

Maria SZPAKOWSKA¹, Elżbieta PŁOCHARSKA - JANKOWSKA¹, Jakub SZWACKI¹

WPLYW STĘŻENIA ETANOLU NA CHARAKTERYSTYKI OSCYLACYJNE OSCYLATORÓW Z MEMBRANĄ CIEKŁĄ

Streszczenie. Zbadano wpływ stężenia alkoholu etylowego na charakterystyki oscylacyjne oscylatorów membranowych zawierających kationowy surfaktant: chlorek benzyldimetylotetradecyloamoniowy lub bromek tetradecylotrimetylo-amoniowy. Stwierdzono, że są one podobne niezależnie od rodzaju użytego surfaktanta. Bez alkoholu etylowego w fazie wodnej donorowej nie obserwuje się oscylacyjnego transportu indywidualnych w badanych układach.

ETHANOL CONCENTRATION EFFECT ON OSCILLATORY CHARACTERISTICS OF LIQUID MEMBRANE OSCILLATORS

Summary. Ethanol concentration effect on oscillatory characteristics of membrane oscillators containing cationic surfactant: benzyldimethyltetradecyl-ammonium chloride or tetradecyltrimethylammonium bromide has been investigated. They are similar independently of the kind of surfactant used. Without ethanol in donor aqueous phase no oscillatory transport is observed in the investigated systems.

1. Wprowadzenie

Oscylatory membranowe to układy, w których procesy transportu zachodzą w sposób oscylacyjny [1,2]. Mogą one stanowić modele naturalnych układów biologicznych, w których występują rytmiczne procesy (komórki nerwowe, serca, mózgu) [1]. Wśród tych oscylatorów osobną grupę stanowią oscylatory z membraną ciekłą. Są to układy składające się z trzech faz ciekłych: dwóch faz wodnych (donorowej i akceptorowej) rozdzielonych fazą organiczną

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

(membraną) [3–7]. Doniesienia literaturowe sugerują, że mogą być one wykorzystane do rozpoznawania cząsteczek np. związków odpowiedzialnych za wrażenia smakowe [3,4].

Mechanizm procesów oscylacyjnych w takich układach nie jest jeszcze rozpoznany [5,6]. Choć wiadomo, że oscylacje różnicy potencjałów elektrycznych związane są ze zmianami stężeń indywiduów na granicach faz, to nadal kontrowersyjne jest, która granica faz: faza donorowa/membrana (d/m) czy faza akceptorowa/membrana (a/m) jest odpowiedzialna za początek oscylacji [5,6]. Nie wiadomo również, jakie indywidua są transportowane w takich oscylatorach i jaki jest udział ich transportu w obserwowanych oscylacjach różnicy potencjałów elektrochemicznych.

W niniejszej pracy zbadano układy, w których w fazie donorowej rozpuszczony był surfaktant kationowy chlorek benzyldimetylotetradecyloamoniowy (BDMTAC) lub bromek tetradecylotrimetyloamoniowy (TTMAB) w mieszaninie alkohol etylowy - woda, zaś w fazie akceptorowej znajdowała się sacharoza w wodzie. Fazę organiczną stanowił kwas pikrynowy w nitrometanie. Celem pracy było zbadanie wpływu stężenia alkoholu etylowego na charakterystyki oscylacyjne takich układów.

2. Część eksperymentalna

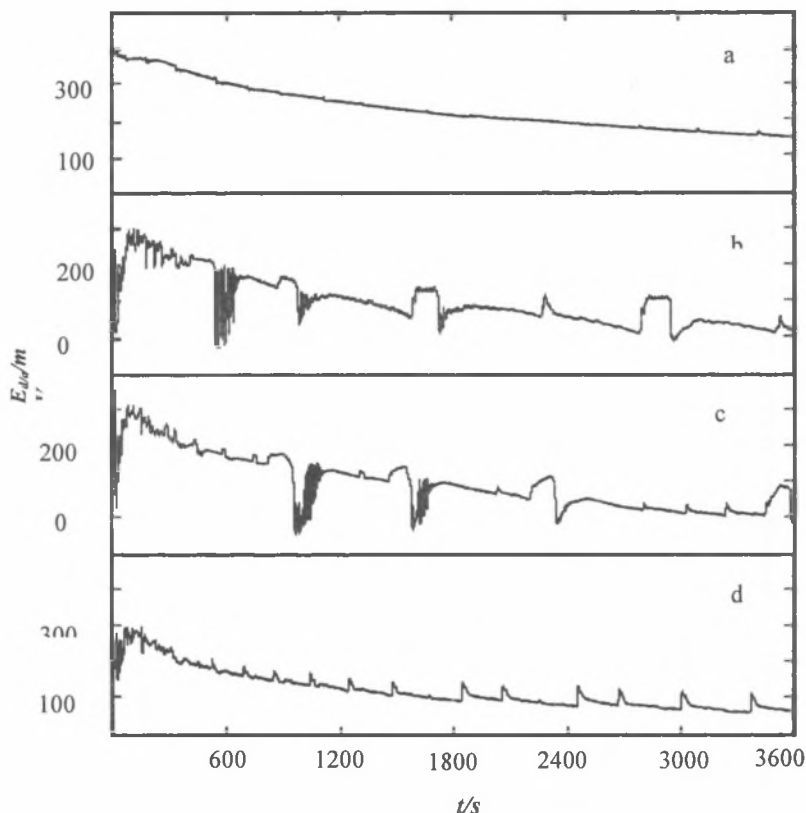
Pomiary prowadzono w termostatowanej ($298 \pm 0,1$ K) U–rurce o średnicy 12 mm, w której umieszczono najpierw fazę organiczną stanowiącą membranę a następnie dwie fazy wodne: donorową i akceptorową. Skład poszczególnych faz układu był następujący:

- faza donorowa (4 ml): wodny roztwór BDMTAC, TTMAB (5×10^{-3} M) w mieszaninie o zmiennym składzie etanolu (0 - 2,5 M) i wody;
- membrana ciekła (5 ml): kwas pikrynowy (HPi, $1,5 \times 10^{-3}$ M) w nitrometanie;
- faza akceptorowa (4 ml): wodny roztwór sacharozy (0,1 M).

Różnicę potencjałów elektrochemicznych między fazami wodnymi ($E_{d/a}$) mierzono przy zastosowaniu elektrod chlorosrebrowych podłączonych do skomputeryzowanego układu miliwoltomierza sprzężonego z kartą graficzną firmy Atlas Sollich S.A (częstość próbkowania wynosiła 4 s^{-1}). Krzywe kinetyczne dla każdego układu wykonywano co najmniej 4–krotnie. Ich powtarzalność była całkiem dobra. Histogramy opracowano za pomocą pakietu MS Office 2000.

3. Wyniki i dyskusja

Wpływ stężenia alkoholu etylowego na przebieg oscylacji $E_{d/a}$ w oscylatorze z membraną ciekłą zawierającym BDMTAC przedstawiono na rys 1.



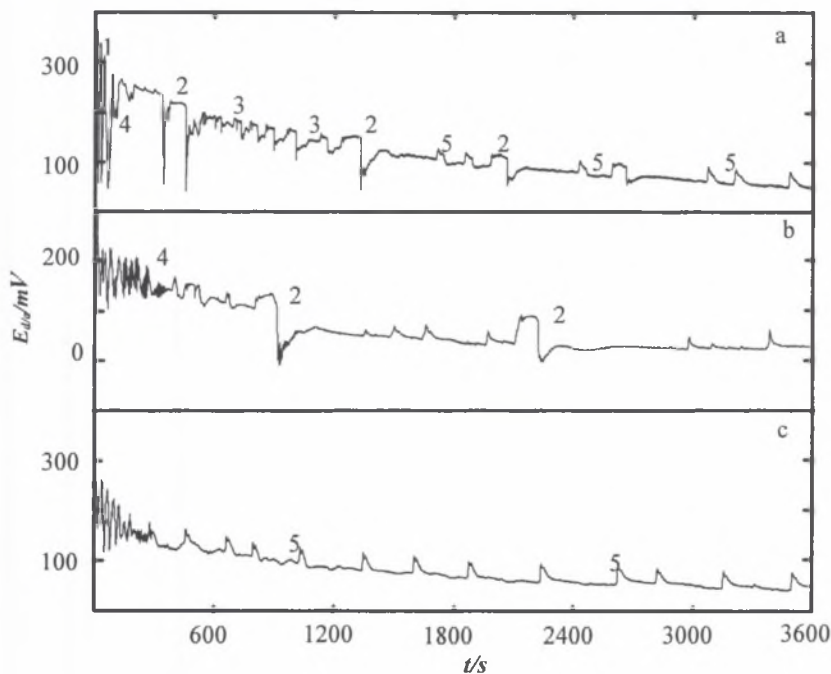
Rys. 1. Wpływ stężenia alkoholu etylowego w fazie donorowej na krzywe oscylacyjne oscylatora z ciekłą membraną o składzie: membrana: HPi ($1,5 \times 10^{-3}$ M) w nitrometanie; faza akceptorowa: sacharoza (0,1 M); faza donorowa: BDMTAC (5×10^{-3} M) + etanol (stężenie etanolu: a) 0 M b) 0,5 M c) 1,5 M d) 2,5 M)

Fig. 1. Ethanol concentration effect on the oscillation characteristics of liquid membrane oscillator: membrane: HPi ($1,5 \times 10^{-3}$ M) in nitromethane; acceptor phase: sucrose (0,1 M); donor phase: BDMTAC (5×10^{-3} M) + ethanol (concentration of ethanol: a) 0 M b) 0,5 M c) 1,5 M d) 2,5 M)

W nieobecności alkoholu w fazie wodnej donorowej (rys. 1a) wartości różnicy potencjałów elektrochemicznych obniżają się monotonicznie od wartości ~ 400 mV na początku pomiaru do 140 mV po 1 godzinie. Dodatek niewielkich ilości etanolu do fazy donorowej (0,5 M, rys. 1b) powoduje oscylacyjny przebieg $E_{d/a}$ w czasie. Do około 500 s obserwuje się

piki o zmiennej amplitudzie i częstotliwości. Następnie wykształcają się szerokie piki o malejącej amplitudzie (115 – 231 mV) i częstotliwości, charakteryzujące się początkowo strukturą subtelną. Przy większych ilościach alkoholu etylowego w układzie (1,5 M, rys. 1c) szerokie piki pojawiają się dopiero po ~ 1000 s. Przy jeszcze większych ilościach alkoholu w układzie (2,5 M, rys. 1d) szerokie piki zanikają i występują piki o małej amplitudzie (13 – 51 mV) pojawiające się ze zmienną częstością ($2,5 \times 10^{-3} - 7,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Krzywe oscylacyjne oscylatorów z membraną ciekłą zawierających inny kationowy surfaktant bez pierścienia benzenowego (TTMAB) są zasadniczo podobne (rys.2).



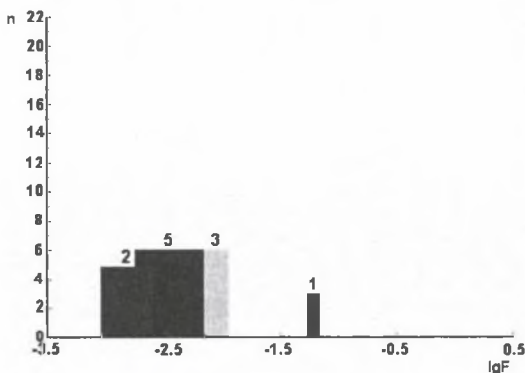
Rys. 2. Wpływ stężenia alkoholu etylowego w fazie donorowej na krzywe oscylacyjne oscylatora z ciekłą membraną o składzie: membrana: HPI ($1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$) w nitrometanie; faza akceptorowa: sacharoza (0,1 M); faza donorowa: TTMAB ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) + etanol (stężenie etanolu: a) 0,5 M b) 1,5 M c) 2,5 M)

Fig. 2. Ethanol concentration effect on the oscillation characteristics of liquid membrane oscillator: membrane: HPI ($1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$) in nitromethane; acceptor phase: sucrose (0,1 M); donor phase: TTMAB ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) + ethanol (concentration of ethanol: a) 0,5 M b) 1,5 M c) 2,5 M)

Również i w tym przypadku nie obserwuje się oscylacji, gdy w fazie donorowej znajduje się jedynie TTMAB w wodzie. Przy dodatku 0,5 M alkoholu do tej fazy obserwuje się 5 róż-

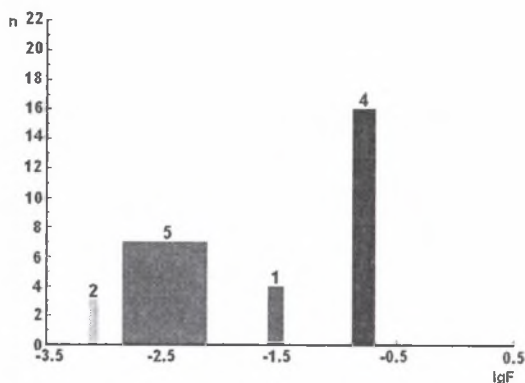
nych typów pików (rys. 2a). Bezpośrednio po rozpoczęciu pomiarów do czasu $t \sim 100$ s obserwuje się intensywne, nieregularne piki o dużej oraz malejącej amplitudzie od 305 do 280 mV oznaczone numerem 1. Podobnie jak w poprzednio omówionym układzie, po pewnym czasie występują szerokie piki wykazujące strukturę subtelną (piki nr 2) o bardzo małej częstotliwości. W zakresie 500 – 1000 s obserwuje się dość regularnie pojawiające się piki (oznaczone nr 3) o zmiennej amplitudzie (35 - 60 mV). Piki nr 5 występujące między pikami nr 2 charakteryzują się stałą amplitudą oraz szerokością. W przypadku większej zawartości alkoholu w fazie donorowej (1,5 M, rys. 2b) zanikają piki nr 3, natomiast wzrasta amplituda szerokich pików nr 2. Zaobserwowano jedynie dwa takie piki w ciągu 1 godziny pomiaru. W przedziale 500-550 s pojawiają się charakterystyczne piki o zmiennej (rosnącej i malejącej) amplitudzie oznaczone nr 4. Przy większej zawartości alkoholu (2,5 M, rys. 2c) zanikają szerokie piki nr 2 i po czasie 600 s występują jedynie piki nr 5 o amplitudzie 30 – 45 mV, podobnie jak w oscylatorze membranowym zawierającym BDMTAC.

Charakterystyki oscylacyjne oscylatora z membraną ciekłą zawierającego TTMAB opracowano w formie histogramów, czyli zależności uwzględniających ilość danych pików (n) od ich częstości pojawiania się na wykresach (F). Na histogramach (rys. 3, 4, 5) F jest średnią arytmetyczną z wszystkich częstości pojawiania się danego typu piku wyrażoną w postaci prostokątów. Parametr ten jest wyrażony w postaci funkcji logarymicznej. Im bardziej nieregularnie pojawiają się piki, tym większa jest szerokość danego słupka.



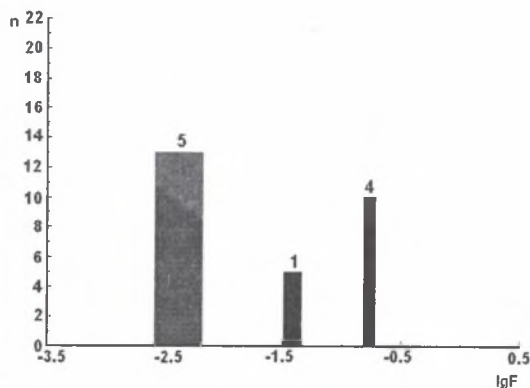
Rys. 3. Charakterystyki oscylacyjne układu zawierającego 0,5 M etanolu w fazie donorowej. Numeracja pików jest zgodna z opisem w tekście

Fig. 3. Oscillatory characteristics of the system containing 0,5 M ethanol in aqueous donor phase. The number of peaks is in accordance with the description in the text



Rys. 4. Charakterystyki oscylacyjne układu zawierającego 1,5 M etanolu w fazie donorowej. Numeracja pików jest zgodna z opisem w tekście

Fig. 4. Oscillatory characteristics of the system containing 1,5 M ethanol in aqueous donor phase. The number of peaks is in accordance with the description in the text



Rys. 5. Charakterystyki oscylacyjne układu zawierającego 2,5 M etanolu w fazie donorowej. Numeracja pików jest zgodna z opisem w tekście

Fig. 5. Oscillatory characteristics of the system containing 2,5 M ethanol in aqueous donor phase. The number of peaks is in accordance with the description in the text

Z analizy histogramów (rys. 3, 4, 5) wykonanych dla kolejnych stężeń alkoholu w fazie donorowej wynika, że:

- wąskie piki (nr 1) obserwowane na początku krzywych oscylacyjnych występują we wszystkich badanych układach niezależnie od stężenia alkoholu etylowego;
- wzrost stężenia alkoholu etylowego w układzie powoduje zanikanie szerokich pików nr 2 i pojawianie się z coraz większą częstością pików nr 5;
- piki nr 5 występują nieregularnie (szerokie słupki na histogramach), natomiast najbardziej regularnie pojawiają się piki nr 1 oraz nr 4 (wąskie słupki na histogramach).

4. Podsumowanie

Wpływ stężenia alkoholu etylowego w fazie donorowej na charakterystyki oscylacyjne oscylatorów z membraną ciekłą jest podobny niezależnie od użytego surfaktanta kationowego: BDMTAC lub TTMAB. Bez alkoholu w fazie donorowej nie obserwuje się oscylacji $E_{d/a}$.

Jak wynika z innych prac literaturowych [6], a także z naszych obserwacji, oscylacje potencjału elektrycznego związane są jedynie ze zmianami stężeń indywiduów znajdujących się na granicy faz a/m. Wydaje się, że cząsteczki alkoholu odgrywają zasadniczą rolę w oscylacyjnym transporcie indywiduów z fazy donorowej lub membrany do fazy akceptorowej. Prawdopodobnie alkohol solwując HPI lub tworzące się odwrócone micle surfaktanta ułatwia ich dyfuzję i przechodzenie do fazy akceptorowej. Stężenie alkoholu wpływa na strukturę granicy faz a/m, na co wskazują różne charakterystyki oscylacyjne.

Mechanizm oscylacji, a w szczególności rola alkoholu, nie są jednak jeszcze w pełni rozpoznane i wymagają dalszych badań przy użyciu innych technik eksperymentalnych (chromatografia gazowa, jonowa i NMR).

Literatura

1. Larter R.: Oscillations and Spatial Nonuniformities in Membranes. *Chem. Rev.*, 1990, Vol. 90, p. 355–381.
2. Kihara S., Maeda K.: Membrane Oscillations and Ion Transport. *Prog. Surf. Sci.*, 1994, Vol.47, No 1/2, p. 1–54.
3. Yoshikawa K., Shoji M., Nakata S., Maeda S., Kawakami H.: An Excitable Liquid Membrane Possibly Mimicking the Sensing Mechanism of Taste. *Langmuir* 1988, vol. 4, p. 759-762.
4. Szpakowska M., Czaplicka I., Magnuszewska A., B. Nagy O.: On the possibility of using liquid membrane oscillators as taste sensors. *Proceedings of the 13th IGWT Symposium*

- Commodity Science in Global Quality Perspective, Vol. 1, p. 757 – 761, Maribor, Słowenia 2001.
5. 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.
 6. Arai K., Fukuyama S., Kusu F., Takamura K.: Role of surfactant in the electrical potential oscillation across a liquid membrane, *Electrochim. Acta*. 1995, Vol.10, No 18, p. 2913-2920.
 7. Yoshikawa K., Omochi T., Matsubara Y.: Chemoreception of sugars by an excitable liquid membrane. *Biophys. Chem.*, 1986, Vol. 23, p. 211-214.

Abstract

The kinetic curves of electrochemical potential difference between aqueous phases of liquid membrane oscillators containing benzyldimethyltetradecylammonium chloride or tetradecyltrimethylammonium bromide have been established. The ethanol concentration effect on the oscillatory characteristics has been investigated (Fig. 1, 2). They are similar independently of the kind of surfactant present in the system. Without ethanol in the aqueous donor phase no oscillations of electrochemical potential difference $E_{d/a}$ are observed (Fig. 1a). Histograms concerning the number of the same types of peaks and their logarithm of frequency of oscillation for systems containing different ethanol concentration have been made in order to clarify the difference in the manner of oscillations (Fig. 3, 4, 5). Ethanol molecules play an important role in oscillatory transport by influencing the molecular diffusion and interface structure of the investigated systems.