys. 1. Wpływ objętości membrany ciekłej na krzywe oscylacyjne oscylatora; faza akceptorowa: sacharoza (0,1M); faza donorowa: HTMAB ( $5 \times 10^{-3}M$ ) + etanol (1,5M); membrana: HPi ( $1,5 \times 10^{-3}M$ ) w nitrometanie, a) 5 ml b) 5,5 ml c) 7 ml

Fig. 1. Liquid membrane volume effect on the oscillation curves of the oscillator; acceptor phase: sucrose (0.1M); donor phase: HTMAB ( $5 \times 10^{-3}M$ ) + ethanol (1.5M); membrane: HPi ( $1.5 \times 10^{-3}M$ ) in nitromethane, a) 5 ml b) 5.5 ml c) 7 ml

Zaobserwowano, że faza akceptorowa zabarwia się na żółto zaraz po naniesieniu faz wodnych na membranę także w układach, w których oscylacje obserwowane są dopiero po pewnym czasie. Towarzyszy temu obniżenie się pH tej fazy. Wskazuje to na przechodzenie do niej jonów  $H^+$  i  $Pi^-$  w sposób nieoscylacyjny.

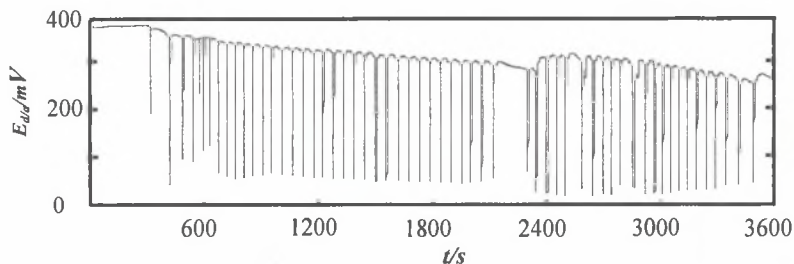
W badanych procesach przemieszczania się związków jonowych:  $H^+Pi^-$ ,  $HTMA^+Pi^-$  i  $HTMA^+Br^-$  ważną rolę odgrywa również etanol. W układach nie zawierających tego rozpuszczalnika w fazie donorowej nie obserwuje się oscylacyjnego przebiegu  $E_{d/a}$  [10]. Wydaje się, że etanol wraz z wodą, rozpuszczając się dobrze w membranie, oddziałuje z HPI i ułatwia przechodzenie jego cząsteczek do fazy akceptorowej. Ułatwia on również dyfuzję surfaktanta w fazie wodnej do granicy faz d/m i odwróconej miceli tego surfaktanta w membranie.



Rys.2. Zależność  $E_{d/a}=f(t)$  oscylatora z membraną ciekłą (HPI w nitrometanie) nie zawierającego surfaktanta w fazie donorowej

Fig.2. Dependence of  $E_{d/a}=f(t)$  of the liquid membrane oscillator (HPI in nitromethane) without surfactant in the donor phase

Wniosek ten potwierdzają badania oscylatora membranowego zawierającego w membranie nitrobenzen zamiast nitrometanu. Rozpuszczalności tych rozpuszczalników organicznych w wodzie wynoszą odpowiednio: 0,19% i 9,5%. Mniejsza jest również ich wzajemna rozpuszczalność z etanolem [11]. Krzywa oscylacyjna oscylatora z membraną ciekłą zawierającą HPI w nitrobenzenie ma zupełnie inny charakter (rys. 3). Po okresie indukcji wynoszącym  $\sim 300$  s pojawiają się stosunkowo regularnie piki o amplitudzie  $\sim 260$  mV. W przeciwieństwie do oscylatora membranowego z nitrometanem (rys. 1a) tu obserwuje się wyłącznie jeden rodzaj pików oscylacyjnych.



Rys.3. Krzywa oscylacyjna oscylatora z membraną ciekłą; membrana:  $1,5 \times 10^{-3}$  M HPI w nitrobenzenie; wodna faza donorowa:  $5 \times 10^{-3}$  M HTMAB + 1,5 M etanol; wodna faza akceptorowa: 0,1 M sacharoza

Fig. 3. Oscillatory curve of the oscillator with liquid membrane; membrane:  $1.5 \times 10^{-3}$  M HPI in nitrobenzene; aqueous donor phase:  $5 \times 10^{-3}$  M HTMAB + 1.5 M ethanol; aqueous acceptor phase: 0.1 M sucrose

Jedni autorzy [3,4] uważają, że piki te związane są ze zmianami stężeń HTMA<sup>+</sup>Pi<sup>-</sup>, inni natomiast uważają [9], że to zmiany stężeń par jonowych HTMA<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> a nawet cząsteczek HPI są odpowiedzialne za powstawanie regularnych oscylacji E<sub>d/a</sub>.

Do rozstrzygnięcia powyższych hipotez niezbędne są dalsze badania tych układów, a w szczególności zastosowanie innych technik pomiarowych, jak np. chromatografia gazowa i NMR.

## Literatura

1. Larter R.: Oscillations and spatial nonuniformities in membranes. *Chem. Rev.*, 1990, Vol. 90, p. 355 – 381.
2. Orlik M.: Wybrane modele chemicznych reakcji oscylacyjnych. w *Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*. WNT, Warszawa 1996, s. 56 – 88.
3. Yoshikawa K., Omochi T., Matsubara Y.: Chemoreception of sugars by an excitable liquid membrane. *Biophys. Chem.*, 1986, Vol. 23, p. 211 – 214.
4. Yoshikawa K., Nakata S., Omochi T., Colacicco G.: Novel liquid-membrane oscillator with anionic surfactant. *Langmuir*, 1986, Vol.2, p. 715 – 717.
5. Szpakowska M., Czaplicka I., Magnuszewska A., B. Nagy O.: On the possibility of using liquid membrane oscillators as taste sensors, *Proceedings of the 13<sup>th</sup> IGWT Symposium Commodity Science in Global Quality Perspective*, Maribor, Słowenia 2001, Vol. 1, p. 757-761.
6. Arai K., Kusu F., Takamura K.: A novel explanation for the mechanism of electrical oscillation across a liquid membrane. *Chemistry Letters*, 1990, p. 1517 – 1520.
7. Arai K., Fukuyama S., Kusu F., Takamura K.: Role of surfactant in the electrical potential oscillation across a liquid membrane. *Electrochimica Acta*, 1995, Vol. 40, No. 18, p. 2913-2920.
8. Yoshikawa K., Matsubara Y.: Chemoreception by an Excitable Liquid Membrane: Characteristic Effects of alcohols on the frequency of electrical oscillation. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, Vol. 106, p. 4423 – 4427.
9. Maeda K., Nagami S., Yoshida Y., Ohde H., Kihara S.: Voltammetric elucidation of the process of self-sustained potential oscillation observed with a liquid membrane system composed of water containing cetyltrimethylammonium chloride/nitrobenzene containing picric acid/pure water. *Journal of electroanalytical Chemistry*, 2001, Vol. 496, p. 124 – 130.
10. Szpakowska M., Czaplicka I., Szwacki J., B.Nagy O.: Oscillatory phenomena in systems with bulk liquid membranes. *Chem. Pap.*, 2002 (w druku).
11. *Kalendarz Chemiczny*, WNT, Warszawa 1974, s. D 253 i D 258.

*Praca była wykonana w ramach wymiany międzynarodowej między Polską a Belgią.*

## **Abstract**

The influence of surfactant (heksadecyltrimethylammonium bromide) in aqueous donor phase (d) on the oscillation of electrochemical potential difference between aqueous phases ( $E_{d/a}$ ) of liquid membrane oscillator has been investigated. The oscillation curves of the systems with different membrane volumes containing picric acid (HPi) dissolved in nitromethane as membrane (Fig.1) have been established. For the system with 5 ml of membrane two types of peaks are observed. When the volume of membrane is larger the oscillations are observed after certain induction time (Fig.1b). It seems to be an evidence that oscillations observed in the system studied are due to concentration changes of ionic compounds at membrane/aqueous acceptor phase interface (a/m).

The oscillation curve of the oscillator containing HPi dissolved in nitrobenzene as liquid membrane has been established (Fig.3). After certain induction time only one type of peaks is noted. It seems that the different oscillation characteristics observed for two systems containing nitromethane or nitrobenzene in the membrane are due to difference in their solubility with water and ethanol. The obtained results show an important role played by ethanol and surfactant molecules. No oscillations are observed in the absent of these compounds in the aqueous donor phase (Fig.2).