

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Zakład Towaroznawstwa Wydziału Zarządzania i Ekonomii

Rozprawa doktorska

**BADANIA OSCYLATORÓW
Z NITROBENZENOWĄ I NITROMETANOWĄ MEMBRANĄ CIEKŁĄ
ZAWIERAJĄCYCH OLEINIAN SODU**

Aneta Magnuszewska

Promotor: Prof. dr hab. inż. M. Szpakowska

Gdańsk 2009

*Serdecznie dziękuję Pani profesor Marii Szpakowskiej
za ukierunkowanie, cenne uwagi oraz nieocenioną w realizacji niniejszej
pracy pomoc i życzliwość.*

*Dziękuję też Panu profesorowi Ottowi B.Nagy za pomoc w interpretacji
wyników i konsultacje naukowe.*

*Dziękuję wszystkim osobom, które w mniejszym lub większym stopniu
przyczyniły się do powstania tej pracy.*

*W sposób szczególny dziękuję mojemu mężowi i dzieciom za okazaną
cierpliwość, miłość i pomoc.*

Spis najczęściej stosowanych skrótów i symboli	5
1. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	6
1.1. Wprowadzenie	6
1.2. Reakcje oscylacyjne.....	9
1.3. Wybrane modele matematyczne układów oscylacyjnych.....	10
1.4. Rodzaje oscylatorów	13
1.5. Oscylatory z membraną ciekłą i jonowym surfaktantem	15
1.5.1. Oscylatory z kationowym surfaktantem	17
1.5.2. Oscylatory z anionowym surfaktantem.....	27
1.6. Właściwości składników oscylatora z membraną ciekłą i anionowym surfaktantem....	48
1.7. Właściwości chaotyczne układów oscylacyjnych.....	58
1.8. Jakość produktów spożywczych	64
1.8.1. Metody badań jakości	65
1.8.2. Działanie zmysłu smaku.....	66
1.8.3. Sztuczne sensory smaku.....	74
1.9. Wybrane techniki badawcze	78
2. CEL I ZAKRES PRACY.....	83
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	85
3.1. Metodyka prowadzenia badań.....	85
3.1.1. Odczynniki	85
3.1.2. Sposób wykonania badań i analiza wyników.....	85
3.2. Wyznaczenie cmc oleinianu sodu.....	90
3.3. Badania oscylatorów ze stearynianem sodu.....	91
3.4. Badania oscylatorów z oleinianem sodu poniżej cmc.....	92
3.4.1. Charakterystyki oscylacyjne nitrobenzenowego oscylatora.....	92
3.4.2. Charakterystyki oscylacyjne nitrometanowego oscylatora	96
3.4.3. Charakterystyki oscylacyjne nitrometanowego oscylatora z wzajemnie wysyconymi fazami	100

3.5.	Interpretacja różnicy potencjału elektrycznego między fazami wodnymi oscylatora z anionowym surfaktantem	104
3.6.	Badanie składu faz oscylatora nitrometanowego metodą spektrofotometryczną i ¹ H-NMR	107
3.7.	Badania oscylatora z oleinianem sodu powyżej cmc	118
3.7.1.	Charakterystyki oscylacyjne nitrometanowego oscylatora	118
3.7.2.	Charakterystyki oscylacyjne nitrobenzenowego oscylatora	142
3.8.	Mechanizm oscylacji w nitrometanowym oscylatorze V z oleinianem sodu powyżej cmc	144
3.9.	Analiza matematyczna krzywych oscylacyjnych oscylatora z surfaktantem powyżej cmc	149
3.9.1.	Portrety fazowe	149
3.9.2.	Widma mocy poprzez transformację Gabora	161
4.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	166
	STRESZCZENIE	172
	BIBLIOGRAFIA	174
	ANEKS	194
	1. Widma spektrofotometryczne nitrometanu i 2,2' bipirydyny w wodzie	194
	2. Widma ¹ H-NMR wybranych składników faz oscylatora IV	196
	3. Widma mocy i przekroje widm mocy oscylatorów II – V	201
	SPIS PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW NA KONFERENCJACH	215

Spis najczęściej stosowanych skrótów i symboli

Skróty substancji chemicznych:

BDMTACl – chlorek benzylodimetylotetradecyloamoniowy

HPi - kwas pikrynowy (2,4,6 – trinitrofenol)

HTMABr – bromek heksadecylotrimetyloamoniowy

nB – nitrobenzen

nM - nitrometan

SDS – siarczan dodecylo sodowy

TBACl – chlorek tetrabutylamoniowy

Symbole greckie:

$\Delta E_{d/a}$ [mV] – różnica potencjału elektrycznego pomiędzy fazą donorową i akceptorową

$\Delta E_{d/a}^0$ [mV] - początkowa różnica potencjału elektrycznego między fazami wodnymi

$\Delta E_{d2/d1}$ [mV] - różnica potencjałów dyfuzyjnych w fazie donorowej

$\Delta E_{m2/m1}$ [mV] - różnica potencjałów dyfuzyjnych w fazie membranowej

$\Delta E_{a1/a2}$ [mV] - różnica potencjałów dyfuzyjnych w fazie akceptorowej

$\Delta E_{d1/m2}$ [mV] - różnica potencjałów między fazą donorową a membraną ciekłą

$\Delta E_{m1/a1}$ [mV] - różnica potencjałów między membraną a fazą akceptorową

ϵ_d – stała dielektryczna

ϵ_{\max} [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] – molowy współczynnik absorpcji w maksimum pasma absorpcyjnego

λ_{\max} – maksimum pasma absorpcyjnego

Ψ - potencjał dystrybucji

Ψ_G - potencjał Guya

Inne symbole:

A – absorpcja

a – wodna faza akceptorowa oscylatora

B-Ż – reakcja Bielousowa – Żabotyńskiego

c [M] – stężenie molowe

d – wodna faza donorowa oscylatora

d' – opóźnienie czasowe

E_p - potencjał polaryzacyjny

e – elektrody chlorosrebrowe

D [$m^2 \cdot s^{-1}$] - współczynnik dyfuzji

m – faza membranowa oscylatora

t [s] – czas

T [$^{\circ}C$] – temperatura

1. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1.1. Wprowadzenie

Zainteresowanie oscylacjami chemicznymi w sztucznych układach, jest następstwem badań prowadzonych nad zjawiskami występującymi w układach biologicznych [1]. Niektóre organizmy, narządy, tkanki i komórki podlegają rytmom biologicznym [2,3]. Zegar biologiczny organizmów żywych działa dzięki wewnętrznym procesom cyklicznym powtarzającym się co dobę [3]. Rytmom podlega także świat nieorganiczny np. samorzutne procesy wytrącania materii. Do nich można zaliczyć zjawiska Liesegang, związane z periodycznym wytrącaniem się osadu, powodujące powstawanie pierścieni (np. agat, malachit) [3,4]. Badania nad modelami układów biologicznych doprowadziły do odkrycia, poza ustrojem żywym, reakcji chemicznych, w których występują oscylacje różnych właściwości układu (np. napięcia międzyfazowego, stężenia reagentów) [5].

Samorzutne zmiany stanu układów są procesami nieodwracalnymi. Druga zasada termodynamiki podaje warunek konieczny zachodzenia procesów nieodwracalnych, gdy entropia otoczenia jest większa od zera. Entropia samego układu nie musi rosnać w trakcie każdego nieodwracalnego procesu. Może ona maleć pod warunkiem, że entropia otoczenia równocześnie wzrośnie w stopniu, co najmniej kompensującym spadek entropii układu [3,5,6-8].

Układy, w których występują reakcje oscylacyjne nazywa się oscylatorami. Mogą to być oscylacyjnie zachodzące reakcje chemiczne np. reakcja katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru, reakcje katalitycznego utleniania węglowodorów, elektrochemiczne reakcje na granicy metal – roztwór [3].

Ogólnie oscylatory dzieli się na homogeniczne i heterogeniczne [3,4]. Do pierwszej grupy oscylatorów zalicza się np. reakcję Bielousowa – Żabotyńskiego (B-Ż). Do oscylatorów heterogenicznych zalicza się niektóre układy elektrochemiczne, termochemiczne i biochemiczne [9].

Wśród oscylatorów heterogenicznych występują oscylatory membranowe z membraną stałą [2-4,10-26] oraz z membraną ciekłą [27-99]. Membrana stała to przegroda przepuszczalna dla wszystkich składników roztworów (np. spiek szklany, porcelana, żywica jonowymienna) lub błona selektywnie przepuszczająca odpowiednie składniki. Membrana ciekła jest to np. faza organiczna rozdzielająca dwie fazy ciekłe i nie mieszająca się z nimi.

Oscylatory membranowe dzieli się na biologiczne układy membranowe i sztuczne układy membranowe [100]. W celu zrozumienia skomplikowanych procesów zachodzących w komórkach organizmów żywych konstruowane są prostsze, sztuczne układy z membraną, naśladujące procesy biologiczne z wyeliminowaniem procesów ubocznych. Jednym z nich jest oscylator Teorella [15,16,101] skonstruowany w celu wyjaśnienia zjawisk elektrokinetycznych zachodzących w komórkach nerwowych.

Inne sztuczne układy to oscylatory z membraną ciekłą. Są to układy, w których dwie fazy wodne rozdzielone są membraną w postaci hydrofobowej cieczy nie mieszającej się z roztworami wodnymi. Zwykle w jednej z faz wodnych, zwanej fazą donorową, znajduje się odpowiedni kationowy lub anionowy surfaktant w mieszaninie alkohol – woda, zaś w drugiej fazie wodnej, zwanej akceptorową, znajdują się różne substancje chemiczne np. substancje odpowiadające za wrażenia smakowe. W takim trójfazowym oscylatorze obserwowano oscylacyjne zmiany niektórych parametrów (np. pH roztworu wodnego [20], różnicy potencjałów międzyfazowych [35], różnicy potencjałów elektrycznych między fazami wodnymi [33,49], napięcia międzyfazowego [27]).

Sporo prac poświęcono oscylatorom z membraną ciekłą i kationowym surfaktantem, a w szczególności z bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym (HTMABr) [28,30,34-36,53,80,85,102]. Dla oscylatorów z tym surfaktantem zaproponowano kilka mechanizmów wyjaśniających powstawanie oscylacji różnicy potencjałów elektrycznych między fazami wodnymi. Pierwszym z nich był mechanizm, oparty na badaniach w układach dwufazowych [103,104], który zakładał, że oscylacje potencjału elektrycznego zachodzą na granicy fazy donorowej z membraną ciekłą [34]. Inne mechanizmy zakładały, że oscylacje zachodzą na granicy fazy akceptorowej z membraną ciekłą [30,33]. Najbardziej uogólniony mechanizm oparty jest o kinetykę chemiczną [51,60,63,65,71,80,94] oraz o efekty hydrodynamiczne [90-92].

Prac dotyczących oscylatorów z anionowym surfaktantem jest znacznie mniej w porównaniu do badań oscylatorów zawierających kationowy surfaktant [22,27,29,30,35,38,40,49,53-55,102-106]. Prawdopodobnie przyczyną mniejszej liczby prac są trudności eksperymentalne. Obserwowane oscylacje charakteryzują się małą amplitudą (rzędu kilku mV), wielokrotnie mniejszą niż w przypadku oscylatorów z kationowym surfaktantem (200 - 400 mV) i często występują trudności eksperymentalne w odróżnieniu ich od szumów otoczenia.

Do badań używano następujących anionowych surfaktantów: siarczan dodecylo sodowy (SDS) [30,33,35,38,40-42,79,89], stearynian sodu [29] oraz oleinian sodu

[27,29,35,49,53,105]. Zasadniczym celem prac była charakterystyka występujących oscylacji. Prac dotyczących mechanizmu oscylacji jest niewiele [29,40]. Jeden z pierwszych mechanizmów zaproponowano w zespole Yoshikawy [29]. W mechanizmie tym sugerowano, że zasadniczą rolę w generowaniu oscylacji odgrywają procesy adsorpcji i desorpcji na granicach faz. Jednak tej tezy nie podparto żadnymi dowodami. Przeprowadzono dość proste modelowanie, które miało raczej na celu wykazanie, że różne krzywe oscylacyjne otrzymuje się w przypadku, gdy fazę donorową zaburza się substancją smakową należącą do jednej z czterech klas smaku (słodki, słony, gorzki i kwaśny). Badaniami objęte były tylko cztery podstawowe substancje należące do różnych klas smaku: sacharoza, chlorek chininy, chlorek sodu oraz kwas solny. Otrzymano krzywe oscylacyjne o różnej częstotliwości, amplitudzie pików, a nawet fazie. To sugerowało, że takie układy można by wykorzystać jako podstawa sensora smaku.

W pracy tej dodawano substancje odpowiadające za wrażenia smakowe do fazy donorowej i pomiary wykonywano po ustabilizowaniu się układu. Ta właściwość nie jest korzystna z punktu działania sensora, ponieważ czas odpowiedzi powinien być odpowiednio krótki.

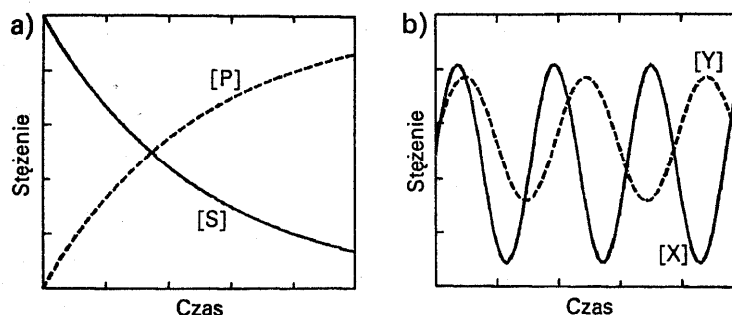
Praca ta zainspirowała innych badaczy, którzy próbowali zastosować oscylatory z membraną ciekłą do modelowania zmysłu smaku, a także do rozróżniania cząsteczek odpowiedzialnych za wrażenia smakowe [38,40,41,50,53,54,57-59,62,64,68,70].

Układy z anionowym surfaktantem charakteryzują się dużym oporem i są bardzo czułe na szumy z otoczenia. Wymagane jest odcięcie układu badawczego od wpływu otoczenia poprzez stosowanie np. klatki Faradaya. Nie jest to przestrzegane przez wielu autorów, dlatego często rejestrowane i przedstawione w literaturze [106] oscylacje zaburzone są szumami.

Nie znaleziono w literaturze systematycznych prac dotyczących wpływu różnych substancji odpowiadających za wrażenia smakowe na krzywe oscylacyjne w oscylatorach z anionowym surfaktantem. Również zaproponowany przez inny zespół jedyny mechanizm oscylacji w takich układach oparty był na niewielu wynikach eksperymentalnych i opierał się na nieprawidłowych założeniach [29]. W związku z powyższym przeprowadzono systematyczne prace nad oscylatorami z anionowym surfaktantem polegające na określeniu wpływu różnych parametrów na charakterystyki oscylacyjne oraz rozpoznanie mechanizmu oscylacji w takich układach [59,62,64,65,70,76,96,107]. Przeprowadzone badania miały wykazać również możliwość zastosowania oscylatorów z anionowym surfaktantem do rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe.

1.2. Reakcje oscylacyjne

Procesy chemiczne przebiegają ze zmianą stężenia substratów i produktów w czasie. Stężenie substancji wyjściowych maleje, a stężenie produktów rośnie (rys. 1.1a). Reakcje oscylacyjne są to takie reakcje, w których pewne, biorące w procesie udział reagenty, ulegają oscylacyjnym zmianom w czasie. Dotyczy to zwykle substancji przejściowych między substratami i produktami (rys. 1.1b) [3].



Rys. 1.1. Porównanie czasowych zmian stężeń: a) substratu i produktu w typowej reakcji chemicznej, b) substancji przejściowych w reakcji oscylacyjnej (opracowano na podstawie [3]).

Jedną z pierwszych doświadczalnie otrzymanych chemicznych reakcji oscylacyjnych była reakcja katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru [108]. Oscylacje zauważono również przy utlenianiu związków organicznych bromianem [109], w reakcjach katalitycznego utleniania węglowodorów, tlenku węgla [110], w reakcjach rozkładu kwasu mrówkowego i ditionianu oraz przy badaniu elektrochemicznych reakcji na granicy metal – roztwór [109]. Zjawiska te nie wzbudzały jednak większego zainteresowania podobnie jak modele Lotki i Volterry, opisujące reakcje chemiczne i mające periodyczne w czasie rozwiązania [111].

Dopiero po opisaniu reakcji Bielousowa, nastąpił przełom w zainteresowaniu się badaczy reakcjami oscylacyjnymi. Reakcja ta polega, w klasycznej wersji, na oscylacyjnym utlenianiu kwasu cytrynowego bromianem (V) w obecności jonów cezu jako katalizatora [3, 5, 112, 113]. W przypadku tej reakcji trudno było wykazać jakiegokolwiek „fizyczne” przyczyny periodycznych w czasie zmian stężeń reagentów. Późniejsze badania podjęte przez Żabotyńskiego [3] i współpracowników potwierdziły, że periodyczne w czasie zmiany stężeń reagentów wynikają z zachodzącej reakcji chemicznej.

Najwięcej reakcji oscylacyjnych występuje w układach biochemicznych, gdzie komórki odgrywają rolę reaktorów chemicznych. Przykładem mogą być procesy odpowiedzialne za pracę serca lub prawidłowe działanie układu nerwowego.

Do matematycznego modelowania układów oscylacyjnych konieczne jest opracowanie mechanizmu reakcji na podstawie otrzymanych wyników eksperymentalnych. Następnie

konieczny jest dobór odpowiedniego układu równań różniczkowych opisujących zmiany stężeń reagentów biorących udział w reakcji.

Mechanizmy chemicznych reakcji oscylacyjnych są zazwyczaj bardzo złożone i nie do końca poznane, jednak istnieją stosunkowo proste modele matematyczne układów oscylacyjnych, których analiza pozwala na identyfikację zasadniczych etapów będących źródłem zachowania oscylacyjnego obserwowanego w układach rzeczywistych.

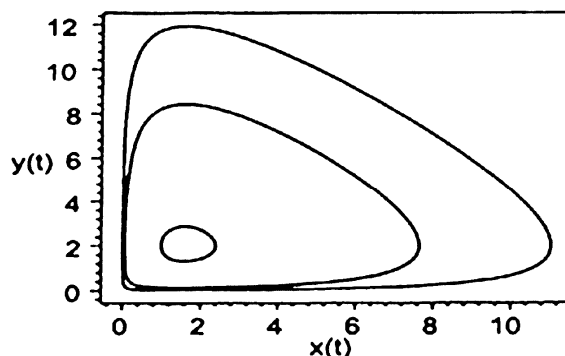
1.3. Wybrane modele matematyczne układów oscylacyjnych

Pierwszym modelem złożonego schematu reakcyjnego wykazującego oscylacje był **model Lotki – Volterry** [114]. W modelu tym nieodwracalna reakcja sumaryczna $A \rightarrow P$ przebiega zgodnie z mechanizmem:



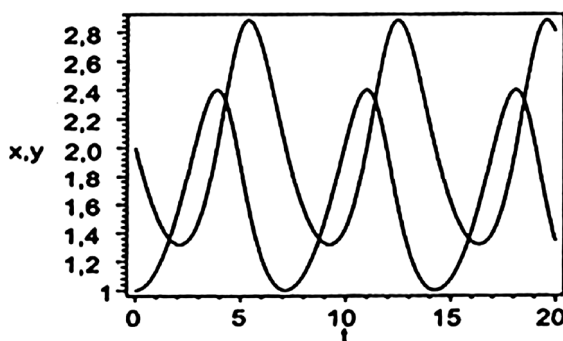
Wszystkie trzy etapy tego schematu są nieodwracalne. Dwie pierwsze reakcje są reakcjami autokatalitycznymi, tzn., że produkt reakcji jest jednocześnie substratem reakcji. Trzeci produkt reakcji P nie ma wpływu na pozostałe reakcje. Jeżeli reakcje te przebiegają w układzie zamkniętym, to substancja A ulega w końcu całkowitemu przekształceniu na produkt P. Schemat Lotki – Volterry można interpretować, jako model opisujący ewolucję populacji drapieżników (np. rysiów) Y i ich ofiar X (np. zajęcy). Równanie 1.1 jest obrazem rozmnażania się zajęcy z szybkością proporcjonalną do ilości dostępnego pożywienia A i liczby żywych zajęcy X. Równanie 1.2 opisuje rozmnażanie się rysiów z szybkością proporcjonalną do liczby żywych rysiów i do liczby żywych zajęcy będących ich pożywieniem. Równanie 1.3 przedstawia zanik populacji rysiów w wyniku naturalnej śmierci z szybkością proporcjonalną do liczby żywych rysiów. Jeśli ilość pożywienia A jest stała, to powstaje pytanie, czy populacje zajęcy i rysiów osiągną stałą wielkość.

Proponowane równania kinetyczne dla podanego wyżej schematu, przy założeniu, że $A = \text{const}$, prowadzą do dwóch możliwych rozwiązań: pierwsze rozwiązanie odpowiada wymarciu obydwu populacji, drugie zaś odpowiada dwóm stanom stacjonarnym o skończonych wielkościach obydwu populacji. Przy stałym stężeniu A można się spodziewać, że układ będzie dążył do jednego ze stanów stacjonarnych. Okazuje się jednak, że stężenia ($[X]$ i $[Y]$) wykonują zsynchronizowane oscylacje w czasie (rys. 1.2).



Rys. 1.2. Oscylacje [X], [Y] w modelu Lotki – Volterry (opracowano na podstawie [114]).

Z portretu fazowego wyrażającego zależność stężenia Y od X (rys. 1.3) wynika, że oscylacje w modelu Lotki – Volterry zależą od początkowych wartości stężeń X_0 i Y_0 . Model ten nie posiada cyklu granicznego, tzn. oscylującej trajektorii, do której dążyłyby trajektorie fazowe dla różnych wartości początkowych.

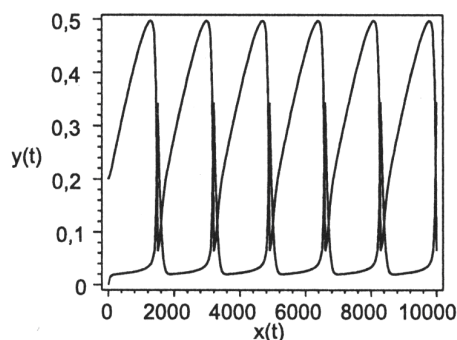


Rys. 1.3. Portret fazowy dla modelu Lotki – Volterry (opracowano na podstawie [114]).

Pierwszy model oscylacji w układzie chemicznym, który wykazuje istnienie cyklu granicznego nazwano **Brusselotorem** [3].

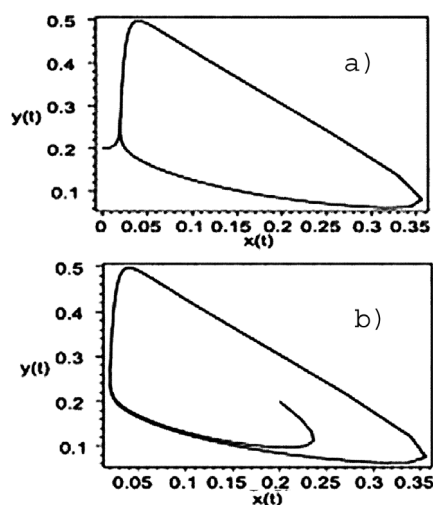


W modelu tym zakłada się, że stężenie substancji $A = \text{const}$, $B = \text{const}$. Można to interpretować jako znaczny nadmiar A i B lub, że ubytek A i B uzupełniany jest w sposób ciągły. Zależność stężeń [Y] i [X] przedstawiono na rys. 1.4.



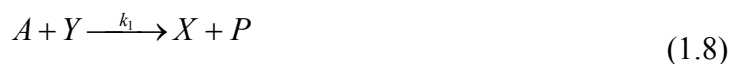
Rys. 1.4. Oscylacje [X], [Y] w modelu Brusselatora (opracowano na podstawie [114]).

Natomiast z portretów fazowych widać, że trajektorie Brusselatora dążą, niezależnie od stężeń początkowych X_0 i Y_0 do jednej trajektorii będącej cyklem granicznym (rys. 1.5).



Rys. 1.5. Portret fazowy dla Brusselatora: a) zależność [X] i [Y] od czasu, b) zależność [X] i [Y] od czasu dla innych warunków początkowych (opracowano na podstawie [114]).

Inny model zaproponowany przez Field'a i Noyes'a nosi nazwę **Oregonator**. Model ten stworzono, aby wyjaśnić złożone zachowanie się reakcji Bielousowa – Żabotyńskiego. Oregonator przedstawia uproszczony mechanizm reakcji B-Ż w postaci:



gdzie: $A=3\text{BrO}_3^-$, $X=\text{HBrO}_2$, $Y=\text{Br}^-$, $P=\text{HOBr}$, $Z=\text{Ce}^{1+}$.

Współczynnik stechiometryczny f w równaniu 1.12 jest dobierany tak, aby uwzględnić efekty etapów reakcji B-Ż nie występujących bezpośrednio w schemacie Oregonatora.

Model Lotki – Volterra ma jedno stężenie zmienne w czasie, Brusselator ma dwa stężenia, Oregonator posiada zaś trzy zmienne stężenia. Wraz ze wzrostem zmiennych model staje się bardziej złożony.

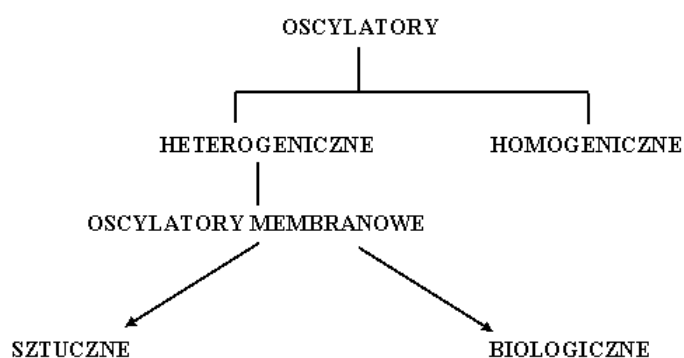
1.4. Rodzaje oscylatorów

Jak wspomniano wcześniej układy, w których procesy lub reakcje zachodzą oscylacyjnie, nazywa się oscylatorami. Oscylacje powstają w układach nierównowagowych, tzn. dalekich od stanu równowagi [2-4]. Zachodzą one np. w komórkach nerwowych (neurony), czy w komórkach mięśnia sercowego. Zjawiska oscylacyjne odgrywają też dużą rolę w otaczającym świecie np. samoorganizacja materii w skali mikro (zespoły atomów i cząsteczek) lub w skali makro (układy planetarne, galaktyki, gromady galaktyk). Mogą one zachodzić również w układach sztucznych, które są przedmiotem niniejszej pracy.

Układy nierównowagowe charakteryzują się opisem termodynamiki nieliniowej i obejmują etapy sprzężeń zwrotnych. Jeden z nich to autokataliza, czyli dodatnie sprzężenie zwrotne, drugie to autoinhibicja, czyli ujemne sprzężenie zwrotne [5].

Oscylacje powstają wówczas, gdy występujące w układzie zaburzenie pod wpływem bodźców, czyli sił termodynamicznych, likwidowane jest przez zjawisko dyssypacji, czyli rozpraszania energii [5-8]. Tymi bodźcami może być gradient stężenia substancji, różnica potencjału elektrycznego, czy pH roztworu.

Ogólnie oscylatory dzieli się na homogeniczne i heterogeniczne [3] (rys. 1.6).



Rys. 1.6. Podział oscylatorów (opracowano na podstawie [3]).

Do grupy oscylatorów homogenicznych zalicza się np. reakcję B – Ż. Do oscylatorów heterogenicznych zalicza się niektóre układy elektrochemiczne, termochemiczne i biochemiczne [3,5,115]. Wśród oscylatorów heterogenicznych na szczególną uwagę

zasługuje liczna grupa oscylatorów membranowych [104,116,117]. Posiadają one przegrodę przepuszczalną dla wszystkich składników roztworów lub błonę przepuszczalną jedynie dla cząsteczek rozpuszczalnika lub substancji rozpuszczonej zwanej membraną [118]. Oscylatory membranowe dzieli się na biologiczne układy membranowe i sztuczne oscylatory membranowe.

Biologiczne oscylatory membranowe charakteryzują się istnieniem membrany w postaci błony komórkowej i są to najbardziej złożone układy oscylacyjne. Oscylacje membranowe zachodzące w komórkach to złożone procesy [2]. Podstawowy problem polega na tym, że czasami trudno odgadnąć czy zjawiska oscylacyjne wynikają z samej charakterystyki błony komórkowej, czy też związane są z procesami zachodzącymi wewnątrz komórki (cytoplazmie). Pomimo tego, że są to dwa odrębne układy oscylacyjne mogą one ze sobą współdziałać, a sprzężenie to związane jest z selektywnym transportem jonów przez błony komórkowe. To współdziałanie wykorzystano w badaniach mających na celu poznanie struktur reaktywnych kanałów błonowych odpowiedzialnych m. in. za działanie tzw. pompy sodowo – potasowej [119].

Wykazano, że pobudzone elektrycznie naturalne membrany mają charakterystykę prądowo – napięciowo z obszarami ujemnej rezystancji. Takie membrany mogą więc zachowywać się bistabilnie i w różny sposób reagować na działanie pojedynczego bodźca (odpowiedzią może być np. zmiana różnicy potencjałów po obu stronach membrany). Taką pobudliwość zaobserwowano w niektórych komórkach jajowych. Procesy zachodzące w komórkach mogą przebiegać periodycznie i chaotycznie, co powoduje, że poznanie tych mechanizmów następuje z wieloma trudnościami.

Przykładem sztucznych oscylatorów membranowych będących uproszczonym modelem naturalnych błon komórkowych są układy ze membranami lipidowymi składającymi się z dwóch warstw [3,120]. Można również membranę sporządzić przez nasycenie porowatego materiału odpowiednim związkami organicznymi np. estrem fosforowym kwasu oleinowego (DOPH). Badania z takimi membranami były prowadzone między innymi w Japonii [24,25,121,122].

Innym przykładem sztucznego oscylatora jest układ z unieruchomionym w membranie enzymem (np. papaina), który katalizuje hydrolizę estru etylowego benzoilo-L-argininy, znajdującego się w roztworze wodnym. W układzie takim pojawiają się spontaniczne oscylacje, którym towarzyszą zmiany potencjału membranowego [37].

Prostym, sztucznym układem membranowym, jest oscylator Teorella [123]. Zawiera on membranę porowatą ze spieku szklanego lub żywicy jonowymiennej, która rozdziela dwa

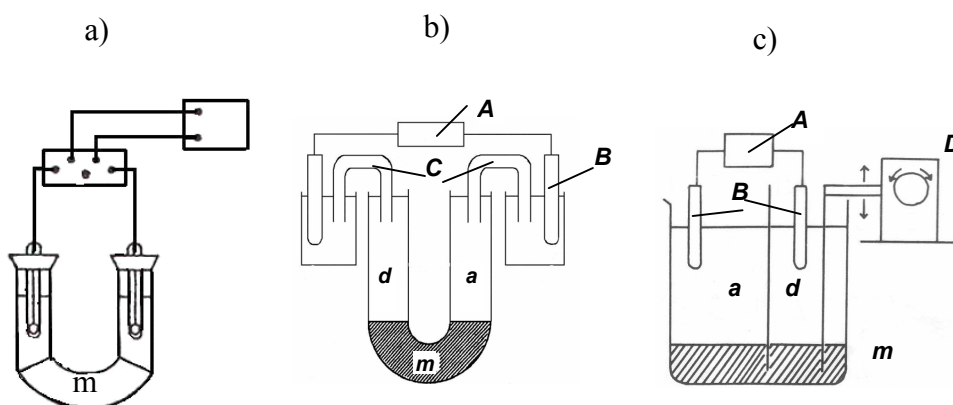
roztwory NaCl o różnych stężeniach i poziomach cieczy umieszczone w dwu komorach. Dzięki narzuceniu stałego prądu elektrycznego obserwowane są oscylacje ciśnienia hydrostatycznego oraz różnicy potencjałów po obu stronach membrany.

Szczególnym przypadkiem sztucznych oscylatorów są oscylatory z ciekłymi membranami będące przedmiotem badań przedstawionych w tej pracy.

1.5. Oscylatory z membraną ciekłą i jonowym surfaktantem

Są to trójfazowe układy oscylacyjne, w których membranę ciekłą stanowi hydrofobowa faza organiczna zwana membraną (m) rozdzielająca dwa roztwory wodne tj. fazę donorową (d) i fazę akceptorową (a). Faza donorowa zawiera najczęściej kationowy [28] lub anionowy [29] surfaktant, rozpuszczony w mieszaninie alkohol-woda, natomiast w wodnej fazie akceptorowej mogą znajdować się różne substancje w tym substancje odpowiedzialne za wrażenia smakowe. Po naniesieniu wszystkich faz rozpoczyna się samorzutne przechodzenie składników z jednej fazy do drugiej. Jednocześnie obserwuje się oscylacyjne zmiany różnicy potencjału elektrycznego między fazami wodnymi ($\Delta E_{d/a}$).

W literaturze opisano różne rozwiązania konstrukcyjne zestawów badawczych (rys. 1.7) do pomiaru różnicy potencjału elektrycznego. Najczęściej jednak stosowano zestaw badawczy przedstawiony na rys. 1.7a.



Rys. 1.7. Zestaw badawczy układów z grubowarstwową membraną ciekłą stosowany w pracach: a) [55,107,124], b) [28,29,41], c) [85]; A– pH/miliwoltomierz, B– elektrody Ag/AgCl/Cl⁻, C- klucz elektrolityczny, D– podnośnik, d– wodna faza donorowa zawierająca surfaktant i alkohol, a– wodna faza akceptorowa zawierająca różne związki chemiczne, m– membrana ciekła zawierająca hydrofobowy rozpuszczalnik i inny związek organiczny.

W trakcie procesu oscylacyjnego zachodzi transport surfaktantu przez membranę ciekłą z fazy donorowej do akceptorowej. Wielkością charakteryzującą ten transport jest strumień J [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$] określający liczbę moli jonów N przechodzących przez jednostkę powierzchni granicy faz S [cm^2] w jednostce czasu t [s]:

$$J = -\frac{dN}{dt \cdot S} = -\frac{V}{S} \cdot \frac{dc}{dt} \quad (1.13)$$

gdzie: V – objętość [cm³], c – stężenie [M]

Procesy dyfuzyjne zachodzące w warunkach stacjonarnych, w układach będących w pobliżu stanu równowagi, są opisywane I prawem Ficka (równanie 1.14) [125].

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.14)$$

Równanie to zakłada stałą w czasie siłę napędową tj. stały gradient stężenia [126]. Dla roztworów rzeczywistych współczynnik dyfuzji D [m²·s⁻¹] jest funkcją stężenia c [M] wzdłuż drogi przenoszenia dx [m].

W niniejszej pracy badane są układy w warunkach niestacjonarnych, dalekich od równowagi. Opisuje je II prawo Ficka (równanie 1.15), uwzględniające zmiany siły napędowej procesu dyfuzji w czasie [125]. Dla i-tego składnika równanie to przedstawia się następująco:

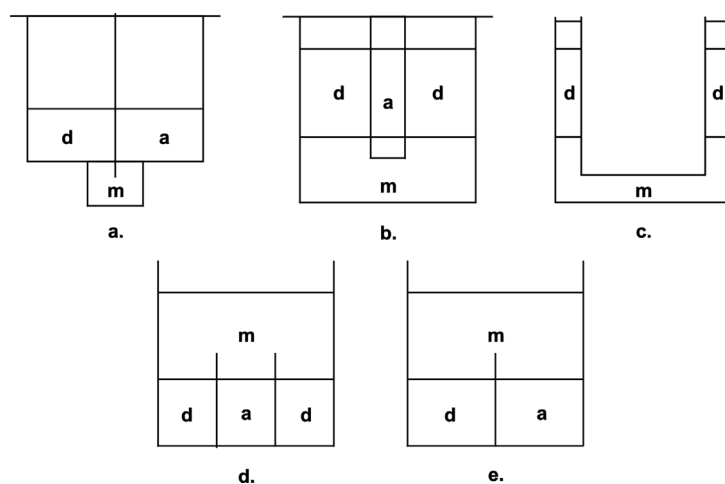
$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c_i}{\delta x^2} \quad (1.15)$$

Membrany ciekłe realizowane są w następujących konfiguracjach [118]:

- grubowarstwowe membrany ciekłe (bulk liquid membranes, BLM);
- emulsyjne membrany ciekłe (emulsion liquid membranes, ELM);
- immobilizowane membrany ciekłe lub inaczej osadzone na stałym podłożu (supported liquid membranes SLM);
- polimerowe membrany inkluzyjne (polymer inclusion membranes, PIM).

Grubowarstwowa membrana ciekła jest układem trójfazowym realizowanym w różnych naczynkach przedstawionych schematycznie na rys. 1.8 [127]. Najczęściej stosowanym rozwiązaniem konstrukcyjnym jest układ przedstawiony na rys. 1.8c [34,71,104,107]. Taki rodzaj membrany ciekłej był wykorzystywany w oscylatorach z membraną ciekłą i jonowym surfaktantem w niniejszej pracy.

Emulsyjna membrana ciekła składa się z dwóch nie mieszających się ze sobą faz, zazwyczaj wody w rozpuszczalniku organicznym, zdyspergowanych w trzeciej fazie ciągłej (najczęściej woda), nie mieszającej się z tym rozpuszczalnikiem. W konsekwencji, wewnętrzna faza wodna oddzielona jest od ciągłej fazy zewnętrznej fazą olejową, stanowiącą właściwą membranę, przez którą może odbywać się transport substancji [128].



Rys. 1.8. Układy membranowe z grubowarstwową membrana ciekłą: a, b, c-o gęstości większej od gęstości faz wodnych, d, e-o gęstości mniejszej od faz wodnych (opracowano na podstawie [127]).

Immobilizowana membrana ciekła to membrana, w której faza organiczna nie mieszająca się z fazami wodnymi utrzymywana jest siłami kapilarnymi w mikroporach podłoża polimerowego. W cieczy organicznej rozpuszczony jest wymiennicz jonowy (przenośnik), który działa selektywnie z przenoszonymi jonami [125].

Polimerowe membrany inkluzyjne inaczej zwane plastyfikowane membrany polimerowe (PIM) wykonuje się z cienkiego filmu polimeru zawierającego przenośnik i odpowiedni rozpuszczalnik organiczny (plastyfikator). Membrany te są bardziej jednorodne, przez co wykazują znaczną odporność na wymywanie przenośnika i rozpuszczalnika organicznego, a tym samym charakteryzują się zwiększoną stabilnością. Niestety strumień przez takie membrany jest niewielki. W ostatnich latach PIM zastosowano do transportu związków organicznych, cukrów prostych oraz wyodrębniania kwasu mlekowego [129-131].

1.5.1. Oscylatory z kationowym surfaktantem

Układy dwufazowe

Pierwsze oscylacje chemiczne w dwufazowym układzie woda – olej zaobserwowali Dupeyrat i Nakache [103,122,132,133]. Prace te kontynuował zespół Yoshikawy [104,39,134]. W układach dwufazowych stosowano jedynie surfaktanty kationowe znajdujące się w początkowo fazie wodnej. Faza organiczna składała się z rozpuszczalnika (1-nitropropan, 2-nitropropan), w którym rozpuszczano inne związki organiczne (np. kwas pikrynowy) [39,133]. W oscylatorach takich obserwowano oscylacyjne zmiany napięcia międzyfazowego oraz pH roztworu. W układach tych badano wpływ składu i stężenia składników obu faz na powstające oscylacje [39,103,132]. Pomiarów przeprowadzono w różnej

temperaturze, z mieszaniem i bez mieszania, w różnej odległości elektrod od granicy faz. Wykazano, że zbyt odległe ustawienie elektrod od granicy faz wpływa na zmniejszenie się amplitudy pików oscylacyjnych [39,104]. Stwierdzono również, że rodzaj kationowego surfaktantu i rozpuszczalnika organicznego nie wpływa w sposób znaczący na oscylacje.

Proponowano różne tezy dotyczące mechanizmu powstawania oscylacji pH, napięcia międzyfazowego czy potencjału elektrycznego [103,104,122,132,133]. Nakache i Dupeyrat uważają, że początek oscylacji związany jest ze zmianą napięcia międzyfazowego. Siłą napędową procesu jest różnica stężeń powodująca dyfuzję przez granicę faz [103]. Na powstawanie oscylacji według niektórych autorów ma bardzo istotny wpływ zjawisko konwekcji oraz efekty Marangoniego [122,133,135-139].

Yoshikawa sugeruje, że oscylacje potencjału międzyfazowego w układzie dwufazowym mogą być związane ze zmianami stężenia kationów surfaktantu oraz anionów pikrynianowych w pobliżu granicy faz oraz przechodzeniem surfaktantu do fazy organicznej w postaci odwróconych micel [104].

Układy trójfazowe

Opierając się w dużej mierze na układach dwufazowych skonstruowano oscylatory z trzema fazami typu woda – olej – woda [135,140-143].

Pierwsze prace dotyczące oscylatorów z grubowarstwową membraną ciekłą i kationowym surfaktantem zostały przeprowadzone w zespole Yoshikawy [28,34,36,39]. W fazie donorowej stosowano zazwyczaj bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (HTMABr) [28,34,39,144] rozpuszczony w mieszaninie etanol-woda. Membranę stanowił zazwyczaj nitrobenzen w którym rozpuszczony był kwas pikrynowy (HPi). W fazie akceptorowej najczęściej rozpuszczano NaCl lub sacharozę [28,144,145]. Elektrody były umieszczone w osobnych roztworach wodnych połączonych kluczem elektrolitycznym (rys. 1.7b). Po obu stronach membrany ciekłej wytwarzała się różnica potencjału elektrycznego zmieniająca się oscylacyjnie w czasie.

Przeprowadzono badania dotyczące wpływu rodzaju i stężenia alkoholu na charakterystyki oscylacyjne oscylatora z HTMABr [34]. Stwierdzono, że wzrost stężenia alkoholu powoduje wzrost amplitudy oscylacji. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkoholu wzrastała też częstotliwość oscylacji. Nie zaobserwowano oscylacji potencjału elektrycznego w przypadku braku alkoholu w fazie donorowej układu.

Zbadano również wpływ rodzaju cukru w fazie akceptorowej, stężenia składników wszystkich faz oscylatora oraz temperatury na oscylacje potencjału elektrycznego między

fazami wodnymi [28]. Na podstawie otrzymanych wyników dobrano warunki układu, w którym obserwowano w miarę regularne oscylacje o dużej amplitudzie (~ 300 – 400 mV). Do badań mechanizmu wybrano układ w którym fazę donorową stanowił HTMABr o początkowym stężeniu $5 \cdot 10^{-3}$ M w mieszaninie etanol (1,5 M) + woda, fazę organiczną stanowił HPI ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M) rozpuszczony w nitrobenzeniu, zaś fazę akceptorową stanowił wodny roztwór sacharozy (0,1 M).

Mechanizm oscylacji w oscylatorach z kationowym surfaktantem

Mechanizm Yoshikawy

W zespole Yoshikawy zaproponowano prosty mechanizm oscylacji, w którym zachodzą procesy adsorpcji, desorpcji i dyfuzji [34]. W mechanizmie założono, że oscylacje potencjału elektrycznego ($\Delta E_{d/a}$) pomiędzy fazą donorową i akceptorową generowane są na granicy fazy donorowej i membrany ciekłej (d/m). Założenie to nie zostało potwierdzone wynikami eksperymentalnymi. W modelu tym uważa się, że oscylacje związane są ze zmianą stężenia surfaktantu na granicy d/m oraz z gwałtownym odrywaniem się cząsteczek surfaktantu do membrany ciekłej, a następnie utworzeniem się w niej odwróconych miceli. Autorzy uważają, że $\Delta E_{d/a}$ jest algebraiczną sumą dwóch potencjałów elektrycznych na granicach poszczególnych faz ($\Delta E_{d/m}$, $\Delta E_{m/a}$) oraz potencjału dyfuzyjnego w membranie (ΔE_m) [34]:

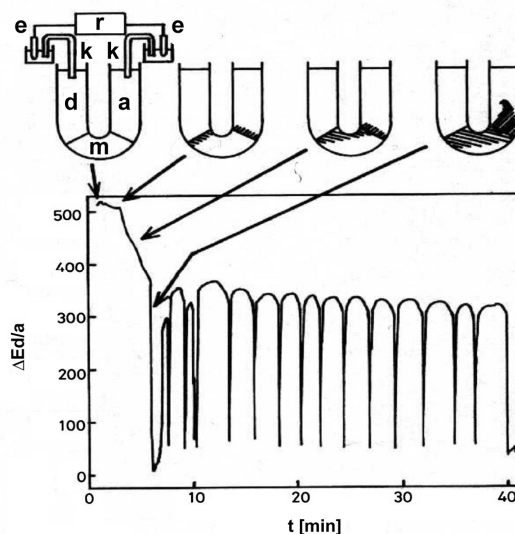
$$\Delta E_{d/a} = \Delta E_{d/m} + \Delta E_m + \Delta E_{m/a} \quad (1.16)$$

gdzie: $\Delta E_{d/a}$ – różnica potencjału elektrycznego pomiędzy fazą donorową i akceptorową,
 $\Delta E_{d/m}$ – różnica potencjału elektrycznego pomiędzy fazą donorową i membraną,
 $\Delta E_{m/a}$ – różnica potencjału elektrycznego pomiędzy membraną i fazą akceptorową,
 ΔE_m – potencjał dyfuzyjny w membranie ciekłej.

Mechanizm oscylacji miał charakter opisowy i nie był oparty na żadnych dodatkowych wynikach eksperymentalnych. Stąd założenia występowania odwróconych miceli w membranie ciekłej, w której stężenie surfaktantu było bardzo małe, oraz prostych miceli w fazie akceptorowej, gdzie stężenie surfaktantu nawet na końcu procesu było znikome wydają się być nieuzasadnione. Badania przeprowadzone w zespole Szpakowskiej dla analogicznego układu wykazały, że stężenie surfaktantu w fazie akceptorowej po czasie 3600 s wynosiło poniżej $1 \cdot 10^{-6}$ M [60]. Przy takim stężeniu nie jest możliwe powstawanie miceli w fazie wodnej ($cmc = 1,15 \cdot 10^{-3}$ M) [71,146]. Założenie tworzenia się micel w fazie akceptorowej jest bezsprzeczną wadą tego modelu.

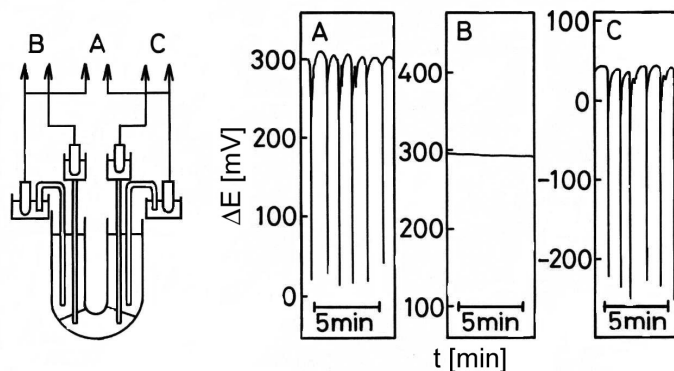
Mechanizm Arai

Arai obserwował, że w trakcie procesu granica faz d/m jest nieruchoma zaś na granicy faz a/m występują burzliwe ruchy cieczy (rys. 1.9).



Rys. 1.9. Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ w oscylatorze z membraną ciekłą (skład oscylatora: faza d: alkohol i HTMABr, membrana: roztwór HPi w nitrobenzenie, faza a: sacharoza), r – miliwoltomierz, e – elektrody chlorosrebrowe, k – klucze elektrolityczne, d – faza donorowa, a – faza akceptorowa, m – membrana ciekła (opracowano na podstawie [33]).

Zanotowano liniowe zmiany $\Delta E_{d/m}$ oraz oscylacyjne zmiany $\Delta E_{a/m}$ w trakcie procesu podobne do oscylacyjnych zmian $\Delta E_{d/a}$ (rys. 1.10).



Rys. 1.10. Oscylacyjne zmiany ΔE w oscylatorze z membraną ciekłą pomiędzy poszczególnymi fazami: A) $\Delta E_{d/a}$; B) $\Delta E_{d/m}$; C) $\Delta E_{m/a}$ (opracowano na podstawie [33]).

A zatem, na podstawie bezpośrednich badań różnicy potencjału pomiędzy poszczególnymi fazami udowodniono, że oscylacje $\Delta E_{d/a}$ są generowane na granicy faz a/m [33], a nie jak proponował Yoshikawa w swoim mechanizmie oscylacji na granicy faz d/m [34].

Mechanizm Maedy

Do badania mechanizmu powstawania oscylacji w układzie z kationowym surfaktantem wykorzystano technikę woltamperometrii [56]. Oznaczono stężenia HTMACl^+ , Cl^- , H^+ , Pi^- w fazie akceptorowej po zakończeniu procesu metodą spektrofotometryczną. Stwierdzono, że do fazy akceptorowej przechodzi znacznie więcej Cl^- niż HTMA^+ (kation ten występował w śladowych ilościach w tej fazie). Na tej podstawie uznano, że surfaktant praktycznie nie przechodzi do fazy akceptorowej. Autorzy uważają że, oscylacyjne zmiany różnicy potencjału elektrycznego związane są z przejściem jonów H^+ , Cl^- i Pi^- z membrany ciekłej do fazy akceptorowej. Należy podkreślić, że otrzymane wyniki są wątpliwe, gdyż jony dodatnie i ujemne po zakończeniu procesu nie bilansują się.

Mechanizm Pimienty

Inny mechanizm oparty o kinetykę Langmuir-Hinshelwood i obecność wolnych miejsc do adsorpcji na granicy faz d/m zaproponowała Pimienta dla oscylatora z dichloroetanem [80]. Badano układ składający się z HTMABr i n-butanolu w fazie donorowej oraz z HPi w CH_2Cl_2 . Na podstawie badań spektrofotometrycznych UV/VIS fazy organicznej udowodniono tworzenie się par jonowych 1:1 między jonami Pi^- i HTMABr^+ na granicy faz d/m. Pary te desorbują się do membrany ciekłej. Obecność n-butanolu odgrywa zasadniczą rolę w tworzeniu się tych par jonowych. W mechanizmie tym indywidua, ulegające adsorpcji (HTMABr^+ , Pi^- i n-butanol), walczą o stałą liczbę wolnych miejsc. Działanie n-butanolu utrudnia adsorpcję par jonowych surfaktantu z Pi^- i jego uwalnianie. Procesy adsorpcji i desorpcji wzmocnione są autokatalitycznym etapem związanym z adsorpcją n-butanolu w wolnych miejscach na granicy d/m.

Zaproponowany mechanizm został potwierdzony przez matematyczne modelowanie. Symulowane krzywe oscylacyjne otrzymano jednak przy nierealnych parametrach kinetycznych (np. bardzo wysokie stężenie wolnych miejsc na granicy faz równe 1 M) i nie wiadomo dla jakiego zakresu czasowego.

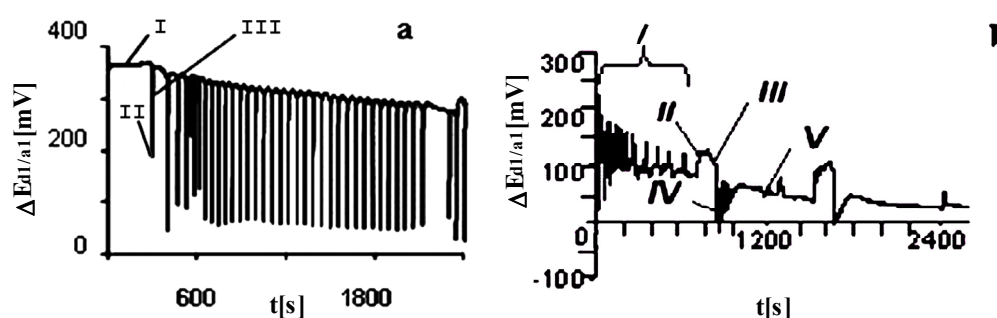
W zespole Pimienta prowadzono dalsze prace związane z udoskonaleniem mechanizmu oscylacji poprzez uwzględnienie efektów hydrodynamicznych [95].

Mechanizm Szpakowskiej

Mechanizm oparty o kinetykę chemiczną dla układów z kationowym surfaktantem, zaproponowano w zespole Szpakowskiej. Badano oscylatory z nitrometanową lub

nitrobenzenową membraną ciekłą zawierające HTMABr bądź BDMTACl (chlorek benzyldimetylotetradecyloamoniowy) (rys. 1.11).

Stosowano różne techniki eksperymentalne (potencjometria, spektrofotometria UV/VIS, NMR, chromatografia) do określenia zmian stężeń składników oscylatora w trakcie trwania procesu dynamicznego [51,60,107,146,147]. Stwierdzono, że przebiegi oscylacyjne zasadniczo są takie same dla obu układów zawierających HTMABr lub BDMTACl, co oznacza, że obecność grupy benzyłowej nie wpływa na dynamiczne zachowanie tych układów. Natomiast otrzymano inny przebieg krzywych kinetycznych w przypadku zastosowania różnych rozpuszczalników organicznych np. nitrobenzenu (rys. 1.11a) bądź nitrometanu (rys. 1.11b) w membranie ciekłej.



Rys. 1.11. Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ oscylatora zawierającego HTMABr: a) z membraną nitrobenzenową, b) z membraną nitrometanową (opracowano na podstawie [146]).

Stwierdzono, że położenie elektrod w obu fazach wodnych wpływa na charakterystyki oscylacyjne [50]. Zmierzone bezpośrednio wartości $\Delta E_{d/m}$ oraz $\Delta E_{a/m}$ i udowodniono, że oscylacje generowane są na granicy a/m [60,63] podobnie jak twierdził Arai w swoich pracach [33].

Oznaczono również stężenia indywiduów obecnych w fazie akceptorowej po zakończeniu procesu oscylacyjnego [60]. Okazało się, że obie fazy wodne zakwaszają się w trakcie trwania procesu oscylacyjnego, a stężenie jonów Br^- w fazie akceptorowej jest znacznie większe niż stężenie HTMA^+ , podobnie jak stwierdził to Maeda [56]. W trakcie procesu jony Pi^- nie przechodzą do fazy donorowej (bezbarwny roztwór), natomiast widoczne zażółcenie fazy akceptorowej wskazuje na jego obecność w tej fazie. Ten wniosek potwierdziły badania składu faz wodnych metodą spektrofotometryczną w trakcie procesu. Stwierdzono również, że różnica potencjałów między fazami wodnymi składa się głównie z sumy potencjałów na granicy faz d/m i a/m:

$$\Delta E_{d/a} = \Delta E_{d/m} - \Delta E_{a/m} \quad (1.17)$$

Na podstawie powyższych wyników eksperymentalnych zaproponowano mechanizm oscylacji dla oscylatora z nitrobenzenową membraną ciekłą charakteryzującego się występowaniem krzywej oscylacyjnej przedstawionej na rys. 1.11a [60,71,72]. Obejmuje on trzy etapy: I – okres indukcji bez oscylacji $\Delta E_{d/a}$, II – tworzenie pierwszego pików (obniżenie $\Delta E_{d/a}$), III – utworzenie pierwszego pików (wzrost $\Delta E_{d/a}$).

W etapie I na granicy d/m, kationy HTMA⁺ są wymieniane z jonami H⁺ z membrany ciekłej tworząc przy granicy d/m pary jonowe HTMAPi, które dyfundują przez membranę w pobliże granicy faz a/m. Granica faz d/m jest w pełni wysycona surfaktantem, zaś granica a/m jest od niego wolna.

W etapie II pary jonowe HTMAPi oraz HTMABr ulegają gwałtownej adsorpcji na granicy a/m zajmując wolne miejsca na powierzchni międzyfazowej. W membranie zachodzi reakcja wymiany HTMAPi z HPi powodująca powstawanie HBr. Związek ten, przechodzi do fazy akceptorowej nie biorąc udziału w oscylacji $\Delta E_{d/a}$. W wyniku tego stężenie Br⁻ jest większe po zakończeniu procesu w porównaniu ze stężeniem jonów HTMA⁺, które przechodzą do fazy akceptorowej poprzez proces adsorpcji i desorpcji [60].

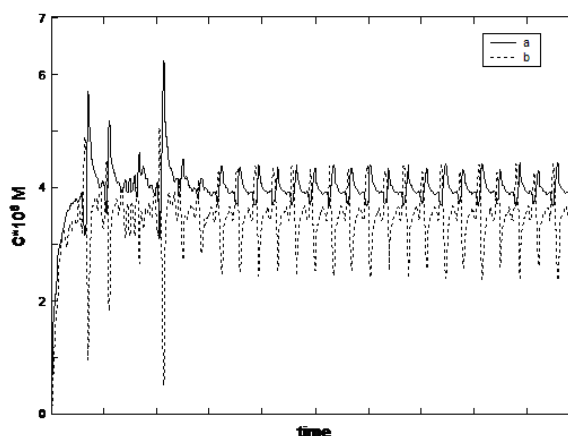
W etapie III cząsteczki surfaktantu ulegają gwałtownej desorpcji do fazy akceptorowej. Etapy II i III powtarzają się powodując powstawanie kolejnych pików oscylacyjnych (rys. 1.11a).

Mechanizm został zweryfikowany poprzez matematyczne modelowanie. Na podstawie zaproponowanych reakcji opisujących procesy: dyfuzji, adsorpcji, autokatalizy oraz desorpcji, zachodzących w trakcie procesu oscylacyjnego, wyprowadzono cztery nieliniowe równania różniczkowe wyrażające zmiany stężeń w czasie: HTMAPi, HTMABr, HTMA⁺I, I [60,71,72]. Założono, że dyfuzja HTMAPi oraz HTMABr, jest ustalona w czasie, a ich początkowe stężenia są stałe. Stężenie jonów HPi przyjęto również jako stałe ze względu na jego duży nadmiar w membranie. Założono, iż molekuly HTMAPi dyfundują wolniej niż HTMABr, co jest słuszne ze względu na wielkość cząsteczki. Założono też, że procesy adsorpcji zachodzą z taką samą szybkością, natomiast szybkość etapu autokatalitycznego jest większa niż odpowiedniego etapu nie katalitycznego. Jednocześnie proces desorpcji jest wolniejszy niż procesy adsorpcji na granicy a/m.

Otrzymane za pomocą symulacji wyniki dla dwóch indywidualów HTMAPi oraz HTMA⁺I przedstawiono na rys. 1.12. Charakter krzywych oscylacyjnych jest podobny z tym, że oscylacje HTMA⁺I mają większą amplitudę niż HTMAPi. Należy stwierdzić, że stężenia

pozostałych indywidualów zmieniają się również w sposób oscylacyjny. Otrzymane wyniki dowodzą, że proponowany mechanizm jest poprawny.

Drugim badanym układem charakteryzującym się innym przebiegiem krzywych oscylacyjnych był oscylator z nitrometanową membraną ciekłą charakteryzujący się występowaniem krzywej oscylacyjnej przedstawionej na rys. 1.11b. W układzie tym, w trakcie trwania procesu oscylacyjnego, powstaje nowa faza x między fazą organiczną i akceptorową. Krzywe oscylacyjne charakteryzują się występowaniem różnych typów pików oscylacyjnych.



Rys. 1.12. Matematyczna symulacja oscylacyjnych zachowań stężeń: a) HTMAPi, b) HTMA⁺I (opracowano na podstawie [60]).

Dla tego oscylatora zaproponowano pięcioetapowy przebieg procesu oscylacyjnego [63]. W pierwszym etapie zachodzą procesy dyfuzji HTMAPi i HTMABr do granicy a/m, tak jak w oscylatorze z nitrobenzenem. Jednocześnie następuje szybkie przechodzenie nitrometanu do faz wodnych, co powoduje przemieszczanie się cząsteczek surfaktantu do granicy a/m, na której zachodzi gwałtowna adsorpcja, a następnie desorpcja surfaktantu do powstającej fazy x. W kolejnych etapach zachodzą, podobnie jak w oscylatorze z nitrobenzenem, procesy adsorpcji par jonowych HTMAPi i HTMABr na granicy a/x, które wspomagane są procesem autokatalitycznym. Opisany mechanizm procesu uwzględnia reakcję wymiany między HTMAPi i HPi. Kolejne równania opisują procesy dyfuzji HTMAPi i HTMABr w fazie x. Granica x/a, na której zachodzi proces adsorpcji (wspomagany autokatalitycznie) i desorpcji surfaktantu do fazy a, jest okupowana przez HTMAPi i HTMABr, które zajmują wolne miejsca na tej granicy.

Mechanizm opisano 14 równaniami reakcji uwzględniającymi procesy dyfuzji, adsorpcji (także autokatalitycznej), desorpcji w fazach m i x oraz w pobliżu granic faz

[63,72]. Na podstawie tych równań wyprowadzono dziesięć nieliniowych równań różniczkowych. Równania te wyrażają zmiany stężeń następujących indywidualów w czasie: $HTMAPi_{mx}$, $HTMABr_{mx}$, $HTMAPi_l$, $HTMABr_l$, I , $HTMAPi_{xm}$, $HTMABr_{xm}$, $HTMAPi_{xa}$, $HTMA^+S$, $HTMABr_{ia}$ (oznaczenia indywidualów znajdują się w spisie symboli).

Podobnie, jak w przypadku modelowania oscylacji w układzie z nitrobenzenową membraną ciekłą, założono początkowe stężenie wolnych miejsc na granicach m/x i x/a (odpowiednio I_0 oraz S_0). Założono również że:

- dyfuzja $HTMAPi_{md}$, $HTMABr_{md}$ jest ustalona w czasie a ich stężenia są stałe,
- stężenie HPi w membranie jest stałe,
- dyfuzja molekuł $HTMAPi$ jest wolniejsza niż $HTMABr$ w fazach m i x,
- procesy adsorpcji obu par jonowych zachodzą z tą samą szybkością,
- szybkość etapu autokatalitycznego zachodzi szybciej niż odpowiedniego etapu nie katalitycznego,
- procesy desorpcji są wolniejsze niż procesy adsorpcji.

Wyniki symulacji wykazały, że jedynie stężenie $HTMA^+S$ rośnie monotonicznie (nieoscylacyjnie) w czasie. Stężenia pozostałych dziewięciu indywidualów zmieniają się oscylacyjne w czasie [63]. Zaobserwowano również, że oscylacje zachodzą w membranie (m) i w fazie x. Jest to ważna obserwacja, gdyż właśnie taka sytuacja może występować w przypadku transmisji pobudzeń w komórkach organizmów żywych.

Słabym punktem tego modelowania jest konieczność założenia zbyt dużego stężenia wolnych miejsc na granicach faz oraz szybszego procesu desorpcji niż adsorpcji. Powyższe założenia nie występują w zaproponowanym w tej pracy mechanizmie oscylacji opartym o kinetykę chemiczną w układzie z anionowym surfaktantem. Ponadto, mechanizm z anionowym surfaktantem zaproponowany w tej pracy nie wymaga założenia istnienia wolnych miejsc na granicy faz a/m.

Wpływ substancji odpowiadającej za wrażenia smakowe na krzywe oscylacyjne

Badania nad oscylatorem z membraną ciekłą i anionowym surfaktantem sugerują, że przebieg obserwowanych krzywych oscylacyjnych $\Delta E_{d/a}$ jest zależny od składu faz wodnych [28,29]. Jeśli w jednej z faz umieści się substancję odpowiedzialną za wrażenia smakowe można spodziewać się różnych krzywych oscylacyjnych. Stąd pomysł, aby takie układy zastosować do rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe.

W układach z kationowym surfaktantem wpływ niektórych substancji obecnych w fazie akceptorowej na krzywe oscylacyjne badał Arai [30,148]. Zaobserwowano różne

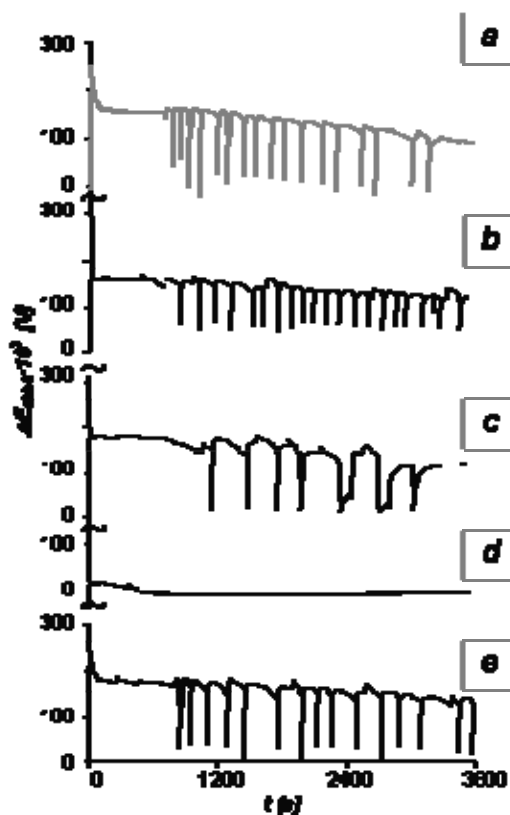
charakterystyki oscylacyjne. Zmieniała się nie tylko amplituda występowania oscylacji, ale również ich częstotliwość, a także czas indukcji oscylacji. Według autorów te właściwości można wykorzystać do rozróżniania substancji smakowych.

Yoshikawa badał oscylatory z kationowym surfaktantem w fazie donorowej i różnymi cukrami w fazie akceptorowej [28]. Otrzymane histogramy (zależności pomiędzy ilością pików i częstotliwością ich występowania) dwucukrów różniły się od histogramów otrzymanych dla monosacharydów. Zupełnie inny histogram otrzymano w przypadku glicyny.

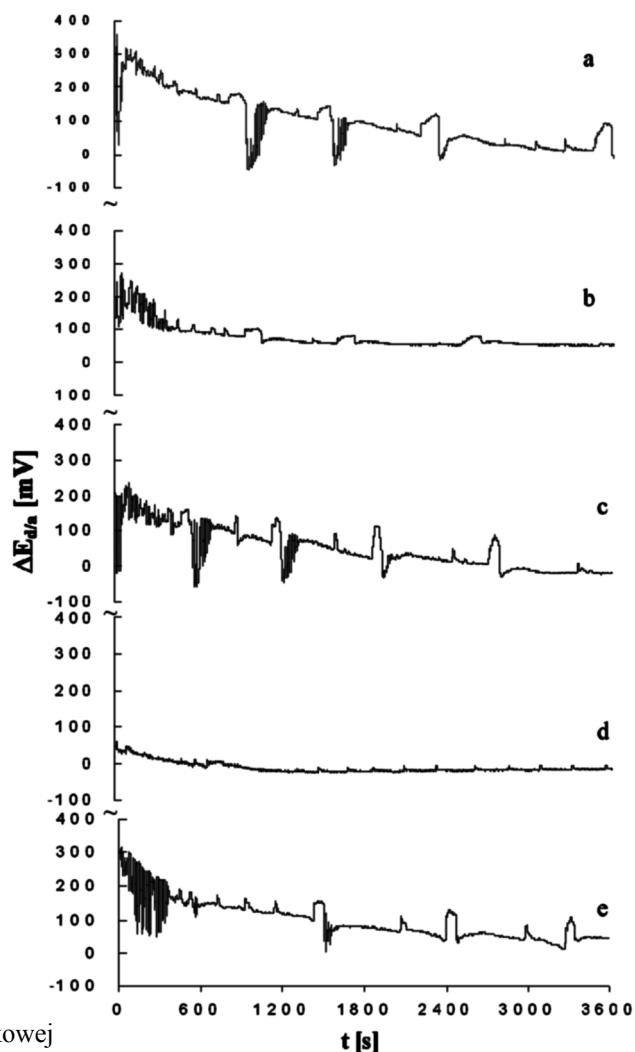
Inne próby rozróżnienia substancji smakowej podjęto w zespole Cucu [54], gdzie do opisu krzywych oscylacyjnych wykorzystano transformację Fouriera. Według autora, każda substancja o danym stężeniu ma swój własny zbiór częstotliwości występowania pików, który może być traktowany jako tzw. „odcisk palca” (fingerprint). Skorelowano częstotliwość występowania pierwszego pików widma Fouriera z indeksem smaku dla różnych substancji gorzkich. W przypadku substancji słonych uzyskano korelację między amplitudami pików oscylacyjnych a indeksem smaku. Wyniki te sugerowały, że oscylatory z kationowym surfaktantem mogą być wykorzystane do rozróżnienia substancji smakowych.

W zespole Szpakowskiej wykonywano systematyczne badania oscylatorów z kationowym surfaktantem dotyczące wpływu różnych substancji smakowych należących do pięciu różnych klas smaku (słodki, gorzki, słony, kwaśny i umami) [57,58,62,64,68,73].

Charakterystyki oscylacyjne dla nitrometanowego oscylatora z HTMABr w fazie donorowej i czterema substancjami należącymi do czterech klas smaku podano na rys. 1.13. Krzywe oscylacyjne dla nitrometanowego oscylatora z BDMTACl w fazie donorowej przedstawiono na rys. 1.14. Jak widać obserwuje się różne przebiegi zmian $\Delta E_{d/a}$ w czasie w zależności od zastosowanych substancji smakowych w układzie [58]. Krzywe te zostały opracowane matematycznie poprzez wyznaczenie portretów fazowych oraz zastosowanie transformacji Gabora polegającej na podziale serii danych na tzw. „okna” [57]. Otrzymane widmo częstości danego oscylatora, przy opracowaniu odpowiednio dużego zbioru danych, mogłoby być traktowane jako „odcisk palca” (fingerprint) danego układu [4]. Zastosowanie jej do oscylatorów z kationowym surfaktantem nie prowadzi do jednoznacznych wyników.



Rys. 1.13. Wpływ rodzaju substancji smakowej w fazie akceptorowej oscylatora z wysyconymi wzajemnie rozpuszczalnikami bez etanolu na przebieg zmian $\Delta E_{d2/a2}$: a) sacharoza (0,1 M), b) NaCl (0,1 M), c) CH_3COOH (0,1 M), d) chlorowodorek chininy (0,05 M), e) woda (opracowano na podstawie [146]).



Rys. 1.14. Wpływ rodzaju substancji smakowej w fazie akceptorowej oscylatora na przebieg zmian $\Delta E_{d2/a2}$: a) sacharoza (0,1 M); b) NaCl (0,1 M); c) kwas cytrynowy (0,1 M); d) chlorowodorek chininy (0,05 M); e) woda (opracowano na podstawie [58]).

1.5.2. Oscylatory z anionowym surfaktantem

Praca Yosikawy dotycząca oscylatora z oleinianem sodu w której zaburzano fazę donorową substancją odpowiedzialną za wrażenia smakowe [29] zainspirowała innych autorów do badania wpływu takich substancji na krzywe oscylacyjne [35,59,62,70,76,79,82,96,105,145,149]. Niektórzy autorzy podjęli się takich badań, pomimo trudności polegających na rejestracji krzywych oscylacyjnych o amplitudzie nawet 100 razy mniejszej niż w przypadku układów z kationowym surfaktantem. Tym niemniej tych prac jest znacznie mniej niż przypadku układów z kationowym surfaktantem.

Stosowano w fazie donorowej następujące anionowe surfaktanty: oleinian sodu, stearynian sodu lub SDS w mieszaninie alkohol – woda. W fazie akceptorowej umieszczano substancje odpowiedzialne za wrażenia smakowe. Membranę stanowił rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą (nitrobenzen, nitrometan, oktanol) z odpowiednim związkami organicznymi (2,2'-bipirydyna, kwas pikrynowy, pirydyna, α -aminonaftalen, octadecylamina, 1,6 - diaminoheksan, chlorek tetrabutylamoniowy) [27,32,33,38,40,41, 53,106].

Badano wpływ składu wszystkich trzech faz na otrzymane oscylacje $\Delta E_{d/a}$. Podjęto również próby wyjaśnienia mechanizmu powstawania oscylacji w tych oscylatorach. Wyniki uzyskane przez różnych autorów zostaną omówione poniżej.

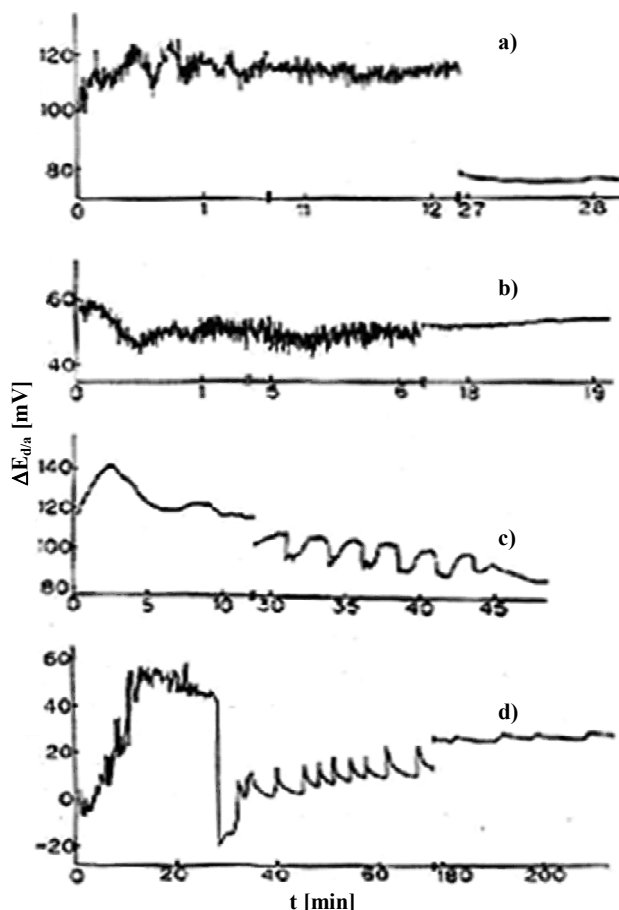
Wpływ składu fazy donorowej

Do badań użyto naczynka przedstawionego na rys. 1.7b. Stosowano SDS w fazie donorowej o różnym stężeniu [35]. Membranę stanowił nitrobenzen z rozpuszczoną w nim 2,2'-bipirydyną ($5 \cdot 10^{-3}$ M) + odpowiedni alkohol (20 % v/v). Fazę akceptorową stanowił roztwór wodny NaCl (0,5 M). Objętość roztworów wodnych wynosiła po 10 cm³ każda, natomiast membrany 4 cm³. Elektrody umieszczone były w odległości 3 cm od granicy faz. W układzie zmieniano początkowe stężenie surfaktantu oraz rodzaj alkoholu w fazie donorowej. Uzyskane charakterystyki oscylacyjne zmian potencjału elektrycznego w czasie przedstawiono na rys. 1.15.

Jak widać oscylacje różnicy potencjału elektrycznego pomiędzy fazami wodnymi są bardzo nieregularne i o małej amplitudzie (~ 10 mV). Ponadto podane przedziały czasowe dla każdego z przypadku są różne i trudno w takiej sytuacji porównać ze sobą otrzymane wyniki.

Potencjał początkowy oscylacji wynosił ~ 100 mV w układzie, gdy membrana zawierała 80 % v/v nitrobenzenu i 20 % v/v 1-propanolu, a w fazie donorowej znajdował się SDS o stężeniu 4 mM (rys. 1.15a). Wraz ze zmniejszeniem stężenia SDS (0,04 mM) początkowy potencjał elektryczny był prawie dwa razy mniejszy. Jednocześnie częstotliwość oscylacji wzrastała (rys. 1.15b). Autorzy stwierdzają, iż wzrost stężenia surfaktantu anionowego powoduje wzrost wartości potencjału początkowego. Wysunęli oni na tej podstawie wniosek, że istnieje bezpośredni związek pomiędzy wartością początkową potencjału elektrycznego a stężeniem ładunku surfaktantu na powierzchni granicy faz. Zauważono również, że amplituda i kształt oscylacji zmieniają się wraz z długością części alkilowej alkoholu.

Autorzy wnioskują, że ta sama prawidłowość występuje, gdy SDS jest zastąpiony anionowym surfaktantem o innej budowie strukturalnej np. p-etylobenzenosulfonianem sodowym lub o-dodecylobenzenosulfonianem sodowym. Według nich za oscylacje odpowiedzialna jest granica faz d/m. Kluczową rolę odgrywa tu zarówno alkohol, surfaktant, 2,2'-bipirydyna jak i NaCl. Bez tych związków nie obserwowano oscylacji w układzie. Krzywe eksperymentalne dotyczące układów z p-etylobenzenosulfonianem sodowym lub o-dodecylobenzenosulfonianem sodowym nie zostały przedstawione w omawianej pracy [35].

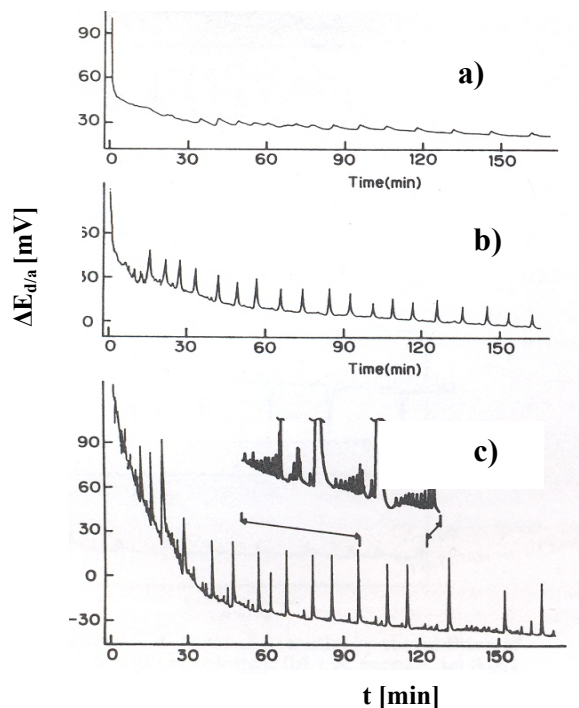


Rys. 1.15. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od rodzaju i stężenia alkoholu oraz surfaktantu w fazie donorowej: a) 1-propanol (20 % v/v), SDS (4 mM), b) 1-propanol (20 % v/v), SDS (0,04 mM), c) 1-butanol (20 % v/v), SDS (0,4 mM), d) 1-pentanol (20 % v/v), SDS (0,4 mM); faza akceptorowa: NaCl (0,5 M); membrana: 2,2'-bipirydyna w mieszaninie nitrobenzen (80 % v/v)+ alkohol (20 % v/v) (opracowano na podstawie [35]).

Inna publikacja przedstawia wyniki badań układu z oleinianem sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) i stearynianem sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M), w których obserwowano oscylacje potencjału elektrycznego pomiędzy fazami wodnymi [29]. Układ ten składał się z membrany zawierającej 2,2'-bipirydynę (5 mM) rozpuszczonej w nitrobenzenie, natomiast fazę akceptorową stanowił NaCl (0,5 M). Faza donorowa zawierała jeden z wymienionych surfaktantów + odpowiedni

alkohol (5 % v/v). Objętość faz wodnych wynosiła po 10 cm³ każda, natomiast objętość membrany wynosiła 4 cm³. Wyniki przedstawiono na rys. 1.16 i rys. 1.17.

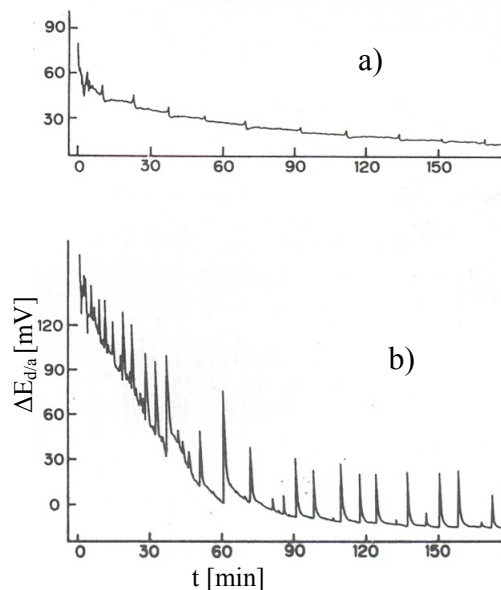
Yoshikawa zbadał wpływ hydrofobowości alkoholu na charakterystyki oscylacyjne stosując we wszystkich przypadkach stężenie alkoholu 5 % v/v (rys. 1.16).



Rys. 1.16. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od rodzaju alkoholu: a) oleinian sodu (0,1 mM) + etanol (5 % v/v), b) oleinian sodu (0,1 mM) + propanol (5 % v/v), c) oleinian sodu (0,1 mM) + n-butanol (5 % v/v), faza akceptorowa: NaCl (0,5 M) (opracowano na podstawie [29]).

Wykazano, że istotną rolę w oscylacjach potencjału elektrycznego odgrywa alkohol. Wraz ze zwiększeniem hydrofobowości alkoholu następuje wzrost amplitudy pików. Największą amplitudę oscylacji obserwowano w przypadku zastosowania n-butanolu w fazie donorowej (rys. 1.16c).

Taki sam efekt obserwuje się w układzie ze stearynianem sodu zawierającym alkohol (rys. 1.17).



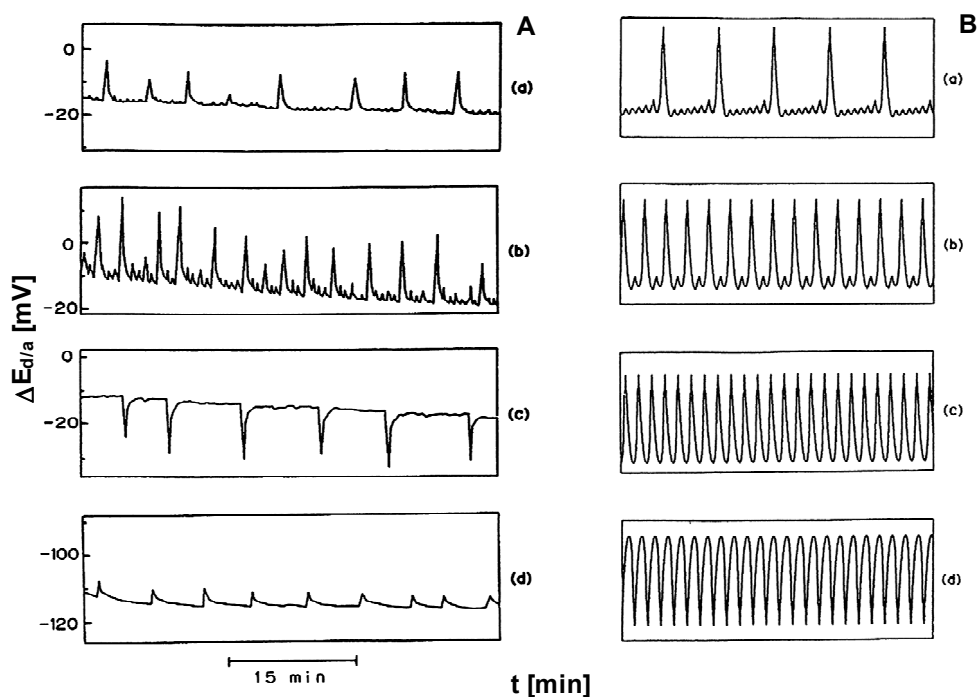
Rys. 1.17. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od rodzaju alkoholu: a) stearynian sodu (0,1 mM) + propanol (5 % v/v), b) stearynian sodu (0,1 mM) + n-butanol (5 % v/v); faza akceptorowa: NaCl (0,5 M) (opracowano na podstawie [29]).

Amplituda pików w układzie z n-propanolem wynosiła $\sim 1-2$ mV, podczas gdy z n-butanolem była znacznie większa (30 – 60 mV). Stąd w tej pracy zastosowano n-butanol jako alkohol w fazie donorowej.

W dalszych jednak pracach autorzy badali jedynie oleinian sodu tłumacząc, że aniony stearynowe tworzą bardziej sztywne i trwalsze monowarstwy na granicy faz d/m. Wykonane przeze mnie badania nad układem zawierającym stearynian sodu wykazały duże trudności związane z rozpuszczalnością stearynianu sodu w mieszaninie alkohol – woda.

Badano wpływ stężenia oleinianu sodu na krzywe oscylacyjne. Zauważono, że przy wyższych stężeniach oleinianu sodu (powyżej $0,1 \cdot 10^{-3}$ M), oscylacje stają się bardziej nieregularne i towarzyszy im spadek amplitudy. Ten ostatni wniosek nie został jednak potwierdzony żadnymi badaniami eksperymentalnymi. Również wniosek, że 2,2'-bipirydyna redukuje impedancję fazy organicznej i zmniejsza wpływ zewnętrznych szumów nie został poparty żadnymi wynikami eksperymentalnymi [29].

W omawianej pracy autorzy przedstawili krzywe oscylacyjne w układzie, w którym po nałożeniu wszystkich faz dodawano do fazy donorowej niewielką ilość ($0,5 \text{ cm}^3$) odpowiedniej substancji smakowej należącej do jednej z czterech klas smaku (NaCl, sacharoza, chlorek chininy, kwas solny). Po osiągnięciu stabilizacji otrzymano charakterystyki oscylacyjne (rys. 1.18) różniące się kształtem, amplitudą i częstotliwością powstałych pików.



Rys. 1.18. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w oscylatorach zawierających w fazie donorowej oleinian sodu (0,1 mM) + propanol (10 % v/v): A-krzywe oscylacyjne zaburzone: a- NaCl (0,1 M), b- sacharoza (1 M), c- chlorek chininy (0,001 M), d- HCl (0,03 M); B- numeryczna symulacja krzywych oscylacyjnych (opracowano na podstawie [29]).

W przypadku dodatku NaCl do fazy donorowej (rys. 1.18A-a) widoczne są małe nierytmiczne oscylacje o amplitudzie ~ 10 mV rozdzielone czasami pikami o znacznie mniejszej amplitudzie. W przypadku dodatku sacharozy do fazy donorowej, amplituda oscylacji jest znacznie większa. Widoczne są niewielkie szумы o amplitudzie ~ 1 mV (rys. 1.18A-b). W układzie z chlorkiem chininy generowane są piki o odwróconej fazie (rys. 1.18A-c). Natomiast dodatek HCl do fazy donorowej powoduje znaczne zmniejszenie amplitudy obserwowanych oscylacji. Trudno porównać jednak między sobą amplitudy otrzymanych pików oscylacyjnych w układach z różnymi substancjami smakowymi, gdyż autorzy stosowali różne stężenia tych substancji. Utrudnia to interpretację uzyskanych krzywych oscylacyjnych.

Mimo tak przeprowadzonych eksperymentów uniemożliwiających porównanie wyników w różnych układach, autorzy twierdzą, że oscylator z oleinianem sodu i n-butanolem może nadawać się do rozróżniania substancji odpowiadającej za wrażenia smakowe [29]. Wydaje się, że jest to bardzo daleko idący wniosek biorąc pod uwagę warunki przeprowadzonego eksperymentu: różne stężenia dodawanych substancji do fazy donorowej, zaburzanie fazy donorowej przez dodawanie do niej substancji smakowej w trakcie trwania oscylacji. Wątpliwe jest czy autorzy uzyskali stabilizację układu przed zmierzeniem

krzywych kinetycznych. Niestety autorzy nie podali po jakim czasie od dodania substancji do fazy donorowej rejestrowali krzywe oscylacyjne. Zagadnienie to jest bardzo ważne, gdyż procesy oscylacyjne są często chaotyczne i przez to bardzo wrażliwe na warunki początkowe. Stąd wnioski uzyskane w tej pracy, dotyczące wpływu substancji smakowych na krzywe oscylacyjne są wątpliwe i wymagają systematycznego zbadania, czego podjęto się w niniejszej pracy.

Pomimo wad przeprowadzonych eksperymentów, autorzy dokonali symulacji matematycznej uzyskanych krzywych kinetycznych (rys. 1.18B). Model matematyczny stojący u podstaw tej symulacji omówiony będzie w dalszej części tego rozdziału.

Trudności z badaniem oscylatorów z anionowym surfaktantem potwierdzają wyniki otrzymane przez Shaw [53]. Starła się ona powtórzyć eksperyment Yoshikawy [29] dla analogicznego układu. Niestety nie udało się jej zarejestrować żadnych oscylacji.

Oscylator z oleinianem sodu o innych stężeniach początkowych w fazie donorowej badany był również przez grupę Suzuki [27]. Układ badawczy był w całości izolowany od szumów zewnętrznych poprzez umieszczenie go w metalowym pudle. Badano oscylacje potencjału elektrycznego w przedziale czasowym od 2000 s do 8200 s (rys. 1.19). Oscylacje wystąpiły dopiero po upływie 2400 s o bardzo małej amplitudzie ~ 5 mV (rys. 1.19a) i z czasem malały do amplitudy ~ 2 mV (rys. 1.19c).

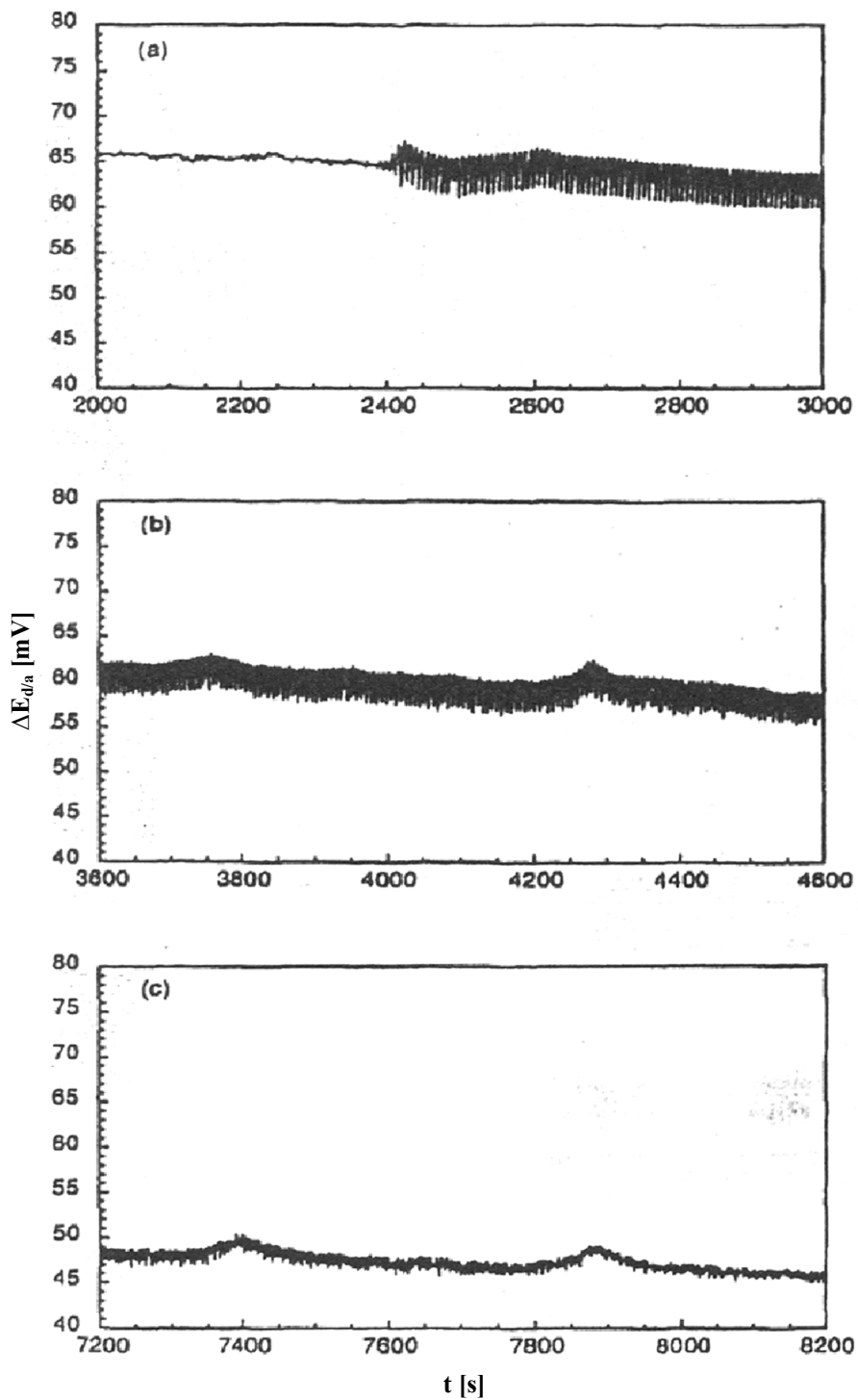
Mimo zastosowania pudła izolacyjnego wydaje się, że autor mierzył same szумы, które obserwowano dopiero po upływie 2400 s. Z tego ponownie widać jak trudno uzyskać miarodajne krzywe oscylacyjne w oscylatorach z anionowym surfaktantem.

Kolejne prace dotyczyły układów w których zamiast nitrobenzenu stosowano oktanol, czyli rozpuszczalnik o gęstości $< 1 \text{ g/cm}^3$ oraz SDS w fazie donorowej [32,33,38,40,41]. Zamiast aminy aromatycznej, stosowano chlorek tetrabutylamoniowy rozpuszczony w n-oktanolu. Zestaw badawczy do pomiaru różnicy potencjału między poszczególnymi fazami przedstawiono na rys. 1.20.

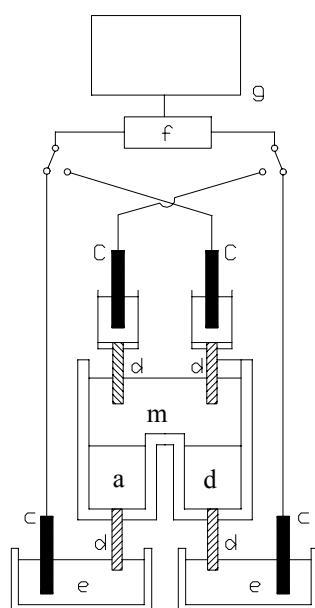
Układ z SDS miał następujący skład:

- faza donorowa - SDS (8 mM) i etanol (5 mM),
- faza akceptorowa - czysta woda,
- membrana - oktanol z chlorkiem tetrabutylamoniowym (TBACl) (5 mM).

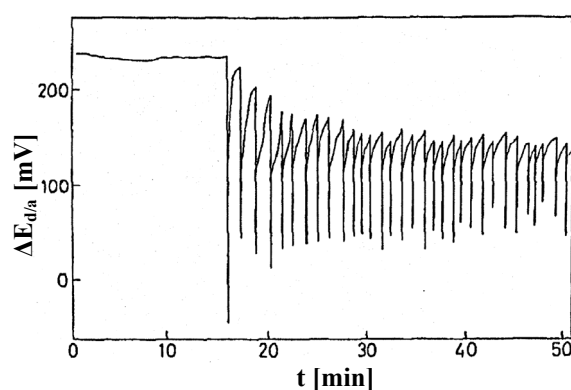
W takim oscylatorze obserwowano spontaniczne oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pomiędzy fazami wodnymi po okresie indukcji wynoszącym ~ 1000 s. (17 min na rys. 1.21). Obserwuje się najpierw pojedynczy pik o dużej amplitudzie, następnie pojawiają się piki o zmniejszającej się amplitudzie.



Rys. 1.19. Zmiany $\Delta E_{d/a}$, w oscylatorze zawierającym w fazie donorowej oleinian sodu (0,4 mM) + propanol (20 % v/v), w fazie akceptorowej NaCl (0,5 M), membranę stanowił nitrobenzen: a) krzywe oscylacyjne w przedziale czasowym 2000 s -3000 s, b) krzywe oscylacyjne w przedziale czasowym 3600 s-4600 s, c) krzywe oscylacyjne w przedziale czasowym 7200 s - 8200 s (opracowano na podstawie [27]).



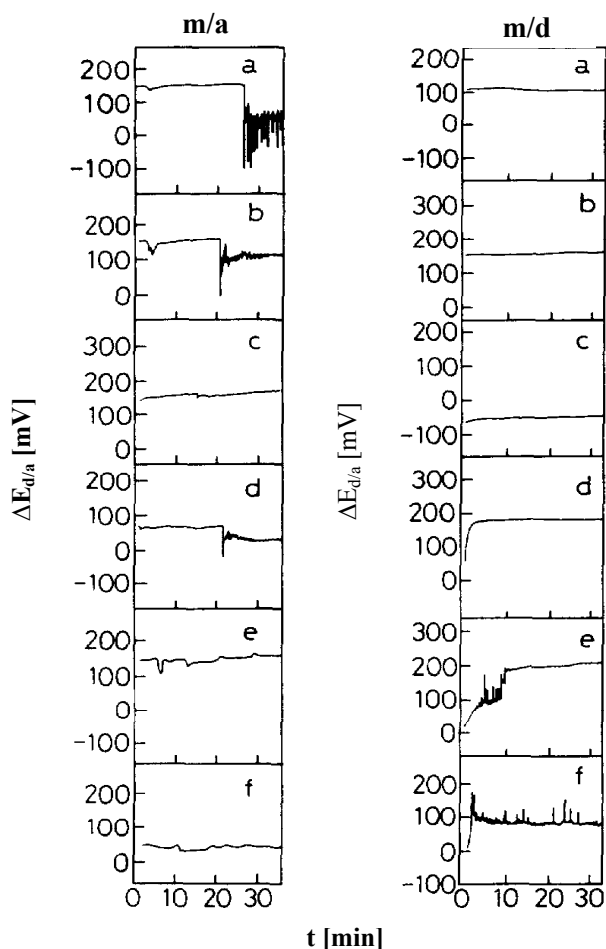
Rys. 1.20. Układ badawczy do pomiaru potencjału elektrycznego między poszczególnymi fazami: d oraz a - fazy wodne odpowiednio donorowa i akceptorowa, m - membrana oktanolowa, c - Ag/AgCl, d - KCl klucz elektrolityczny, e - nasycony roztwór KCl, f - potencjometr, g - rejestrator z pomiarem czasu (opracowano na podstawie [32,38]).



Rys. 1.21. Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ w oscylatorze z membraną ciekłą o składzie: faza d: SDS (8 mM) oraz etanol (5 mM); faza a: czysta woda; m: oktanol z rozpuszczonym TBACl (5 mM) (opracowano na podstawie [38]).

Zbadano również wpływ stężenia SDS i etanolu w fazie donorowej otrzymując wyniki przedstawione na rys. 1.22.

Stwierdzono, że na granicy m/a występują piki oscylacyjne o amplitudzie 200-250 mV z okresem drgań ~ 60 s, gdy w układzie znajdował się SDS o stężeniu 8 mM i etanol o stężeniu 5 mM (rys. 1.22a). Dla stężenia SDS poniżej 8 mM (rys. 1.22b, d-f), zmiany $\Delta E_{d/a}$ na tej granicy faz stawały się nieregularne, a amplituda pików oscylacyjnych malała wraz ze spadkiem stężenia SDS. W układzie nie zawierającym SDS (rys. 1.22c), na granicy m/a nie rejestrowano oscylacji.

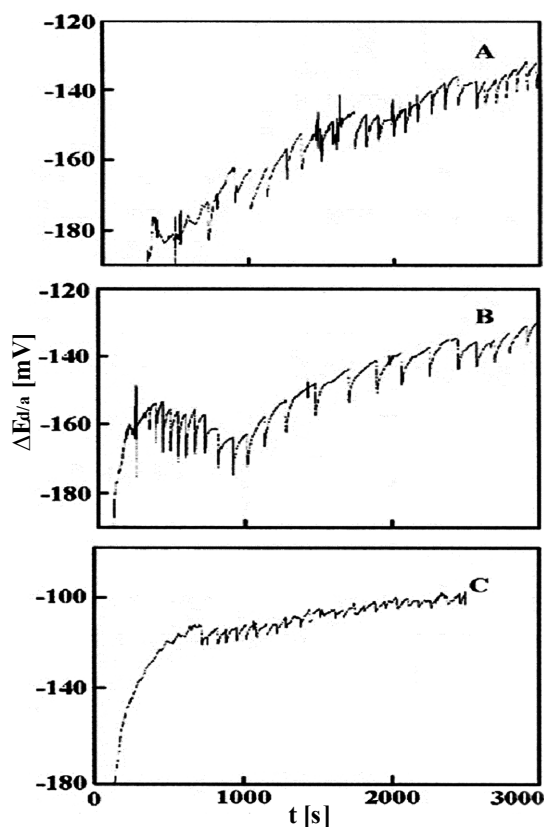


Rys. 1.22. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ na granicy faz m/a i m/d dla oscylatora z membraną oktanolową zawierającą chlorek tetrabutylamonowy (5 mM) przy różnych stężeniach SDS: a – 8 mM, b – 3 mM, c – 0 mM, d-f – 1 mM i etanolu: a-d – 5 M, e – 0.5 M, f – 0 M (opracowano na podstawie [32]).

Na granicy m/d nie obserwowano oscylacji, gdy stężenie etanolu wynosiło 5 M i stężenia SDS były w zakresie od 0 do 8 mM. Nieregularne oscylacje $\Delta E_{d/a}$ były notowane na tej granicy faz, kiedy w układzie nie było etanolu.

Autor wysunął więc wniosek, iż oscylacje potencjału elektrycznego mogą być generowane zarówno na granicy faz m/a jak i m/d, w zależności od stężenia SDS i etanolu.

Inni autorzy podjęli badania nad oscylatorami zawierającymi również membranę oktanolową jednak zamiast rozpuszczonego w membranie TBACl stosowano barbiton [89]. W fazie donorowej znajdował się SDS oraz etanol natomiast fazę akceptorową stanowił NaCl. Badano wpływ stężenia alkoholu etylowego w fazie donorowej na oscylacje $\Delta E_{d/a}$ (rys. 1.23).



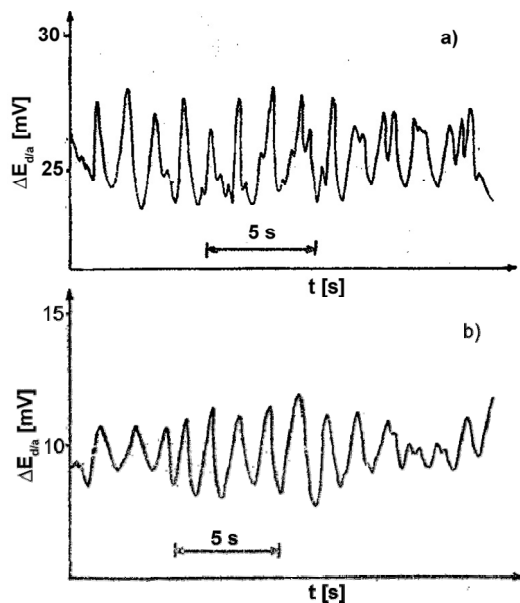
Rys. 1.23. Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ dla oscylatora z membraną oktanolową zawierającą barbiton (10 mM); faza d: SDS (8 mM) oraz etanol o różnym stężeniu: A- 5 % v/v, B-10 % v/v, C-15 % v/v; faza a: NaCl (0,1 M) (opracowano na podstawie [89]).

W pracy tej zauważono, że zanikają regularne oscylacje, gdy stężenie SDS jest niższe od 8 mM oraz, że nie występują wcale oscylacje, gdy w układzie brak jest surfaktantu. Ponadto stwierdzono, że alkohol obniża cmc surfaktantu w wodzie oraz, że wpływa on na kształt oscylacji w zależności od jego stężenia. Amplituda oscylacji drastycznie maleje, gdy stężenie alkoholu wynosi 15 % v/v (rys. 1.23c).

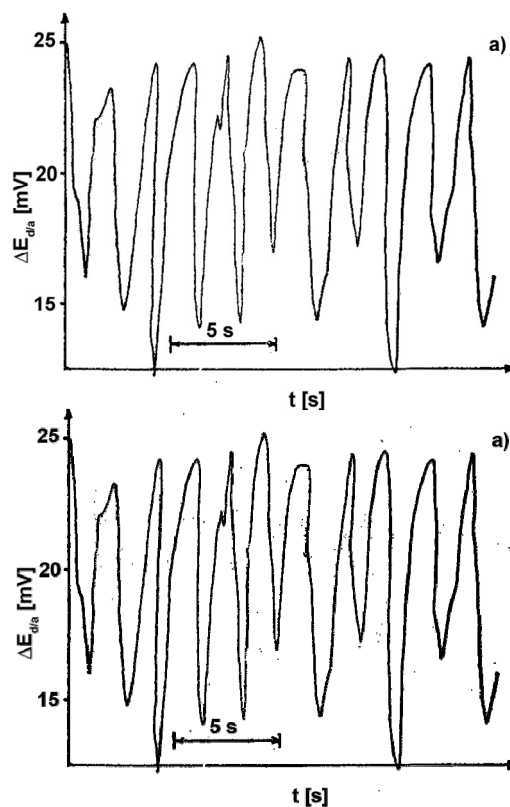
Wpływ składu membrany ciekłej

W membranie ciekłej stosowano w zasadzie dwa rozpuszczalniki organiczne: nitrobenzen [29] lub oktanol [32,33]. W membranie oktanolowej rozpuszczony był zawsze ten sam jonowy związek (TBACl). Natomiast w nitrobenzeniu rozpuszczano różne substancje (przeważnie aminy).

Svirschevsky badał [106] wpływ aminy rozpuszczonej w nitrobenzeniu z dodatkiem 20 % v/v propanolu na powstające oscylacje. Aminami tymi były: pirydyna, 1,6-diaminoheksan (rys. 1.24a i rys. 1.24b), α naftalen, oktadecyloamina (rys. 1.25a i rys. 1.25b). Układ zawierał także SDS (0,4 mM) w fazie donorowej oraz NaCl (0,5 M) w fazie akceptorowej.



Rys. 1.24. Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ w oscylatorze z membraną nitrobenzenową zawierającą: propanol (20% v/v) oraz α -pirydyna (10 mM), b - 1,6-diaminoheksan (5 mM), faza d: SDS (0,4 mM), faza a: NaCl (0,5 M) (opracowano na podstawie [106]).

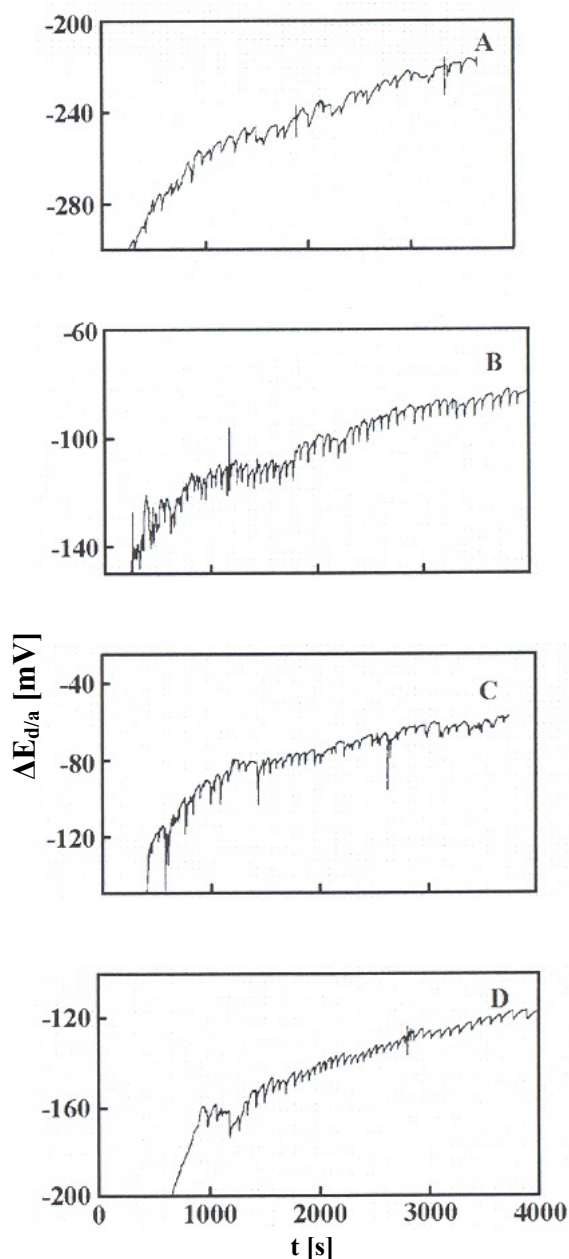


Rys. 1.25. Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ w oscylatorze z membraną nitrobenzenową zawierającą: a) propanol (20% v/v) oraz α - α -naftalen (10mM), b) oktadecyloamina (10 mM), faza d: SDS (0,4 mM), faza a: NaCl (0,5 M) (opracowano na podstawie [106]).

W fazie akceptorowej stosowano kwas octowy lub sacharozę. Jak wynika z rys. 1.24 i rys. 1.25 uzyskane oscylacje są trudne do interpretacji. Przebiegi krzywych są bardzo nieregularne i nawet autor nie podał zakresu przedziałów czasowych, a oś potencjału elektrycznego posiadała różne skale. Wydaje się, że autor nie ustrzegł się wpływu szumów na przebiegi oscylacyjnych zmian potencjału elektrycznego.

Przeanalizowano również krzywe oscylacyjne układu z membraną nitrobenzenową metodą Fouriera [54]. W fazie donorowej stosowano SDS rozpuszczony w wodzie + alkohol izobutyłowy, natomiast membraną stanowił nitrobenzen z rozpuszczonym kwasem pikrynowym (HPi). W fazie akceptorowej znajdowała się odpowiednia substancja smakowa. W pracy podano tylko kilka przykładowo otrzymanych krzywych oscylacyjnych dla wybranych substancji smakowych. Nie podano stężeń składników poszczególnych faz oscylatora.

Wyników eksperymentalnych dotyczących oscylatorów z membraną oktanolową jest znacznie mniej [89]. Badano wpływ stężenia substancji znajdującej się w membranie (barbiton) na oscylacje potencjału elektrycznego na granicach faz d/m oraz a/m (rys. 1.26). Autor nie dopatrył się korelacji między parametrami krzywych a stężeniem barbitonu.



Rys. 1.26. Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ dla oscylatora z membraną oktanolową zawierającą różne stężenia barbitonu: A- 0 mM, B-5 mM, C-8 mM, D-10 mM; faza d: SDS (8 mM) + etanol (10 % v/v), faza a: NaCl (0,1 M) (opracowano na podstawie [89]).

W niniejszej rozprawie doktorskiej zastosowano nitrometan i nitrobenzen, czyli rozpuszczalniki o gęstości większej niż woda. Prace z nitrometanową membraną ciekłą znajdującą się w oscylatorze z anionowym surfaktantem były prowadzone w zespole

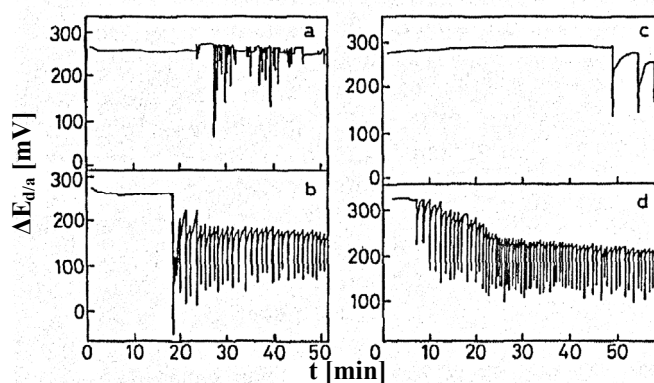
Szpakowskiej. Niniejsza praca dotyczy głównie oscylatorów nitrometanowych z oleinianem sodu. Jest to nowy rodzaj membrany ciekłej w oscylatorach membranowych z anionowym surfaktantem.

Wpływ składu fazy akceptorowej

Wyniki prezentowane w pracy [29] sugerują możliwość zastosowania oscylatorów z membraną ciekłą i anionowym surfaktantem jako podstawa sensora smaku. Jednak zaburzanie fazy donorowej oraz długi czas oczekiwania na stabilizację układu wydaje się wykluczać taką możliwość. Tym niemniej używanie takich układów do rozpoznawania substancji (molecular recognition) może być prawdopodobne.

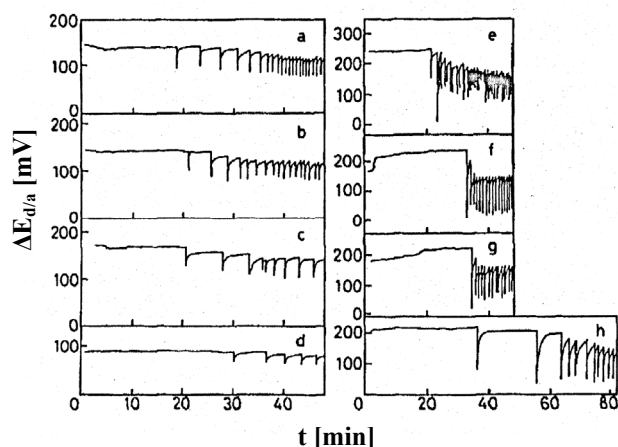
Jak dotąd przeprowadzono kilka prac w tym zakresie. Badano wpływ różnych substancji chemicznych znajdujących się w fazie akceptorowej np. chlorek tetraetyloamoniowy lub sól sodowa pentabarbitalu. Otrzymano oscylacje odmienne pod względem amplitudy i kształtu dla każdej z badanych substancji.

Dalsze badania nad oscylatorem o identycznym składzie [42] dotyczyły badań różnych lipidów (np. kwas oleinowy, cholesterol) (rys. 1.27) oraz leków (np. barbital, prokaina) (rys. 1.28) znajdujących się w fazie akceptorowej.



Rys. 1.27. Wpływ składu fazy akceptorowej na oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pomiędzy fazami wodnymi oscylatora: faza d: SDS (8 mM) oraz etanol (5 mM), membrana: oktanol z rozpuszczonym TBACl (5 mM); faza a: a-olej kameliowy (10 mM), b-kwas oleinowy (10 mM), c-fosfatodylcholina (10 mM), d-cholesterol (10 mM) (opracowano na podstawie [42]).

Dla wszystkich badanych substancji otrzymano różne oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pomiędzy fazami wodnymi. Otrzymane krzywe oscylacyjne różniły się czasem indukcji, amplitudą oscylacji oraz częstotliwością pików. Arai sugeruje, że tego typu oscylator mógłby stanowić podstawę nowego typu sensora [40].



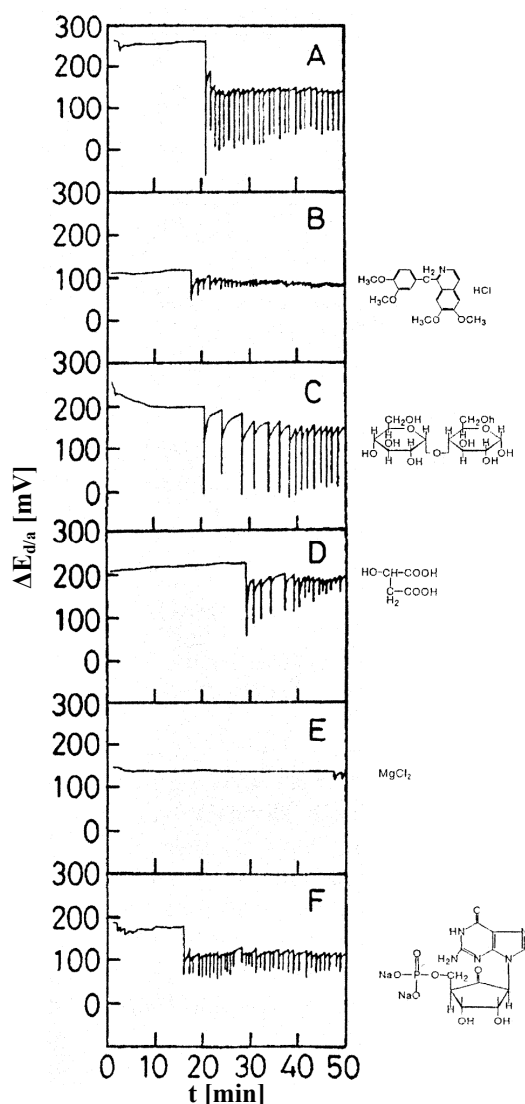
Rys. 1.28. Wpływ składu fazy akceptorowej na oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pomiędzy fazami wodnymi oscylatora: faza d: SDS (8 mM) oraz etanol (5 mM); membrana: oktanol z rozpuszczonym TBACl (5 mM); faza a: a-barbital (100 mM), b-albarbital (100 mM), c-fenobarbital (100 mM), d-amobarbital (100 mM), e-prokaina (0,5 mM), f-lidokaina (0,5 mM), g-tetrakaina (0,5 mM), h-dibukaina (0,5 mM) (opracowano na podstawie [42]).

W dalszych badaniach Arai zajął się substancjami odpowiedzialnymi za wrażenia smakowe [41]. Badania dotyczyły wybranych substancji należących do poszczególnych klas smaku lub mieszanin dwu substancji smakowych znajdujących się w fazie akceptorowej (rys. 1.29). Oscylator miał identyczny skład jak w poprzednich badaniach [38,40].

Zauważono, że dla substancji gorzkich, kwaśnych, słonych i umami wartość potencjału początkowego pomiędzy fazami wodnymi ($\Delta E_{d/a}$) maleje wraz ze wzrostem stężenia substancji smakowej. W pracy jednak nie podano wyników potwierdzających tę zależność. Otrzymane charakterystyki wyraźnie wskazują, że taki oscylator jest czuły na rodzaj substancji smakowej obecnej w fazie akceptorowej. Rodzaj substancji ma wpływ na amplitudę, częstotliwość oscylacji potencjału elektrycznego, a także na kształt oscylacji.

W cytowanej pracy [41] przedstawiono również wyniki dotyczące sztucznych słodzików (rys. 1.30).

Kształt oscylacji jest różny dla różnych substancji słodzących znajdujących się w fazie akceptorowej. Autorzy uważają, że różnice w przebiegu oscylacji potencjału elektrycznego mogą wynikać z budowy chemicznej substancji znajdujących się w fazie akceptorowej. Stwierdzono, że w przypadku sacharynianu sodu, amplituda oscylacji maleje przy stężeniu 0,01 mM natomiast przy stężeniu 1 M wykazuje bardziej smak gorzki aniżeli słodki. Wobec powyższego zauważalne jest, wg autorów, podobieństwo w kształcie oscylacji układów zawierających sacharynian sodu o dużym stężeniu z substancjami gorzkimi.

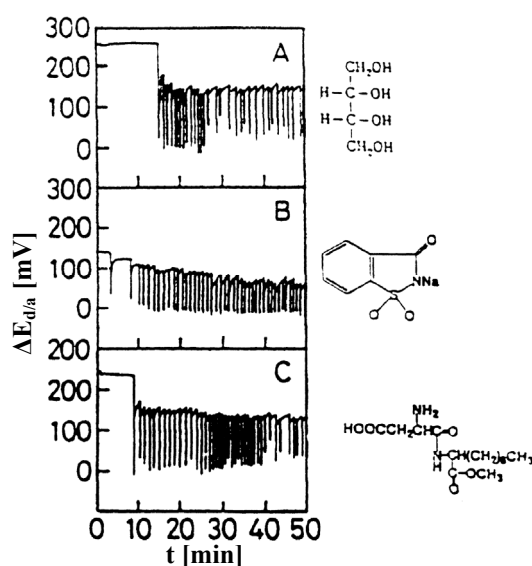


Rys. 1.29. Wpływ rodzaju substancji smakowych na oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pomiędzy fazami wodnymi oscylatora: faza d: SDS (8 mM) oraz etanol (5 mM), membrana: oktanol z rozpuszczonym TBACl (5 mM), faza a: A-brak substancji smakowej, B-chlorowodorek papaweryny (10 mM), C-maltoza (1 M), D-kwas jabłkowy (100 mM), E-MgCl₂ (100 mM), F-sól dwusodowa guanidyny (100 mM) (opracowano na podstawie [41]).

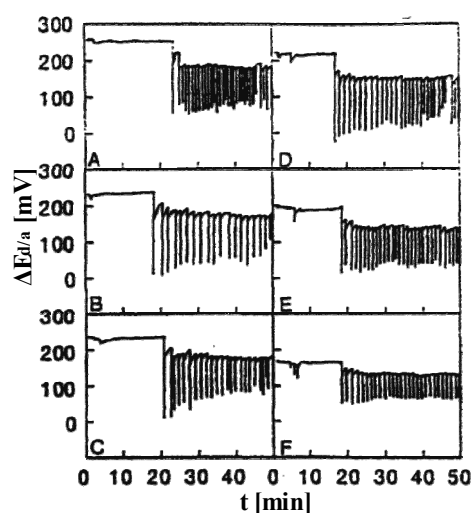
Przeprowadzone pomiary wskazują, że na podstawie kształtu oscylacji trudno jest w sposób ilościowy oszacować natężenie słodkości, czyli korelację z indeksem smaku. Na podstawie tych badań można przeprowadzić jedynie analizę jakościową [41].

W pracy tej przedstawione zostały również wyniki badań dotyczące oscylatorów, które w fazie akceptorowej zawierały mieszaninę dwóch smaków (rys. 1.31, rys. 1.32, rys. 1.33).

W przypadku mieszaniny smaków gorzko – słonych (rys. 1.31) zaburzano fazę akceptorową przez dodanie do niej NaCl o różnym stężeniu. Zauważono, że wzrost stężenia substancji słonej powoduje obniżenie amplitudy oscylacji potencjału elektrycznego oraz wartości potencjału początkowego.

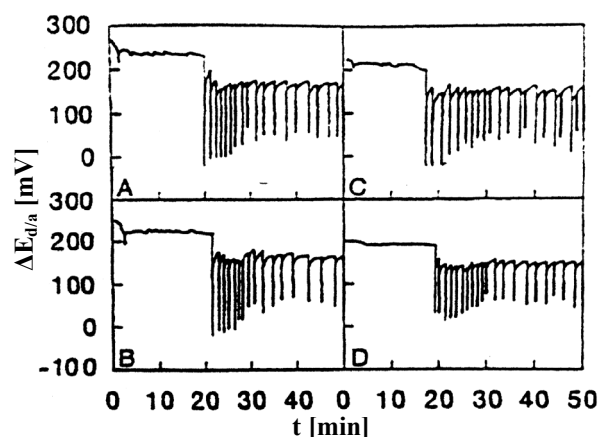


Rys. 1.30. Wpływ składu fazy akceptorowej na oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pomiędzy fazami wodnymi oscylatora: faza d: SDS (8 mM) oraz etanol (5 mM), membrana: oktanol z rozpuszczonym TBACl (5 mM), faza a: A-erytrol (10 mM), B-sacharynian sodu (10 mM), C-aspartam (10 mM) (opracowano na podstawie [41]).



Rys. 1.31. Wpływ składu fazy akceptorowej na oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pomiędzy fazami wodnymi oscylatora: faza d: SDS (8 mM) oraz etanol (5 mM), membrana: oktanol z rozpuszczonym TBACl (5 mM), faza a: chlorowoderek chininy (1 mM) zaburzana: A-NaCl (0 mM), B-NaCl (0,01 mM), C-NaCl (0,1 mM), D-NaCl (1 mM), E-NaCl (10 mM), F-NaCl (100 mM) (opracowano na podstawie [41]).

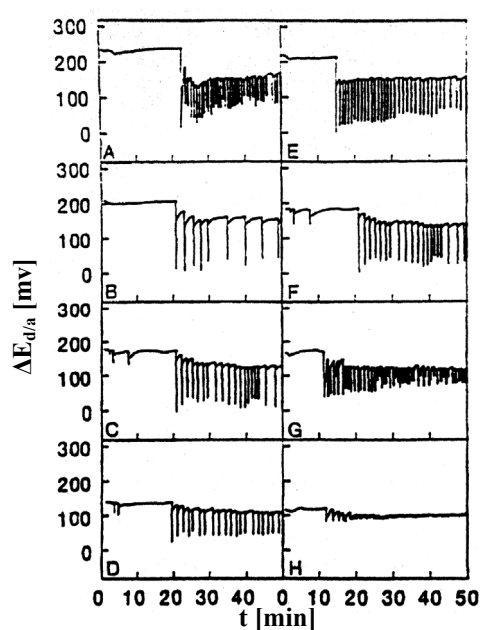
W przypadku mieszanin smaku słodkiego i słonego (rys. 1.32) wyniki zinterpretowano w ten sposób, że oscylacje nie są zależne od intensywności słodkości lecz od efektu słoności.



Rys. 1.32. Wpływ składu fazy akceptorowej na oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pomiędzy fazami wodnymi oscylatora: faza d: SDS (8 mM) oraz etanol (5 mM), membrana: oktanol z rozpuszczonym TBACl (5 mM), faza a: sacharoza (50 mM) zaburzana: A-NaCl (0 mM), B-NaCl (0,1 mM), C-NaCl (1 mM), D-NaCl (10 mM) (opracowano na podstawie [41]).

Stwierdzono również, że dodawanie NaCl o coraz większym stężeniu powoduje obniżenie amplitudy oscylacji oraz obniżenie wartości potencjału początkowego (podobnie jak w przypadku mieszanki smaku gorzko – słonego).

Dla oscylatora zawierającego w fazie akceptorowej mieszaninę substancji o smaku kwaśno – słonym uzyskano oscylacje potencjału elektrycznego przedstawione na rys. 1.33.



Rys. 1.33. Wpływ składu fazy akceptorowej na oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pomiędzy fazami wodnymi oscylatora: faza d: SDS (8 mM) oraz etanol (5 mM), membrana: oktanol z rozpuszczonym TBACl (5 mM), faza a: A-HCl (1 mM), B-HCl (1 mM) i NaCl (1 mM), C- HCl (1 mM) i NaCl (10 mM), D- HCl (1 mM) i NaCl (100 mM), E- NaCl (10 mM), F- NaCl (10 mM) i HCl (1 mM), G- NaCl (10 mM) i HCl (1 mM), G- NaCl (10 mM) i HCl (10 mM), H- NaCl (10 mM) i HCl (100 mM) (opracowano na podstawie [41]).

W układzie tym zaburzano fazę akceptorową najpierw solą NaCl, a następnie kwasem HCl o różnych stężeniach. W przypadku, kiedy fazę akceptorową zaburzano NaCl (rys. 1.33A, B, C, D) wyraźnie widać spadek amplitudy oscylacji. Natomiast zaburzanie fazy akceptorowej HCl (rys. 1.33E, F, G, H) powoduje zanikanie oscylacji.

Należy jeszcze wspomnieć o pracy dotyczącej oktanolowego oscylatora z SDS wykonanej w grupie innych naukowców japońskich [79]. Zaobserwowali oni, że jeśli fazę akceptorową będzie stanowił roztwór NaCl zamiast wody, amplituda pojawiających się oscylacji znacząco się zmniejsza.

Mechanizm oscylacji

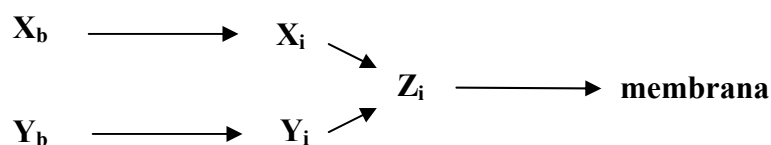
Mechanizm Yoshikawy

Na podstawie zaobserwowanych zmian $\Delta E_{d/a}$ w czasie, w nitrobenzenowym oscylatorze z oleinianem sodu, Yoshikawa zaproponował mechanizm oscylacji w którym tworzy się monowarstwa składająca się z surfaktantu i alkoholu na granicy faz d/m. Następnie cząsteczki desorbują do membrany ciekłej, w której surfaktant tworzy odwrócone micelle. Micelle dyfundują do granicy a/m, przechodzą przez nią i w wodnej fazie akceptorowej tworzą się micelle proste [29,105].

Założono cztery etapy w proponowanym mechanizmie:

- Etap I i II** - odpowiada dyfuzji oleinianu sodu (X_b) i alkoholu (Y_b) z fazy donorowej do granicy faz d/m;
- Etap III** - obejmuje formowanie agregatów złożonych z oleinianu sodu i alkoholu (Z_i) przy granicy faz d/m oraz powstawanie monowarstwy zaasocjowanego oleinianu i alkoholu;
- Etap IV** - odpowiada migracji agregatów złożonych z oleinianu sodu i alkoholu z monowarstwy do fazy organicznej; proces ten prowadzi do utworzenia odwróconych micel w fazie organicznej.

Schemat tego mechanizmu przedstawiono na rys. 1.34.



Rys. 1.34. Proces dyfuzji oleinianu i alkoholu z fazy wodnej do fazy organicznej przez granicę faz (opracowano na podstawie [29]).

gdzie: X_b - stężenie oleinianu w fazie donorowej,
 Y_b - stężenie alkoholu w fazie donorowej,
 X_i - stężenie oleinianu blisko granicy faz d/m,
 Y_i - stężenie alkoholu blisko granicy faz d/m,
 Z_i - stężenie agregatów kompleksu utworzonego przez oleinian i alkohol blisko granicy faz d/m.

Mechanizm opisano za pomocą następujących równań kinetycznych:



gdzie: k_1 – stała szybkości dyfuzji oleinianu sodu do granicy faz d/m,
 k_2 - stała szybkości dyfuzji alkoholu do granicy faz d/m,
 k_3 - stała szybkości tworzenia agregatów złożonych z oleinianu sodu i alkoholu przy granicy faz d/m,
 k_4 – stała szybkości dyfuzji agregatów złożonych z oleinianu sodu i alkoholu z granicy faz d/m do środka membrany.

Posługując się tym modelem, przy założeniu stałego stężenia surfaktantu i alkoholu w fazie donorowej, wyprowadzono nieliniowe równania kinetyczne, a następnie dokonano obliczeń numerycznych. Otrzymane symulacyjne krzywe (rys. 1.19B) porównano z otrzymanymi eksperymentalnie krzywymi oscylacyjnymi (rys. 1.19A) [29,105,149]. Jak widać krzywe symulacyjne, dla wszystkich czterech układów, są podobne do odpowiednich krzywych eksperymentalnych.

Należy podkreślić, że proponowany mechanizm wykazuje dużo niejasności. Opiera się na założeniu, że oscylacje występują na granicy d/m, że w fazie membranowej tworzą się odwrócone micelle, a w fazie wodnej akceptorowej, po desorpcji surfaktantu i alkoholu z fazy a/m, powstają micelle proste. Tymczasem już początkowe stężenie surfaktantu w fazie donorowej ($1 \cdot 10^{-4}$ M) było znacznie poniżej cmc w wodzie ($2 \cdot 10^{-3}$ M) [150]. Autorzy nie podają jakie jest cmc surfaktantu w zastosowanej mieszaninie alkohol – woda. Tym niemniej wydaje się, że założenie o powstawaniu miceli w fazie akceptorowej, w której stężenie surfaktantu nawet na końcu procesu oscylacyjnego jest znikome, jest błędne. Również wątpliwe jest tworzenie się odwróconych miceli w membranie ciekłej, tym bardziej, że nie jest poparte żadnym dowodem eksperymentalnym. Dużą też wątpliwość, nie popartą żadnym dowodem, budzi założenie, że oscylacje rozpoczynają się na granicy d/m.

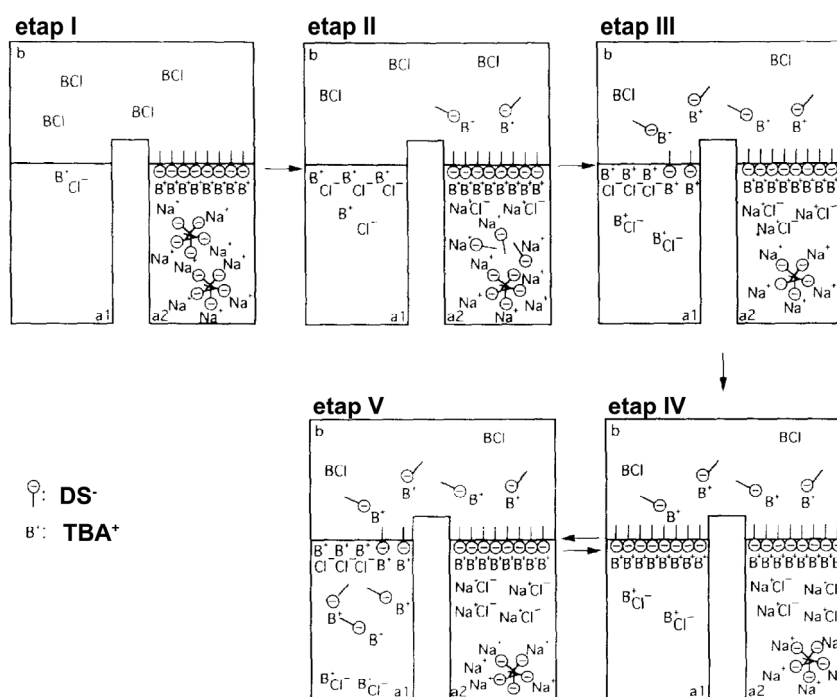
Wątpliwe jest też samo prowadzenie eksperymentu, a mianowicie zaburzanie fazy donorowej substancją odpowiadającą za wrażenia smakowe. Nie wiadomo po jakim czasie od dodania takiej substancji następowała rejestracja krzywych oscylacyjnych. A zatem, nie jest

pewne czy zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie w danym układzie odpowiadają jedynie dodaniu konkretnej substancji smakowej. Autorzy nie rozważali tych wątpliwości i wysnuli dość ogólny wniosek oparty jedynie na czterech krzywych oscylacyjnych, że oscylator z anionowym surfaktantem można zastosować do rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe [29].

Wątpliwości dotyczące mechanizmu oscylacji w oscylatorze z oleinianem sodu zostały zauważone w zespole Szpakowskiej. Stąd niniejsza praca ma między innymi na celu zaproponowanie bardziej wiarygodnego mechanizmu oscylacji w takich układach oraz sprawdzenie tezy czy takie układy mogą stanowić podstawę sensora smaku.

Mechanizm Arai

Badania nad układem z oktanolową membraną ciekłą i SDS (8 mM) prowadzono w zespole Arai [32,38]. Udowodniono, że dla takiego stężenia SDS oscylacje są inicjowane na granicy a/m [32]. W pracy tej zaproponowano mechanizm oscylacji oparty na formowaniu i destrukcji monowarstwy surfaktantu zaadsorbowanego na tej granicy faz. Proponowany mechanizm przedstawiono na rys. 1.35.



Rys. 1.35. Proponowany mechanizm oscylacji potencjału w membranie oktanolowej dla SDS: etap I, II i III to czas indukcji, etap IV – wstępne pulsowanie, etap V ↔ IV właściwe oscylacje potencjału (opracowano na podstawie [32]).

Jon SDS występujący początkowo w fazie donorowej, tworzy kompleks z jonem tetrabutylamoniowym na granicy faz m/d (etap I), następnie dyfunduje do fazy oktanolowej (etap II) i osiąga granicę faz m/a (etap III). W etapie IV tworzy się monowarstwy surfaktantu

na granicy m/a. W tym czasie, potencjał na granicy faz m/a przesuwana się do wartości bardziej ujemnych. Gdy stężenie surfaktantu na tej granicy faz osiągnie wartość krytyczną, następuje desorpcja surfaktantu do fazy a (etap V) i potencjał elektryczny na tej granicy staje się bardziej dodatni. Potencjał oscylacji jest indukowany poprzez powtarzający się proces tworzenia i rozpadania adsorbowanej warstwy jonów SDS na granicy faz m/a (etap IV i V).

Ten opisowy mechanizm wydaje się bardziej prawdopodobny, gdyż opiera się na danych eksperymentalnych udowadniających, że oscylacje są generowane na granicy a/m.

Badania nad mechanizmem w układzie z oktanolową membraną i SDS były prowadzone w innym zespole japońskim [79]. Wykazano, że potencjał elektryczny między fazami wodnymi jest sumą potencjałów pomiędzy poszczególnymi fazami wodnymi a membraną. Zaobserwowane obniżenie amplitudy pików i bardziej nieregularny przebieg oscylacji po dodaniu NaCl do fazy akceptorowej sugeruje, że oscylacje zachodzą na granicy a/m. Autorzy stwierdzają, że potencjał oscylacyjny jest spowodowany powtarzającą się adsorpcją i desorpcją SDS na tej granicy faz. Autorzy zaproponowali model oparty na dyfuzji Ficka i równaniu Langmuir'a – Hinshelwood'a. Przeprowadzona symulacja matematyczna potwierdza wyniki eksperymentalne i pozwala przewidzieć ruchy surfaktantu w trakcie procesu oscylacyjnego. Według autorów, najważniejszym czynnikiem powodującym oscylacje, jest mała szybkość adsorpcji surfaktantu z fazy oktanolowej do granicy faz a/m.

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy, wprowadzając dla innego układu (nitrometanowy oscylator z oleinianem sodu) również potwierdzają, że oscylacje zachodzą na granicy a/m [65].

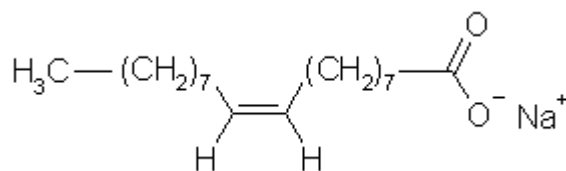
Podsumowując, w literaturze były przedstawione trzy pełniej opisane mechanizmy oscylacji, nie licząc opublikowanych prac autorki tej rozprawy. Jeden z nich zakłada generowanie oscylacji na granicy faz d/m, inne zaś na granicy faz m/a. Mechanizmy te nie są czasami oparte na danych eksperymentalnych. Stąd wydaje się celowa dalsza praca nad mechanizmem oscylacji w oscylatorach z anionowym surfaktantem. Jest to jeden z zasadniczych celów niniejszej pracy.

1.6. Właściwości składników oscylatora z membraną ciekłą i anionowym surfaktantem

W pracy omówiono wybrane właściwości fizykochemiczne składników oscylatora z membraną ciekłą, których znajomość jest przydatna w analizie wyników eksperymentalnych przedstawionych w niniejszej pracy.

Składniki fazy donorowej

W niniejszej pracy badano oscylator membranowy, którego fazę donorową stanowił oleinian sodu rozpuszczony w mieszaninie n-butanol + woda. Wzór strukturalny stosowanego surfaktantu przedstawiono na rys. 1.36.



Rys. 1.36. Wzór strukturalny oleinian sodu

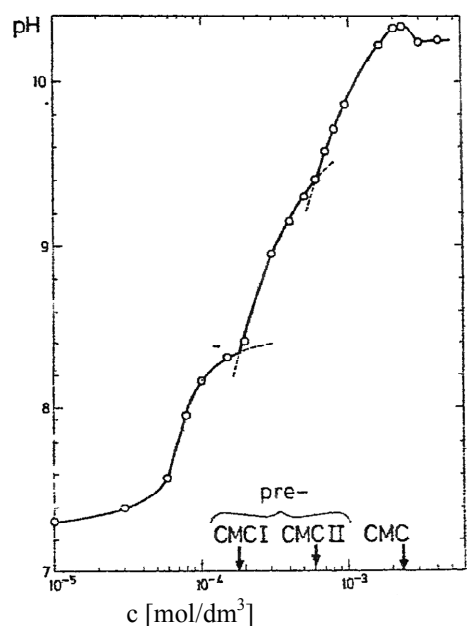
Oleinian sodu może występować w roztworach wodnych nie tylko w postaci pojedynczych jonów, lecz również ulegać asocjacji z utworzeniem micel lub ciekłych kryształów. Obniżenie pH roztworów oleinianowych prowadzi do tworzenia się emulsji olejowych. Te różnorodne formy oleinianowe, mogące występować w roztworze wodnym jednocześnie powodują, że wyniki badań wielu zjawisk i procesów z udziałem oleinianów są trudne do interpretacji [150]. W tabeli 1.1 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne oleinian sodu.

Tabela 1.1. Wybrane właściwości fizykochemiczne oleinian sodu (opracowano na podstawie [150]).

masa cząsteczkowa [g/mol]	temperatura topnienia [°C]	pre-cmc w wodzie [M]	cmc w wodzie [M]	temperatura Kraffta [°C]
304,45	232 - 235	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	poniżej 20

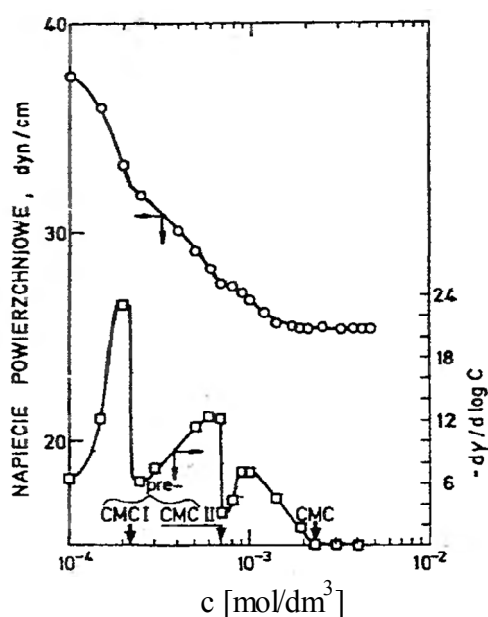
Oleinian sodu ulega dysocjacji elektrolitycznej podczas rozpuszczania w wodzie, dlatego może przewodzić prąd elektryczny. Ponieważ oleinian sodu jest solą słabego kwasu i mocnej zasady, procesowi dysocjacji elektrolitycznej towarzyszy częściowa hydroliza jonów oleinianowych, która powoduje, że roztwór staje się alkaliczny. Zależność pH od stężenia roztworów oleinian sodu przedstawiono na rys. 1.37.

Przedstawiona zależność wskazuje, że pH roztworów oleinianu sodu nie zmienia się liniowo wraz ze wzrostem stężenia. Pojawiają się charakterystyczne maksima lub zmiany nachylenia.



Rys. 1.37. Zależność pH od stężenia roztworów oleinian sodu w wodzie (opracowano na podstawie [150]).

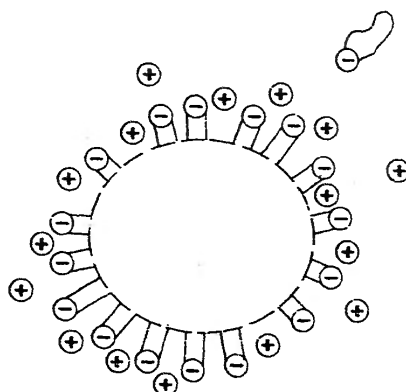
Oleinian sodu, będąc związkiem powierzchniowo czynnym, powoduje również zmiany napięcia powierzchniowego wody (rys. 1.38).



Rys. 1.38. Zależność napięcia powierzchniowego i pochodnej napięcia powierzchniowego od stężenia oleinian sodu (opracowano na podstawie [150]).

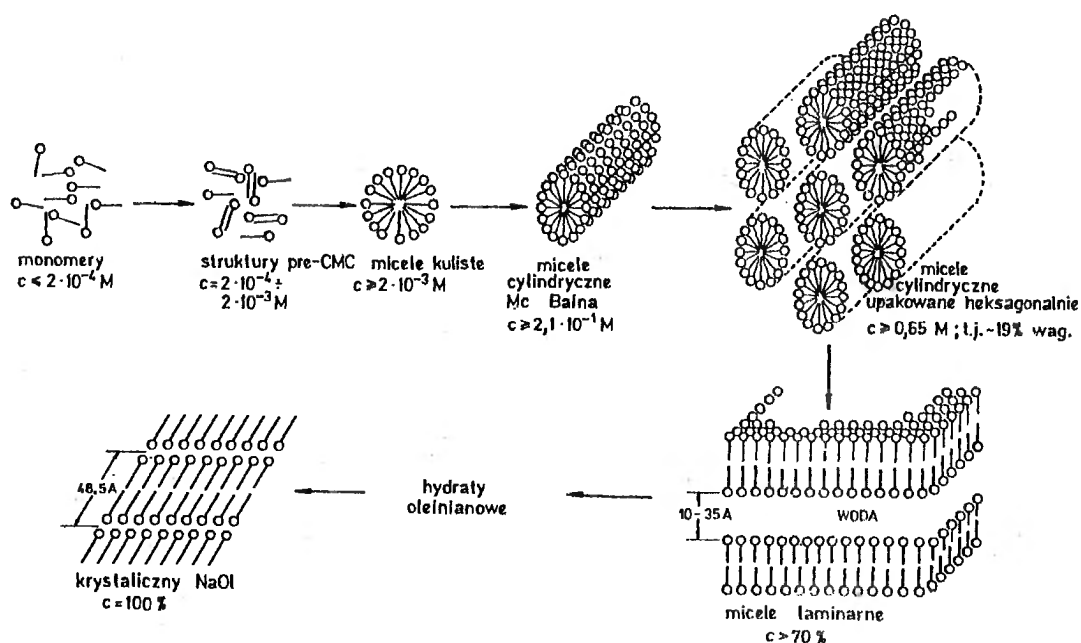
Zmiana właściwości roztworów wraz ze wzrostem stężenia oleinian sodu związana jest z asocjacją jonów lub cząsteczek surfaktantu. Agregacja oleinian sodu bez utworzenia określonych struktur nazywana jest asocjacją pre-micelną (tabela 1.1) [150,151]. Zwiększanie stężenia oleinian sodu w roztworze prowadzi do dalszej asocjacji jonów

oleinianowych w wyniku czego przy stężeniu równym cmc oleinian sodu (tabela 1.1) powstają micelle o budowie sferycznej (rys. 1.39).



Rys. 1.39. Schematyczny model miceli sferycznej (opracowano na podstawie [150]).

Dalsze zwiększenie stężenia oleinian sodu powoduje przejście micel sferycznych w micelle cylindryczne powstające przy stężeniu $\sim 0,21$ M (rys. 1.40) [150].



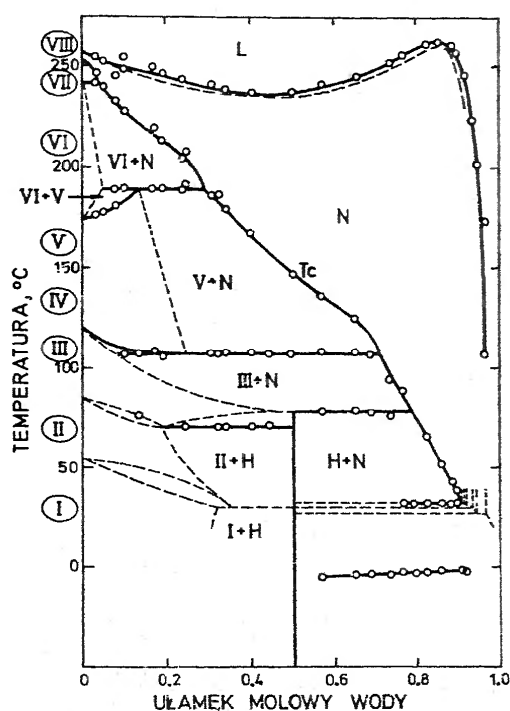
Rys. 1.40. Schemat tworzenia różnych struktur miceli oleinian sodowego wraz ze wzrostem stężenia oleinian sodu (opracowano na podstawie [150,152]).

Jak przedstawiono na rys. 1.40, przy stężeniu powyżej 0,65 M powstałe micelle cylindryczne zaczynają tworzyć struktury przestrzennie upakowane (heksagonalne micelle cylindryczne), następnie oleinian sodu utworzy kolejno: fazę lameralną i monohydrat, który po odwodnieniu daje krystaliczny oleinian sodu.

Istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne roztworów oleinianu sodu ma również temperatura. Charakterystyczna temperatura, zwana punktem Kraffta, powyżej której jonowe

surfaktanty tworzą roztwory micelarne i ciekłe kryształy, dla oleinian sodu jest niższa od temperatury pokojowej [150,153]. Wyniki pomiarów temperatury tworzenia roztworów micelarnych o stężeniu 0,42 M oleinianu sodu uzyskane przez Wonga i Mantscha [154] wskazują, że istnieje tzw. krytyczna temperatura micelizacji (przejście żelu w roztwór micelarny przy podnoszeniu temperatury) i wynosi ona 27°C. Ponadto istnieje krytyczna temperatura żelowania (przejście roztworu micelarnego w żel przy obniżonej temperaturze) i wynosi ona 11°C).

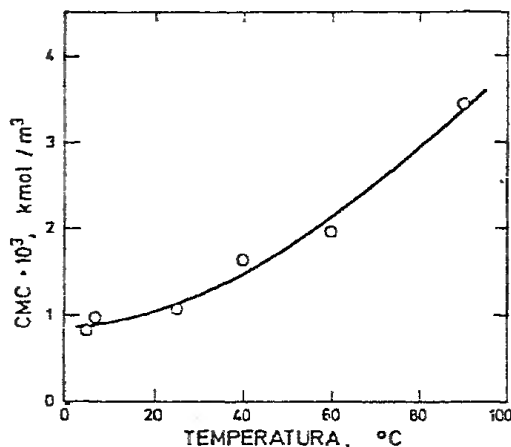
Dla jonowych surfaktantów temperatura przejścia żelu w micelle nieznacznie wzrasta wraz ze stężeniem surfaktantu i mieści się w polu oznaczonym dwiema liniami przerywanymi (rys. 1.41). Trzecia linia przerywana będąca w tym obszarze oznacza zmiany punktu Kraffta wraz ze wzrostem stężenia oleinianu sodu i mieści się w zakresie temperatury od ~ 11°C do 27°C. Korzystając z przybliżonej reguły, że punkt Kraffta soli kwasów tłuszczowych znajduje się około temperatury topnienia kwasu [155], można uściślić ten zakres do 13-16 °C, gdyż temperatura topnienia kwasu oleinowego wynosi 13,3°C (odmiana α .) lub 16,2 °C (odmiana β). Powyżej temperatury Kraffta w roztworach oleinian sodu występuje kilka faz (rys. 1.41) [156].



Rys. 1.41. Diagram fazowy układu oleinian sodu – woda (opracowano na podstawie [156]).

Liczby rzymskie od I do VIII oznaczają różne odmiany fazowe oleinianu sodu, H - oznacza hydrat oleinianu sodu, N – polimorficzną mezofazę z lamelarnym molekularnym

upakowaniem (neat phase), L- oznacza fazę ciekłą. Zarówno położenie punktu Kraffta, jak i diagram fazowy oleinianu sodu wskazują, że w temperaturze pokojowej i w temperaturach wyższych, oleinian sodu tworzy roztwory micelarne. Podwyższenie temperatury prowadzi do wyższych wartości cmc roztworów oleinian sodu (rys. 1.42).



Rys. 1.42. Wpływ temperatury na cmc wodnych roztworów oleinianu sodu (opracowano na podstawie [150]).

W tabeli 1.2 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne alkoholu stosowanego w oscylatorze (n-butanol) i wody.

Tabela 1.2. Wybrane właściwości fizykochemiczne n- butanolu i wody (opracowano na podstawie [157,158]).

Nazwa	temperatura topnienia [°C]	temperatura wrzenia [°C]	gęstość [g/cm³]	rozpuszczalność [g/100 g H ₂ O]	pK _a
n – butanol	- 88,6	117,7 (w.n)	0,8057 (25°C)	7,9	16,1
woda	0	100 (w.n)	0,999 (4°C)	-	14

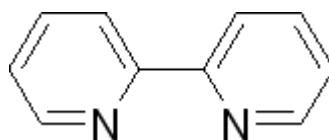
Alkohol n-butyłowy wykazuje słabe właściwości kwasowe (słabsze niż woda). Według niektórych autorów dodatek alkoholu obniża cmc surfaktantu [159,160]. Spowodowane to może być wbudowywaniem się cząsteczek alkoholu na powierzchni międzyfazowej micela-woda. Takie ułożenie cząsteczek alkoholu, powoduje zwiększenie średniej odległości między jonowymi głowami surfaktantu oraz może redukować gęstość ładunku powierzchniowego miceli.

Podsumowując, z przedstawionej powyżej literatury wynika, że w układzie badanym w niniejszej pracy, w którym stężenie początkowe oleinianu sodu wynosiło $1 \cdot 10^{-4}$ M występują monomery surfaktantu, zaś w układzie o stężeniu początkowym wynoszącymi $3 \cdot 10^{-3}$ M znajdują się micelle kuliste.

Składniki membrany ciekłej

Membranę ciekłą oscylatora membranowego stanowiła 2,2'-bipirydyna w rozpuszczalniku organicznym (nitrobenzen lub nitrometan).

2,2'-bipirydyna ($C_{10}H_8N_2$) jest związkiem heterocyklicznym, którego cząsteczka jest zbudowana z połączonych ze sobą pierścieni pirydynowych. Wzór strukturalny tego związku przedstawiono na rys. 1.43. Związek ten wykazuje słabe właściwości zasadowe (tabela 1.3).



Rys. 1.43. Wzór strukturalny 2,2'-bipirydyny.

Tabela 1.3. Wybrane właściwości fizykochemiczne 2,2'-bipirydyny (opracowano na podstawie [157]).

2,2'-bipirydyna	
temperatura topnienia	70-73 °C
temperatura wrzenia	273 °C
pK _a w wodzie	4,35
rozpuszczalność w wodzie	5,5 g/100 g H ₂ O

Nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) jest żółtą oleistą cieczą o zapachu gorzkich migdałów, słabo rozpuszczalną w wodzie (tabela 1.4) [157], natomiast dobrze w alkoholu, benzenie i eterze. Drugi stosowany w badaniach rozpuszczalnik organiczny, nitrometan (CH_3NO_2), jest najprostszym alifatycznym związkiem nitrowym. Jego rozpuszczalność w wodzie jest lepsza niż nitrobenzenu. Nitrometan jest słabym kwasem (pK_a w H₂O = 10,6) [161]. Wartości niektórych parametrów fizykochemicznych nitrobenzenu i nitrometanu zawiera tabela 1.4.

Tabela 1.4. Właściwości fizykochemiczne nitrobenzenu i nitrometanu (opracowano na podstawie [162]).

	Nitrobenzen	Nitrometan
gęstość g/cm ³	1,1980	1,1312
temperatura topnienia	5,7 °C	- 28,5 °C
temperatura wrzenia	210,7 °C	101,2 °C
współczynnik załamania światła (n) (20 °C, 589 nm)	1,553	1,382
stała dielektryczna, ε ₀	34,8 (w 20 ⁰ C)	35,9 (w 30 °C)
moment dipolowy (D) (w 20 ⁰ C)	4,0	3,1
pK _a	6,63	10,6
rozpuszczalność w wodzie	0,19 g/100 g H ₂ O	9,5 g/100 g H ₂ O

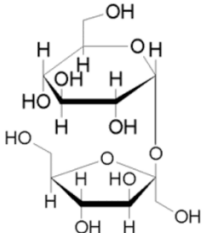
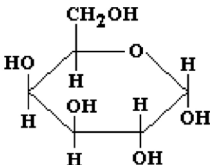
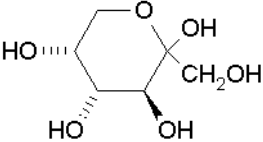
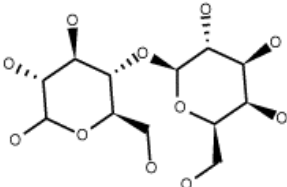
Składniki fazy akceptorowej

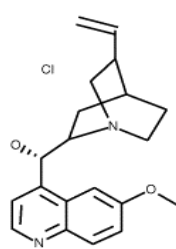
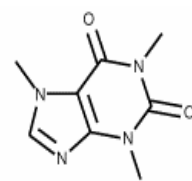
Fazę akceptorową badanych oscylatorów membranowych stanowiły roztwory wodne różnych substancji smakowych należących do pięciu podstawowych klas smaku (słodki,

słony, kwaśny, gorzki, umami), a także roztwory wodne sztucznych substancji słodzących (aspartam, acesulfam K, cyklamat). Charakterystykę stosowanych substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe zawiera tabela 1.5.

Tabela 1.6 prezentuje znalezione w literaturze wartości pK_a dla wybranych substancji odpowiadających za wrażenia smakowe.

Tabela 1.5. Charakterystyka substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe wchodzących w skład badanych oscylatorów membranowych (na podstawie [163]).

Lp	Substancja smakowa	Wzór strukturalny	Charakterystyka
1	Sacharoza		Cukier trzcinowy, cukier buraczany (α -D-glukopiranozylo- β -D-fruktofuranosa); disacharyd nieredukujący, ulega fermentacji biała substancja krystaliczna o słodkim smaku; cząsteczka sacharozy składa się z pierścieni glukozy i fruktozy połączonych wiązaniem glikozydowym; dobrze rozpuszczalna w wodzie, trudno rozpuszczalna w alkoholu; łatwo ulega hydrolizie; powszechnie stosowana w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym.
2	Glukoza		Cukier gronowy, cukier prosty (heksosa), łatwo rozpuszczalna w wodzie; występuje w owocach, miodzie, częściach wegetatywnych roślin, przemysłowo otrzymywana przez hydrolizę skrobi ziemniaczanej; znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym i włókienniczym.
3	Fruktoza		Cukier owocowy, ketoheksosa, substancja krystaliczna o słodkim smaku; dobrze rozpuszczalna w wodzie; występuje w owocach i miodzie.
4	Laktoza		Cukier mleczny, disacharyd zbudowany z D- galaktozy i D-glukozy; rozpuszczalna w wodzie, prawie nierozpuszczalna w alkoholu; występuje w mleku ssaków; Otrzymywana z serwatki podczas produkcji sera; stosowana w przemyśle farmaceutycznym (jako wypełniacz) i spożywczym.
5	Chlorek sodu	Na - Cl	Oczyszczony minerał halit wydobywany górniczo ze złóż solnych, otrzymywany także przez odparowanie wód słonych; w stanie czystym nie jest higroskopijny, rozpuszczalny w wodzie (35,8g/100cm ³ w 20 °C) stosowany jako środek spożywczy (sól kuchenna) i konserwujący.
6	Chlorek potasu	K - Cl	Bezbarwna substancja krystaliczna, rozpuszczalna w wodzie (34,7 g/100cm ³ w 20 °C); występuje jako minerał sylwin; stosowany w rolnictwie jako nawóz sztuczny.

Lp	Substancja smakowa	Wzór strukturalny	Charakterystyka
7	Kwas octowy	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Bezbarwna, żrąca ciecz o ostrym zapachu; poniżej 17 ⁰ C tworzy krystaliczne ciało stałe; otrzymywany poprzez utlenianie etanolu w procesie fermentacji octowej; roztwór wodny kwasu octowego stosowany jest w przemyśle i gospodarstwie domowym jako środek konserwujący oraz przyprawa.
8	Kwas cytrynowy	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{O} \end{array}$	Bezbarwne przezroczyste kryształy lub krystaliczny proszek o silnie kwaśnym smaku, bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie; otrzymywany z produktów naturalnych (soki owocowe) lub syntetycznie; stosowany do wyrobów napojów o smaku cytrynowym oraz gospodarstwie domowym (kwasek cytrynowy).
9	Kwas mlekowy	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Kwas 2 – hydroksypropanowy, optycznie czynny; kwas D(+) mlekowy tworzy się podczas wysiłku w mięśniach; w kwaśnym mleku, serze i kiszonkach powstaje racemiczny kwas mlekowy; rozpuszczalny w wodzie; higroskopijny; stosowany w przemyśle spożywczym, garbarstwie, farbiarstwie i gospodarstwie domowym.
10	Kwas winowy	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{HC}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{HC}-\text{COOH} \end{array}$	Kwas 2,3 – dihydroksybutanodiowy, występujący w produktach naturalnych optycznie czynny hydroksykwas; występuje w czterech odmianach: dwóch optycznie czynnych, jednej optycznie nieczynnej (kwas mezo-winowy) oraz racematu (kwas gronowy); w przyrodzie przeważa izomer kwasu L(+)-winowego, natomiast kwas mezo – winowy nie występuje w ogóle; zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i gospodarstwie domowym.
11	Chlorowo-derek chininy		Pochodna chininy- alkaloidu chinolinowego należącego do trucizn protoplazmatycznych; wykorzystywana w leczeniu malarii; substancja o gorzkim smaku dodawana do napojów bezalkoholowych typu tonic.
12	Kofeina		1,3,7 – trimetyloksantyna, Alkaloid z grupy puryn występujący w ziarnach kawy, nasionach kakaowca oraz liściach herbaty; substancja o gorzkim smaku, słabo rozpuszczalna w zimnej wodzie, dobrze rozpuszczalna w wodzie gorącej; pobudza działanie serca i ośrodkowego układu nerwowego; zwiększa sprawność myślenia, znosi zmęczenie i przyspiesza przemianę materii.
13	Siarczan magnezu	Mg SO ₄	Epsomit, sól gorzka, sól angielska, bezbarwna substancja krystaliczna rozpuszczalna w wodzie (w temp. 20 °C: 36,2 g/100cm ³); wchodzi w skład wielu minerałów, wody morskiej i wód mineralnych; stosowany jako lek przeczyszczający i przeciwieżcowy; ponadto stosowany w garbarstwie, hutnictwie, włókiennictwie.

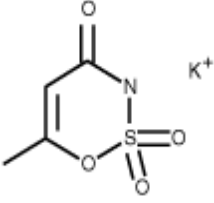
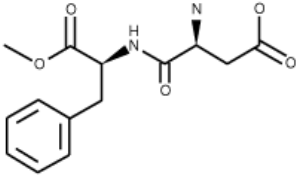
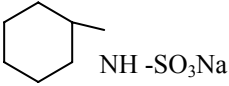
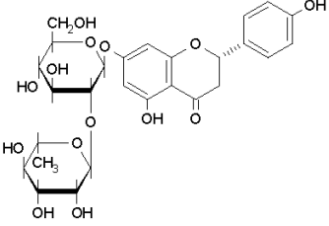
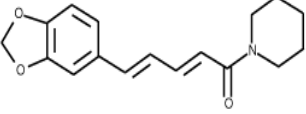
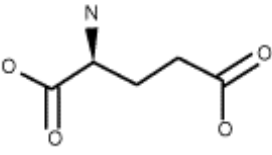
Lp	Substancja smakowa	Wzór strukturalny	Charakterystyka
14	Acesulfam K		Otrzymywana na drodze syntezy chemicznej substancja słodząca o silnie słodkim smaku (około 200 razy słodsza od cukru); odporna na temperaturę sterylizacji oraz pieczenia chleba; rozpuszczalny w wodzie; stosowany w napojach chłodzących, deserach i puddingach, sprzedawany również jako pastylki do słodzenia kawy i herbaty.
15	Aspartam		Otrzymywana syntetycznie substancja słodząca (ester metylowy L-asparagino-L-feniloalaniny), 200 razy słodsza od cukru; wrażliwa na temperaturę powyżej 90°C, słabo rozpuszczalna w wodzie stosowana do deserów, wyrobów cukierniczych, przetworów owocowych i napojów gazowanych; składnik słodzików stołowych; zawartość fenyloalaniny powoduje, że aspartamu nie mogą spożywać osoby chore na fenylketonurię.
16	Cyklamat		Sól kwasu cykloheksylosulfaminowego używana jako substancja słodząca do napojów i pokarmów (30 razy słodsza od cukru); do niedawna podejrzewana o działanie rakotwórcze.
17	Naringin		Substancja o gorzkim smaku z grupy flawonoidów pozyskiwana z grejpsów.
18	Piperyna		Substancja z grupy alkaloidów występująca w pieprzu, pobudza zakończenia nerwowe w przewodzie pokarmowym, wzmacniając przede wszystkim wydzielanie soku żołądkowego.
19	Glutaminian sodu		Jednosodowa sól kwasu glutaminowego używana w przetwórstwie spożywczym jako dodatek do podkreślenia smaku (tzw. smak umami); dostępny w handlu krystaliczny glutaminian jest monohydratem z dodatkami cząsteczki wody hydratacyjnej; dawniej produkowany z wodorostów w krajach Wschodu; obecnie otrzymuje się go głównie z glutenów zbożowych, jak gluten pszeniczny, kukurydziany i sojowy, a także z roztworów powstających przy produkcji cukru buraczanego oraz przez mikrobiologiczną fermentację węglowodanów. Stanowi składnik zup w puszkach i w proszku a także niektórych wyrobów mięsnych, warzywnych, drobiowych i rybnych.

Tabela 1.6. Stałe dysocjacji wybranych substancji stosowanych w pracy (na podstawie [157,164]).

substancje	pK _a
kwasy cytrynowy	pK ₁ =3,13 pK ₂ =4,76 pK ₃ =6,4
kwasy octowy	pK _{kw} =4,77
kwasy mlekowy	pK _{kw} =3,08
kwasy winowy	pK ₁ =3,0 pK ₂ =4,4
kwasy szczawiowy	pK ₁ =1,25 pK ₂ =4,30
kofeina	pK ₁ =0,8
glukoza	pK ₁ =12,28
aspartam	pK ₁ =2,09 pK ₂ =3,86 pK ₃ =9,82
cyklamiat	pK ₁ =10,66
glutaminian sodu	pK ₁ =2,19 pK ₂ =4,25 pK ₃ =9,67

Podsumowując, przedstawione powyżej właściwości fizykochemiczne wszystkich składników trzech faz oscylatora z anionowym surfaktantem przyczynią się do zrozumienia zjawiska oscylacji $\Delta E_{d/a}$, a w szczególności do wyjaśnienia roli tych składników w procesie oscylacyjnym.

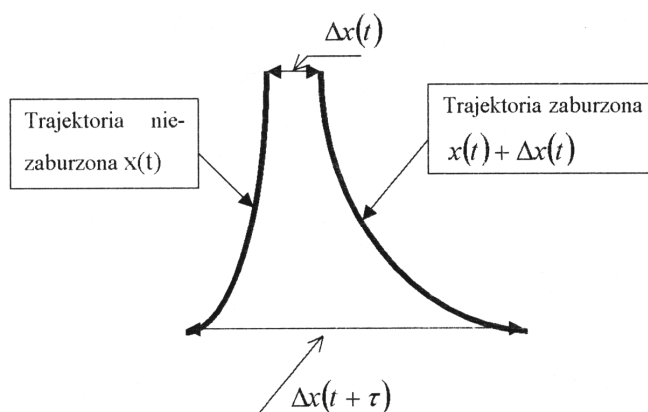
1.7. Właściwości chaotyczne układów oscylacyjnych

Istnieją układy w których niewielka zmiana warunków początkowych może spowodować duże zmiany w trajektorii układu (wrażliwość na warunki początkowe) oraz układów których niewielka zmiana jednego z parametrów powoduje jakościowe zmiany w działaniu tych układów (bifurkacje) [3,5,8]. W ostatnich latach opisano wiele przykładów układów w których obserwowano zachowania dynamiczne charakteryzujące się właściwościami chaotycznymi [3,9,165-172]. Do układów tych zalicza się między innymi: oscylatory membranowe [173,174], reakcje chemiczne [175-179] oraz niektóre procesy biologiczne [180].

Właściwości chaotyczne w takich układach przejawiają się nieregularnym zachowaniem, które wydaje się być przypadkowe. Jednak przypadkowość ta jest wynikiem wrażliwości trajektorii na warunki początkowe, co objawia się tym, że dwie trajektorie

startujące z dowolnie bliskich punktów wykładniczo oddalają się od siebie (rys. 1.44) [181,182].

W przypadku układów nie chaotycznych taka mała różnica w warunkach początkowych prowadzi jedynie do błędu przewidywania, który rośnie liniowo w czasie. W przypadku chaosu deterministycznego źródłem nieregularności jest dynamika samego układu [181,183].



Rys. 1.44. Sposób rozchodzenia dla trajektorii leżących blisko siebie (opracowano na podstawie [184]).

Sposoby przedstawiania układów dynamicznych:

- **przestrzeń fazowa** – jest to przestrzeń stanów badanego układu. Każdy układ dynamiczny ma pewną ilość i stopni swobody. Jeśli wielkość każdego ze stopni swobody układu wyraża się liczbą, to układ taki w każdym momencie opisywany jest ciągiem i liczb, a więc punktem i -wymiarowej przestrzeni. Zbiór wszystkich tych punktów charakteryzujących wszystkie możliwe stany układu jest jego przestrzenią fazową [8,181];
- **portret fazowy** – krzywa (trajektoria) zakreślona w przestrzeni fazowej obrazująca kolejne położenia układu będącego w ruchu;
- **atraktor** – taka część przestrzeni fazowej, że każdy punkt, który znajduje się w pobliżu, zbliża się do niej. W długookresowym zachowaniu układu dynamicznego może on zniknąć z przestrzeni fazowej i pozostać w stanie jaki w pewnej chwili osiągnął (jeden ze stanów stacjonarnych układu) lub zbliżać się do atraktora lub zachowywać się chaotycznie [167,182].

Atraktory charakteryzują się złożoną strukturą geometryczną, mogą być okresowe lub chaotyczne. Atraktory chaotyczne posiadają zazwyczaj niecałkowity wymiar tzw. fraktalny i nazywane są „dziwnymi” atraktorami [167,181,182,185]. Określenie ”dziwny” związane jest z geometrią atraktora natomiast określenie chaotyczny opisuje jego dynamikę [167].

„Dziwny” atraktor rozwija w przestrzeni fazowej trajektorię, której wymiar jest większy niż dwa [181]. Znajomość wymiaru atraktora pozwala na ilościową charakterystykę jego struktury. Jedną z metod pozwalających na obliczenie wymiaru atraktora jest obliczenie wymiaru Lapunowa [167,181,185].

Szczególnym rodzajem atraktora chaotycznego jest **dziwny atraktor Lorenza**. Zanim on powstał Lorenz próbował dokonać komputerowego prognozowania pogody. Zasadniczym elementem tego numerycznego modelu był opis stanu atmosfery ziemskiej przez układ równań różniczkowych, które opisywały ruchy konwekcyjne powietrza pod wpływem różnic temperatury [3]. Były to pierwsze równania opisujące chaotyczne zachowanie modelu nawiązującego do mechaniki płynów:

$$\frac{dx}{dt} = -\sigma(x - y) \quad (1.22)$$

$$\frac{dy}{dt} = -xz + rx - y \quad (1.23)$$

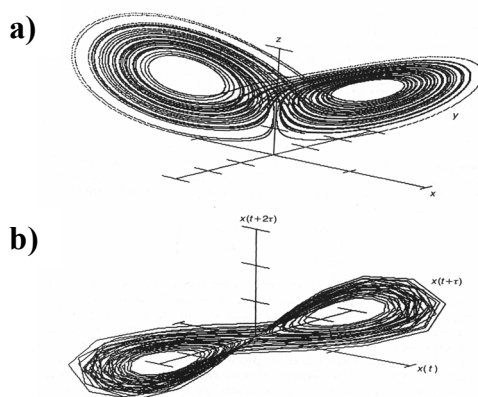
$$\frac{dz}{dt} = xy - bz \quad (1.24)$$

gdzie: σ , r , b - parametry charakteryzujące własności płynu oraz konfiguracji termicznej i geometrycznej doświadczenia,

x - zmienna związana z funkcją charakteryzującą strumień płynu,

y - jest proporcjonalne do różnicy temperatur między elementami rolek konwekcyjnych poruszających się w górę i w dół, z opisuje nieliniowość różnicy temperatur w rolce wzdłuż współrzędnej pionowej.

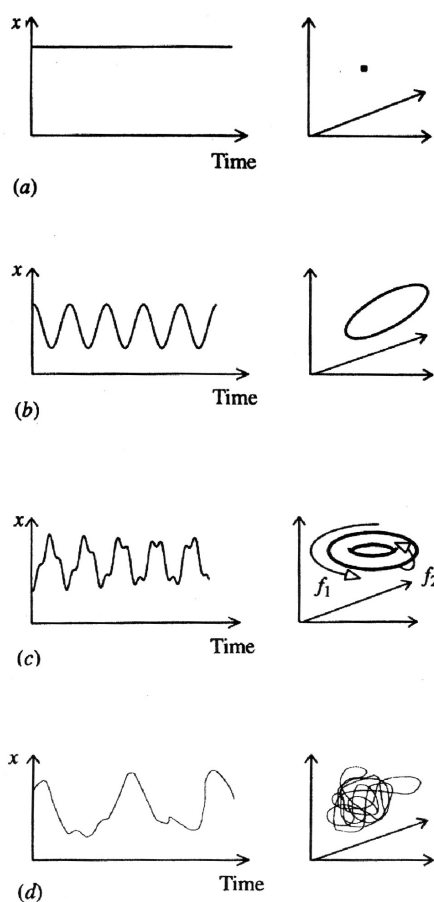
Dla pewnych parametrów (np. $\sigma = 10$, $r = 28$, $b = 8/3$) przebieg rozwiązań $x(t)$, $y(t)$ i $z(t)$ jest bardzo czuły na najmniejszą zmianę ich wartości początkowych. Numeryczne rozwiązanie równań dla tych parametrów daje atraktor w trójwymiarowej przestrzeni ze współrzędnymi x , y , z (rys. 1.45a).



Rys. 1.45. Atraktory chaotyczne układu Lorenza: a) atraktor utworzony z numerycznych rozwiązań równań różniczkowych, b) atraktor zrekonstruowany z szeregu czasowego $x(t)$ (opracowano na podstawie [3,181]).

Atraktor o podobnym kształcie można otrzymać z rekonstrukcji opartej na podstawie szeregu czasowego $x(t)$. (rys. 1.45b). Rysunek przedstawia zrekonstruowany atraktor Lorenza w przestrzeni ze współrzędnymi $x(t)$, $x(t + \tau)$ i $x(t + 2\tau)$ (τ to opóźnienie czasowe). Metodę opartą o szereg czasowy stosuje się, gdy nieznane są równania deterministyczne określające zachowanie się układu [181]. Jak widać z rys. 1.45 obie figury mają ten sam „motyli” kształt [3].

Rozmiar atraktora jest różny od rozmiaru jego przestrzeni fazowej. Na rys. 1.46 przedstawiono przykłady szeregów czasowych i odpowiadające im atraktory.



Rys. 1.46. Rodzaje atraktorów; a) punkt stanu stacjonarnego, b) cykl graniczny, c) pierścień, d) dziwny atraktor (opracowano na podstawie [185,186]).

Metody identyfikacji chaotycznego zachowania układów

Jedną z metod określenia chaotycznego zachowania układów jest wizualna analiza przebiegu szeregu czasowego lub jego matematycznego przekształcenia, czyli wykonanie portretów fazowych lub przekrojów Poincarego [181,185].

Drugą metodą jest analiza widma mocy otrzymanego w wyniku transformacji Fouriera. Transformacja ta polega na przekształceniu sygnału w funkcji czasu (szereg czasowy) w zależność sygnału w funkcji częstotliwości. Otrzymany zbiór sygnałów przedstawiony

w funkcji częstotliwości tworzy widmo mocy [181,187]. Jednak analiza widma mocy tą metodą nie jest najlepsza do rozróżnienia chaosu deterministycznego od chaosu stochastycznego. O chaotycznym zachowaniu układu w transformacji Fouriera świadczy szerokopasmowe widmo mocy, ale często jest tak, że to widmo może przedstawiać sygnały przypadkowe, czyli szum. Dla oscylacji nieregularnych i chaotycznych, kiedy wszystkie parametry (amplituda, faza i częstotliwość) zmieniają się w czasie, lepsza jest transformacja Gabora [188-190].

Transformacja Gabora jest modyfikacją transformacji Fouriera i stosowana jest dla układów, których częstotliwość uzależniona jest od czasu. Polega ona na podziale sygnału na obszary czasowe za pomocą tzw. okien o kształcie funkcji Gaussa, a następnie wykonaniu transformacji Fouriera dla każdego z wyizolowanych obszarów. W wyniku analizy otrzymuje się widmo mocy, które uwzględnia zmiany częstotliwości sygnału w czasie.

Kolejną metodą identyfikacji zachowań chaotycznych jest wyznaczenie wykładników Lapunowa (λ), które mierzą średnią szybkość rozchodzenia się trajektorii leżących bardzo blisko siebie. Można rozważać trajektorię nie zaburzoną $x(t)$ i trajektorię zaburzoną do niej $x(t) + \Delta x(t)$.

Pomiędzy charakterem trajektorii a wartością wykładnika Lapunowa istnieją następujące zależności: $\lambda > 0$ oznacza trajektorię odpowiedzialną za powstawanie chaosu deterministycznego, $\lambda = 0$ oznacza trajektorię stanowiącą cykl graniczny, natomiast $\lambda < 0$ oznacza trajektorię dążącą do stabilnego stanu stacjonarnego. Liczba wykładników Lapunowa równa się jego wymiarowi (czyli liczbie równań różniczkowych opisujących dynamikę układu). O wystąpieniu chaosu deterministycznego można mówić wtedy, gdy przynajmniej jeden z wykładników Lapunowa jest dodatni [3,187]. Związek wykładników Lapunowa z istnieniem odpowiednich atraktorów przedstawiono w tabeli 1.7.

Tabela 1.7. Związek pomiędzy wykładnikami Lapunowa ($\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$) a charakterem trajektorii w trójwymiarowej przestrzeni fazowej (x, y, z) (opracowano na podstawie [187]).

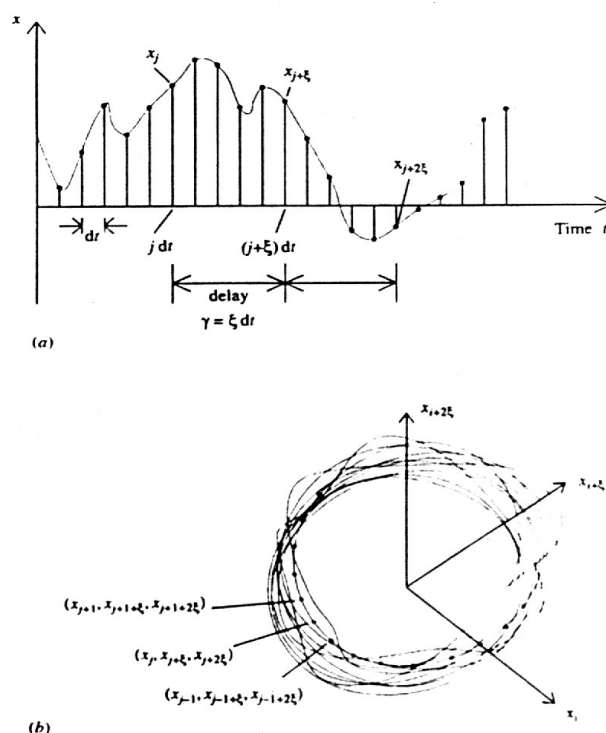
typ atraktora	wykładniki Lapunowa ($\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$)
punktowy	(-, -, -)
cykl graniczny	(0, -, -)
quasi – periodyczny	(0, 0, -)
chaotyczny	(+, 0, -)

Należy zaznaczyć, że suma wszystkich wykładników Lapunowa powinna być zawsze ujemna [3].

Ostatnią metodą badania czy analizowany układ zachowuje się chaotycznie jest zbadanie wymiaru atraktora. Atraktory okresowe mają wymiary całkowite, natomiast

„dziwne” atraktory mają wymiary fraktalne charakterystyczne dla układów chaotycznych. Określenie więc wymiaru atraktora pozwala na identyfikację rodzaju dynamicznego zachowania układu.

W przypadku, gdy nie są znane równania deterministyczne opisujące zachowanie się układu wykorzystuje się metodę rekonstrukcji atraktora za pomocą opóźnienia czasowego. Na podstawie eksperymentalnie otrzymanych szeregów czasowych rekonstruuje się atraktor z otrzymanych wartości sygnału, co pewien ściśle określony czas zwany opóźnieniem czasowym [185]. Zasada rekonstrukcji atraktora za pomocą tej metody przedstawiona została na rys. 1.47.

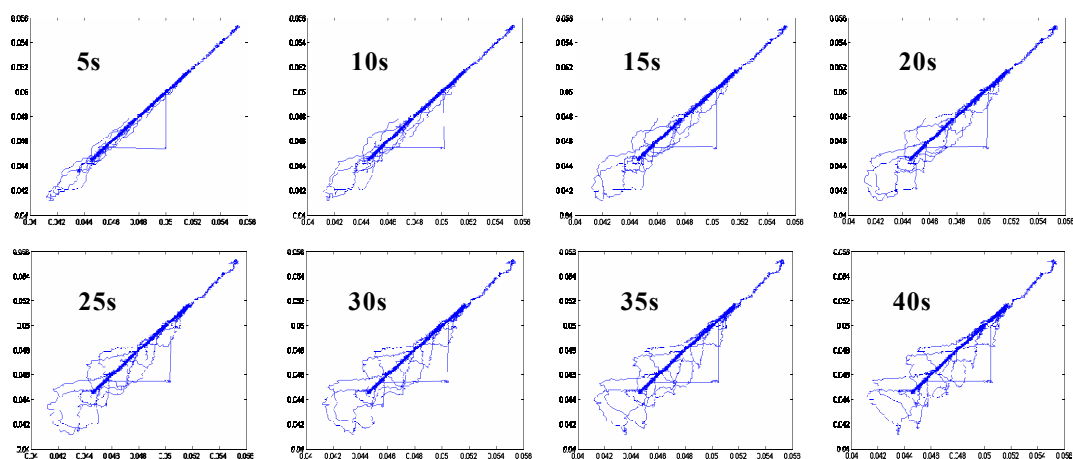


Rys. 1.47. Metoda rekonstrukcji atraktora metodą opóźnienia czasowego; a) szereg czasowy, b) schematyczny diagram zrekonstruowanego atraktora [185].

Najważniejszy w tej metodzie jest wybór właściwego opóźnienia czasowego. Jeżeli opóźnienie czasowe jest zbyt małe, to punkty szeregu czasowego leżą zbyt blisko siebie i nie dostarczają informacji o dynamice układu. Jeżeli natomiast opóźnienie czasowe jest zbyt duże, to związek pomiędzy danymi użytymi w roli współrzędnych ulega zatarciu, gdyż zależność pomiędzy stanami dynamicznymi układu chaotycznego trwa stosunkowo krótko.

W celu doboru odpowiedniego opóźnienia czasowego można zastosować metodę analizy wizualnej, która polega na analizie wzrokowej otrzymanych atraktorów przy różnych wartościach opóźnienia czasowego i wyborze takiego opóźnienia, przy którym atraktor

zajmuje największą powierzchnię i jest najbardziej rozciągnięty w przestrzeni fazowej (rys. 1.48). Należy jeszcze wspomnieć, że rozmiar przestrzeni fazowej i rozmiar atraktora to są dwa różne pojęcia. Pierwszy równy jest liczbie zmiennych niezależnych występujących w układzie (dotyczy on badań przedstawionych w niniejszej pracy, gdzie zmiennymi tymi są stężenia poszczególnych indywiduów chemicznych występujących w układzie), natomiast drugi związany jest z formą geometryczną atraktora w jego przestrzeni fazowej. Ten sposób rekonstrukcji atraktora został zastosowany w niniejszej pracy.



Rys. 1.48. Rekonstrukcja atraktora metodą opóźnienia czasowego (d') [opracowanie własne z programu Matlab].

Na podstawie wyznaczonych portretów fazowych (rys. 1.48) przy różnym opóźnieniu czasowym wybrano $d'=30$ s. Powierzchnia portretów fazowych otrzymana przy większym d' już się nie zwiększa.

1.8. Jakość produktów spożywczych

Jakość według normy międzynarodowej ISO 8402:1994 jest definiowana jako „ogół właściwości obiektu wiążących się z jego zdolnością do zaspokojenia potrzeb klientów stwierdzonych i oczekiwanych” [191]. Podstawowym zadaniem przemysłu spożywczego jest racjonalne żywienie ludności oraz kontrola jakości produktów spożywczych [192,193,194]. Jakość produktów spożywczych określa się przy pomocy trzech cech, tj. zdrowotności, atrakcyjności sensorycznej i dyspozycyjności [192].

Kontrola jakości gotowego produktu spożywczego wypierana jest przez kontrolę jakości produktu na poszczególnych etapach jego wytwarzania. Ma to na celu zapobieżenie otrzymywania wyrobu o jakości niezgodnej z preferencjami konsumentów [195]. Dlatego wydaje się być korzystne zastosowanie sztucznych sensorów pozwalających na ocenę jakości

wyrobu spożywczego w sposób obiektywny, w oparciu o jednoznaczny wynik analizy. Ponadto wprowadzenie sztucznych sensorów korzystne jest pod względem wprowadzania automatycznej kontroli produkcji.

1.8.1. Metody badań jakości

W ocenie jakości towarów spożywczych wykorzystuje się dwa sposoby badań za pomocą metod organoleptycznych oraz metod instrumentalnych. Wybór metody zależy jest od celu oraz rodzaju badań, a także oczekiwanego stopnia dokładności pomiarów.

Metody organoleptyczne

Do oceny jakości produktów spożywczych metodami organoleptycznymi wykorzystuje się wrażenia zmysłów smaku, węchu, wzroku, dotyku i słuchu [194,196]. Są to metody szybkie, proste w wykonaniu oraz charakteryzujące się małym zużyciem materiałów i są stosowane są na dużą skalę w zakładach i laboratoriach badawczych. Metody te mogą być jednak obarczone oceną subiektywną, jeśli nie są dokonywane przez bardzo wyspecjalizowaną grupę degustatorów posiadających niski próg wrażliwości sensorycznej [194,195], czyli zdolności do odczuwania (odbierania) bodźców zewnętrznych za pomocą zmysłów. Aby bodziec wywołał wrażenie zmysłowe, musi osiągnąć pewien poziom, zwany progiem wrażliwości sensorycznej [194]. Jest to najmniejsze dostrzegalne wrażenie zmysłowe, wywołane bardzo słabym bodźcem.

Metody organoleptyczne dzielą się na ocenę organoleptyczną oraz analizę sensoryczną. Pierwsza z nich może być wykonywana przez każdego konsumenta, druga zaś jest wykonywana przez zespół ludzi o sprawdzonym progu wrażliwości sensorycznej [197,199]. Aby przeprowadzone badania były miarodajne, Międzynarodowa Organizacja standaryzacji (ISO) wprowadziła szereg norm dotyczących analizy sensorycznej [200,201].

Metody instrumentalne

Metody instrumentalne wymagają zastosowania specjalnej aparatury pomiarowej i przyrządów. W stosunku do metod organoleptycznych są one w pełni obiektywne oraz dokładne [194]. Ogólnie dzieli się na fizyczne, chemiczne fizykochemiczne, i mikrobiologiczne.

W ostatnich latach dużo uwagi poświęca się opracowaniu czujników (sensorów) żywności reagujących na pewną cechę lub cechy żywności, które przetwarzają te reakcje na sygnał, często elektryczny [202,203]. Sygnał ten w sposób bezpośredni lub pośredni dostarcza

informacji na temat badanej cechy jakościowej. Klasyfikując sensory najczęściej bierze się pod uwagę zasadę działania, stąd wyróżniamy np. czujniki fizyczne, chemiczne, optyczne lub elektryczne [204-212]. Ogólny podział sensorów przedstawia się następująco:

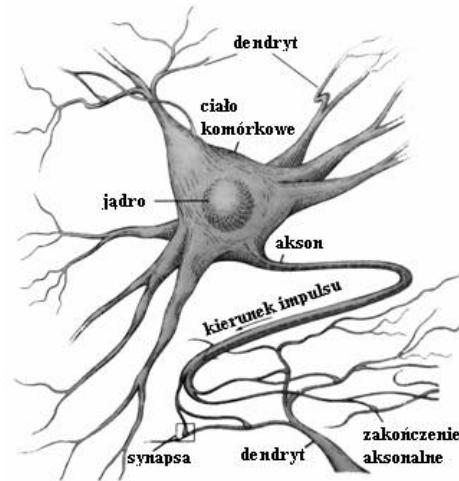
- biosensory zawierające materiał biologiczny, np. enzymy lub przeciwciała;
- sensory działające na zasadzie interakcji produktu żywnościowego z falami elektromagnetycznymi, wykorzystujące światło widzialne, ultrafiolet i podczerwień, mikrofałe, fale radiowe oraz fale wielkiej częstotliwości (rezonans magnetyczny jądrowy lub elektronowy);
- sensory działające na zasadzie interakcji produktu żywnościowego z ultradźwiękami (100kHz-1 MHz);
- sensory działające na zasadzie zmian częstotliwości, np. mikrowaga kwarcowa;
- sensory zawierające środki selektywne, takie jak warstwy cząsteczek czy warstwy kompleksotwórcze;
- sensory oparte na zasadzie impulsu elektrycznego, np. potencjometryczne sensory chemiczne, woltamperometryczne czy amperometryczne sensory.

Za pomocą sensorów można zbadać: np. śladowe ilości leków, drobnoustrojów i określić skład poszczególnych zanieczyszczeń w produkcie. Szczególną klasę stanowią sensory smaku, gdyż smak jest jedną z najważniejszych cech jakościowych produktu spożywczego. Zostaną one omówione w rozdziale 1.8.3.

1.8.2. Działanie zmysłu smaku

Organizm ludzki dysponuje pięcioma zmysłami: wzrok, słuch, dotyk, węch i smak, które są kontrolowane przez korę mózgową [213,214]. Do odbioru bodźców przystosowane są narządy zmysłowe, które przekazują impulsy do mózgu i rdzenia kręgowego. Najważniejszym składnikiem tych narządów są receptory. Przekazują one stany pobudzenia wypustkom (dendrytom) komórek nerwowych czyli neuronom (rys. 1.49).

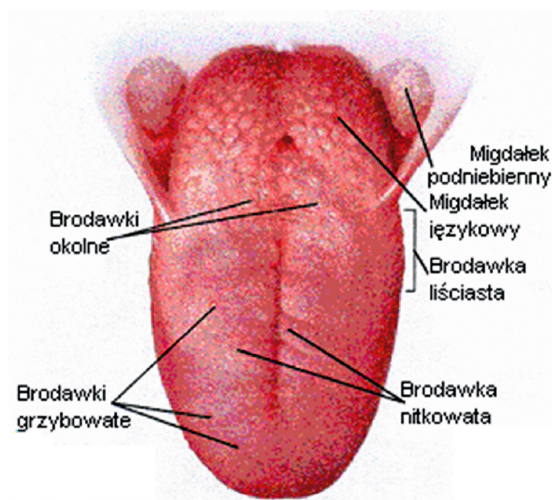
Typowy neuron składa się z błony komórkowej otaczającej cytoplazmę oraz jądra komórkowego. Posiada rozgałęzione wypustki (dendryty) oraz akson zakończony złączeniem (synapsa), który łączy się z dendrytami innych neuronów. Neurony komunikują się wysyłając potencjały czynnościowe o dosyć złożonej naturze elektrochemicznej. Aktywność mózgu polega więc na generowaniu przez neurony i przesyłaniu między nimi impulsów elektrochemicznych zwanych potencjałami czynnościowymi [187].



Rys. 1.49. Wygląd typowego neuronu i jego części składowych (opracowano na podstawie [187]).

Wyspecjalizowanymi komórkami tkanki nerwowej są komórki sensoryczne, które tworzą ludzkie zmysły: komórki słuchowe, węchowe i smaku.

Zmysł smaku to zdolność rozróżniania substancji za pomocą zakończeń nerwowych znajdujących się w kubkach smakowych brodawek języka [215] (rys. 1.50).



Rys. 1.50. Rozmieszczenie brodawek na języku [215].

Człowiek rozróżnia zasadniczo cztery rodzaje smaków: gorzki, słony, kwaśny i słodki. Ponadto wyróżnia się jeszcze tzw. smak umami związany z glutaminianem sodu i mający znaczenie „delicious” [216].

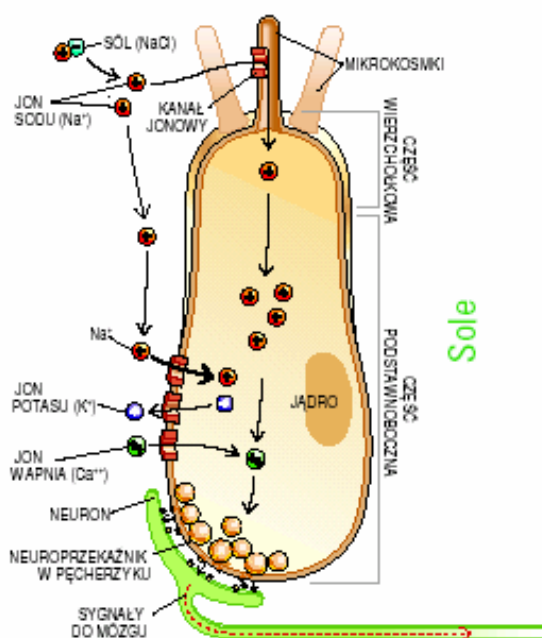
Kiedy cząstki jedzenia stykają się z receptorami obecnymi na powierzchni kubka smakowego i łączą się z nimi, wyposażony w te receptory neuron zostaje pobudzony. Smak potraw i napojów odbierany jest dzięki współdziałaniu kubków smakowych i neuronów języka. Kubki smakowe są zespołami komórek, które uwypuklają się poprzez otwory smakowe na wierzchołku kubka smakowego [217]. Znajdujące się w pokarmie związki

chemiczne wywołujące wrażenie smakowe, rozpuszczają się w ślinie i docierają przez otwór smakowy do komórek smakowych. Na ich powierzchni oddziałują z białkami będącymi receptorami smaku lub z białkami tworzącymi pory zwane kanałami jonowymi [218]. Pod wpływem tych reakcji dochodzi do zmiany ładunków elektrycznych w komórkach smakowych, co sprawia, że wysyłają one sygnały chemiczne inicjujące powstawanie odpowiednich impulsów przekazywanych do mózgu [219].

Smak jest nierozdzielnie związany z zapachem produktu [213]. Do praktycznej analizy smaku, receptory podzielono na cztery kategorie: receptor słony, kwaśny, słodki i gorzki.

W stanie kiedy nie spożywamy jedzenia, ładunek wewnętrzny komórek naładowany jest ujemnie natomiast otoczenia dodatnio [215]. Zawarte w pokarmie substancje wywołujące odpowiednie wrażenie smakowe zwiększają stężenie jonów dodatnich wewnątrz komórki smakowej i doprowadzają w ten sposób do jej depolaryzacji. Uwalniane są wówczas neuroprzebieżniki substancji chemicznych wywołujące odpowiednie sygnały elektryczne w połączonych z nimi neuronami.

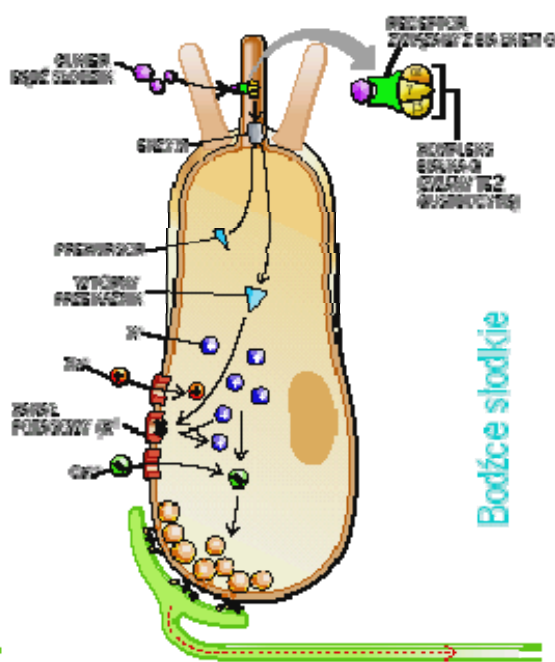
W przypadku smaku słonego (rys. 1.51) wywołanego np. chlorkiem sodu, komórki smakowe ulegają pobudzeniu gdy jony Na^+ wnikają przez kanały jonowe umieszczone na mikrokosmkach.



Rys. 1.51. Mechanizm odbierania bodźców słonych [215].

Podczas nagromadzenia się Na^+ dochodzi do depolaryzacji komórki, co powoduje że jony Ca^{2+} dostają się jej do wnętrza. Komórka uwalnia wówczas neuroprzekaźniki, które oddziałują na neurony przesyłające impulsy do mózgu [215]. Komórki smakowe wracają do stanu początkowego (polaryzują się ponownie), co spowodowane jest tym, że po otwarciu kanałów potasowych, jony K^+ opuszczają komórkę.

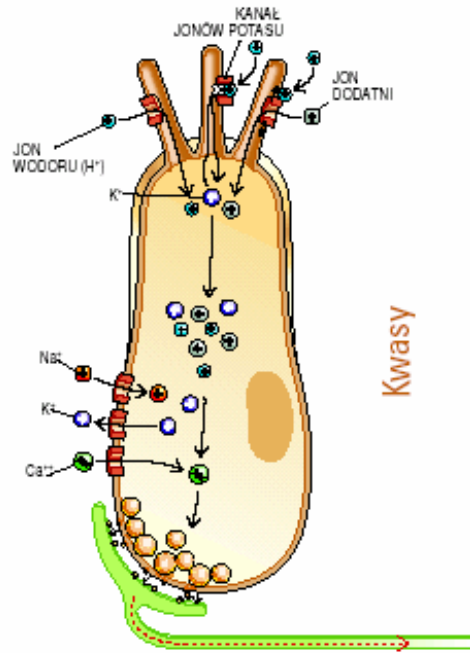
W przypadku smaku słodkiego (rys. 1.52) wywołanego cukrem lub słodzikami, dochodzi do połączenia z receptorami połączonymi z białkami G znajdującymi się na powierzchni komórek smakowych.



Rys. 1.52. Mechanizm odbierania bodźców słodkich [215].

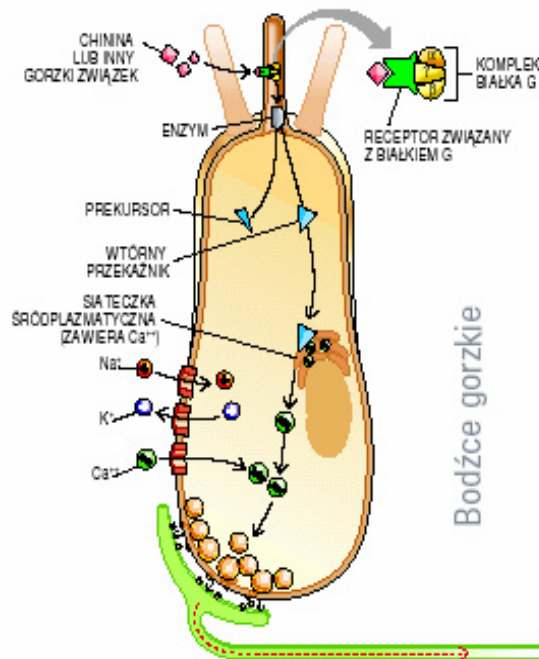
Związki wywołujące bodźce słodkie wiążą się na zasadzie "klucza i zamka" z receptorem. Efektem jest otwieranie i zamykanie kanałów jonowych. Na skutek ruchu jonów wewnątrz komórki uzyskuje ładunek dodatni [215].

Smak kwaśny (rys. 1.53) wywołany jest obecnością w roztworach kwasów jonów H^+ . Wnikają one bezpośrednio do komórki smakowej i blokują kanały jonów K^+ na mikrokosmkach. Dzięki tej reakcji do komórki mogą dostać się inne jony dodatnie [215]. W konsekwencji rośnie liczba ładunków dodatnich wewnątrz komórki, na skutek czego ulega ona depolaryzowaniu i następuje uwolnienie neuroprzekaźnika.



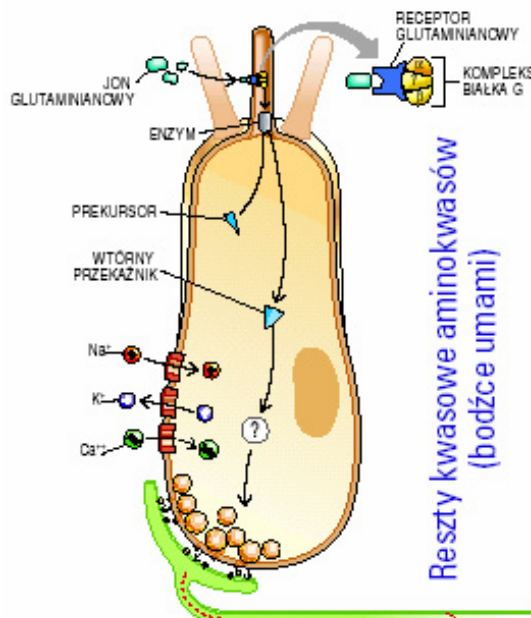
Rys. 1.53. Mechanizm odbierania bodźców kwaśnych [215].

W przypadku smaku gorzkiego (rys. 1.54) zachodzi reakcja pomiędzy substancją wywołującą wrażenie gorzkie, a receptorami związanymi z białkiem G i wtórnych przekaźników [215]. Ta reakcja powoduje uwolnienie jonów Ca²⁺ z siateczki śródplazmatycznej i nagromadzenie się tych jonów w komórce smakowej. To nagromadzenie jonów wapnia powoduje depolaryzację komórki i uwolnienie neuroprzekaźnika.



Rys. 1.54. Mechanizm odbierania bodźców gorzkich [215].

Smak umami (rys. 1.55) wywołany jest przez reszty kwasowe aminokwasów, np. anion glutaminianowy. Anion ten łączy się z receptorami związanymi z białkiem G i aktywuje wtórne przekaźniki. Nie znany jest jednak dokładnie mechanizm uwalniania neuroprzekaźników [215].



Rys. 1.55. Mechanizm odbierania bodźców umami [215].

Ocena smaku

Według polskiej normy [220] wyróżnia się pięć smaków: słony, słodki, kwaśny, gorzki i umami. Przedstawicielami tych smaków są odpowiednio: chlorek sodu, sacharoza, kwas cytrynowy, kofeina oraz glutaminian sodu. Przykłady substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe, należące do poszczególnych klas smaku przedstawiono w tabeli 1.8.

Tabela 1.8. Przykłady substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe.

klasa smaku	substancja smakowa	literatura
słony	NaCl*, NH ₄ Cl*, KCl*, KBr*, NaJ	[28,41,84]
słodki	sacharoza*, glukoza*, fruktoza*, laktoza*, maltoza, D-mannitol, L-arabinoza, glicyna, erytrytol, sacharynian sodu*, aspartam*	[28,29]
kwaśny	kwasy: cytrynowy*, octowy*, solny, winowy*, mlekowy*, szczawiowy*, jabłkowy	[28,41,84]
gorzki	chlorowodorek chininy*, kofeina*, MgSO ₄ *, naringin*, piperyna*, brucyna, strychnina, nikotyna, fenyloctimocznik	[84,159,221,222]
umami	glutaminian sodu*, inozynian sodu	[41,84]

*- substancje stosowane w pracy.

Próg wrażliwości, czyli stężenie substancji, przy jakim zostaje wywołany konkretny smak, jest różny dla różnych substancji wywołujących odpowiednie wrażenie smakowe (tabela 1.9).

Tabela 1.9. Próg wrażliwości dla niektórych substancji smakowych (opracowano na podstawie [54,213,223]).

nazwa substancji	próg wrażliwości [M] · 10 ³
HCl	0,1
kw. cytrynowy	2
kw. octowy	14
NaCl	10
sacharoza	10
kofeina	1,0
chlorowodorek chininy	0,05

Indeks smaku jest odwrotnością progu wrażliwości. Dostarcza informacji związanych z intensywnością smaku w porównaniu do substancji wzorcowej (tabela 1.10). W górnej części tabeli umieszczono substancje wzorcowe posiadające indeks smaku równy 1.

Tabela 1.10. Indeksy smaku dla różnych substancji (opracowano na podstawie [213]).

Substancje kwaśne	Indeks smaku	Substancje gorzkie	Indeks smaku	Substancje słodkie	Indeks smaku	Substancje słone	Indeks smaku
HCl	1*	Chlorowodorek chininy*	1	Sacharoza*	1	NaCl*	1
kw. mrówkowy	1,1	brucyna	11	1-propoxy-2-amino-4-nitrobenzen	5000	NaF	2
kw. chlorooctowy	0,9	strychnina	3,1	Sacharyna	675	CaCl ₂	1
kw. acetylomlekowy	0,85	nikotyna	1,3	Chloroform	40	NaBr	0,4
kw. mlekowy	0,85	fenylotiomocznik	0,9	Fruktoza	1,7	NaJ	0,35
kw. winowy	0,7	kofeina	0,4	Alanina	1,3	LiCl	0,4
kw. jabłkowy	0,6	weratryna	0,2	Glukoza	0,8	NH ₄ Cl	2,5
winian potasowy	0,58	pilokarpina	0,16	Maltoza	0,45	KCl	0,6
kw. octowy	0,55	atropina	0,13	Galaktoza	0,32		
kw. cytrynowy	0,46	kokaina	0,02	laktoza	0,3		
kw. węglowy	0,06	morfina	0,02				

* - substancje wzorcowe w obrębie danej klasy smaku, posiadające indeks smaku równy 1.

Tabela 1.10 wskazuje, że najbardziej kwaśną substancją jest kwas mrówkowy a najslabiej kwaśną jest kwas węglowy. Smak kwaśny uznawany jest zwyczajowo za właściwość roztworów o wysokiej wartości stężenia jonów wodorowych. Jednak na smak ten mają również wpływ obecne w pożywieniu nie zdysocjowane postaci kwasów nieorganicznych i organicznych. Ponadto stopień kwasowości kwasów organicznych zależy

od budowy cząsteczkowej tzn. długości łańcucha i jego rozgałęzienia. Jako wzorce smaku kwaśnego przyjmuje się kwas winowy i cytrynowy [224]. Można powiedzieć, że o mocy smaku kwaśnego decyduje raczej kwasowość ogólna aniżeli stężenie samych jonów H^+ . Znajomość czynników wpływających na natężenie kwasowości spożywczych kwasów organicznych ma duże znaczenie praktyczne na kształtowanie smaku produktów spożywczych.

Wśród substancji gorzkich najbardziej intensywny smak ma brucyna a zaraz za nią strychnina. Obie te substancje są silnymi truciznami. Z chemicznego punktu widzenia smak ten jest związany z kilkoma klasami związków. Poprzez strukturalne podobieństwo niektórych soli nieorganicznych smak gorzki związany jest ze smakiem słonym. O tym czy dana sól jest słona czy gorzka decyduje suma średnic jonowych [216]. Dla NaCl wynosi ona 0,556 nm i sól jest słona. Dla jonów KBr suma średnic jonowych wynosi 0,658 nm i ta sól ma smak słono- gorzki z przewagą pierwszego. Po przekroczeniu średnicy 0,706 nm jak w przypadku KCl sól staje się gorzka [216].

Ważnym źródłem substancji gorzkich są substancje fenolowe w postaci flawonoidów, obecne zwłaszcza w owocach cytrusowych (naryngina). Innym źródłem substancji gorzkich są α -kwasy występujące w chmielu czy też limonina należąca do grupy sterydów roślinnych. Innymi związkami wywołującymi smak gorzki są np. nitrozwiązki, amidy, aldehydy, ketony, nityle, izocyjaniany, alkaloidy. Najbardziej poznanym alkaloidem, z medycznego punktu widzenia, jest chinina wykorzystywana też do celów spożywczych.

Smak gorzki wywołują również niektóre aminokwasy (leucyna, tryptofan, fenyloalanina), peptydy, kwasy tłuszczowe i fosfolipidy. W przypadku aminokwasów uważa się, że są one gorzkie ze względu na swój hydrofobowy charakter. Niektóre substancje słodkie, np. sacharyna, stosowane w zbyt dużej ilości wywołują także smak gorzki. Człowiek z natury rzeczy odrzuca pokarmy charakteryzujące się dużą intensywnością gorzkości. Jest to bardzo istotna funkcja organizmu, gdyż większość toksyn ma właśnie smak gorzki, np. rośliny czy grzyby.

W klasie smaku słodkiego największą intensywnością smaku charakteryzuje się 1-propoxy-2-amino-4-nitrobenzen czyli sztuczny słodzik. Jest on kilka tysięcy razy słodszy od sacharozy. Naturalne cukry proste posiadają intensywność smaku zbliżoną do sacharozy.

Smak słodki nie jest wywoływany przez jedną klasę związków chemicznych. Wywołują go takie grupy związków jak: cukry, glikole, alkohole, aldehydy, ketony, amidy, estry, kwasy aminowe, niektóre małe białka, kwasy sulfonowe, kwasy halogenowe i niektóre nieorganiczne sole litu i berylu [216]. Wysunięto hipotezę, że wrażenie słodkości jest

wynikiem interakcji hydrofobowych i tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy odpowiednimi grupami danej substancji i centrami aktywnymi receptorów znajdujących się w kubkach smakowych [225]. Warunkiem, aby związek chemiczny wykazywał smak słodki jest występowanie w jego strukturze układu dawcy protonów i jego biorcy w ściśle określonej odległości, odpowiadającej umieszczeniu odpowiednich grup w receptorach smaku.

Wykazano, że oddziaływania grupy metylenowej i OH^- przy 6 atomie węgla w α - i β -glukozie z receptorem smaku są odmiennie. Związane jest to z różnym położeniem tych grup przy 6. atomie węgla. β -glukoza jest nieco słodsza niż α -glukoza [216].

W przypadku smaku słonego, intensywność NH_4Cl jest 2,5 razy większa niż NaCl , choć NH_4Cl nie ma typowego smaku słonego. Smak słony wywoływany jest oprócz NaCl , który uważany jest za wzorzec smaku słonego, przez inne sole nieorganiczne, np. KCl , NH_4Cl , Na_2SO_4 . Sole o wyższej masie cząsteczkowej, np. KJ są gorzkie, co sugeruje, że jednym z kryteriów oddziaływania substancji na receptor smaku jest jej rozmiar [224]. Smak słony wywoływany jest przez zjonizowane sole i zależy od stężenia jonu sodowego. Słoność, zmienia się od jednej soli do drugiej, gdyż każda z soli wywołuje inne uczucie słoności. Za smak słony głównie odpowiedzialne są kationy soli, jednak swój udział na uczucie słoności ma również anion tejże soli.

Tabela 1.10 nie zawiera smaku umami, ale ze względu na jego popularność w kuchni azjatyckiej zostanie pokrótce omówiony. Do celów intensyfikacji smaku potraw stosuje się glutaminian sodu i monofosforan disodowy inozyny. Glutaminian sodu wykryto w wodorostach i zaczęto produkować go na skalę przemysłową. Obecnie uzyskiwany jest poprzez fermentację bakteryjną. Monofosforan disodowy inozyny wyizolowano z suszonych ryb. W literaturze anglosaskiej te dwa związki nazywa się potencjatorami smaku (flavour potentiators). Związki wywołujące smak umami wykazują zdolność redukcji smaku gorzkiego i kwaśnego. Są one powszechnie traktowane jako przyprawy do zup proszku, koncentratów spożywczych, nie tylko w kuchni azjatyckiej [226].

1.8.3. Sztuczne sensory smaku

Podstawowe znaczenie w kontrolowaniu jakości żywności polega na dostarczeniu szybkiej informacji o obecności w żywności wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń. Szybka informacja pozwala ustrzec potencjalnych konsumentów przed składnikami szkodliwymi dla zdrowia oraz zafałszowaniem produktu [206].

Kontrola jakości produktów spożywczych, w całym spektrum badań, nie obejmuje jednak badaniami tak specyficznego zjawiska jakim jest smak. Już sam podział smaku na

różne klasy może świadczyć o tym, jak skomplikowany i odmienny jest mechanizm przetwarzania konkretnych smaków na sygnały nerwowe. Nie wszystkie też sklasyfikowane smaki dają się scharakteryzować kombinacją tych pięciu elementów składowych, np. smak mięty [227].

Zastosowanie sensora smaku będzie miało sens, jeśli będzie on dawał różną odpowiedź dla różnych substancji smakowych. Pozwoli to na jakościowe określenie smaku i rejestrowanie różnic powstałych w obrębie danego smaku. Ułatwi to kontrolę produktu spożywczego na etapie jego powstawania, świeżości czy też w celach porównawczych produktów pochodzących od tego samego producenta, ale z różnych zakładów produkcyjnych.

Elektroniczne nosy lub języki to potoczna nazwa sensorów reagujących na zapach (związki lotne) lub smak (związki rozpuszczalne). Składają się one zazwyczaj z prostych, niespecyficznych czujników oraz oprogramowania pozwalającego na rozpoznanie wzoru [228,229]. Sensory te mierzą zmiany w napięciu lub częstotliwości, będące reakcją na kontakt z żywnością. Każdy zapach bądź smak pozostawia w układzie czujnikowym charakterystyczny wzór lub odcisk. Sztuczny system nerwowy ma rozróżnić i rozpoznać ten odcisk. Rozpoznanie tego wzoru uzyskuje się podając systemowi mieszaniny znanych zapachów bądź smaków. Elektroniczne nosy i języki jest to więc rodzaj sensorów symulujących odpowiedź zmysłów na specyficzny aromat, kwaśność, słodkość, słoność czy gorzkość [230-232].

Zasadniczo pomiar w takich sensorach ograniczony jest do metod elektrochemicznych i odbywa się zawsze w roztworze wodnym. W badaniach nad skonstruowaniem „elektronicznego języka” występują dwa kierunki. W pierwszym stosowana jest matryca czujników reagujących odmiennie na grupy substancji odpowiadające poszczególnym smakom [233]. Uzyskuje się w ten sposób statyczną kombinację kilku sygnałów, np. potencjałowych. Drugim kierunkiem jest stosowanie pojedynczego czujnika dającego złożony, dynamiczny sygnał, np. oscylacje potencjału [35]. Charakter tych oscylacji zależy od analizowanego smaku.

Toko w swoich badaniach [14,234] zastosował układ elektrodowy ze stałą membraną polimerową, jako element wrażliwy na bodźce smakowe. Stwierdzono, że różnica potencjałów elektrycznych mierzona po obu stronach membrany zmieniała się w zależności od interakcji substancji odpowiedzialnej za wrażenia smakowe z membraną. Dalsze badania doprowadziły do zbudowania wielokanałowego detektora smaku [235]. Budowę tego sensora oparto na budowie biologicznej membrany zawartej w kubku smakowym znajdującym się na

ludzkim języku. Membrany te przetwarzały informacje dotyczące smaku w impulsy elektryczne. Otrzymano charakterystyki dla różnych substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe. Za pomocą wielokanałowego sensora smaku przeprowadzono wiele badań różnych produktów żywnościowych [236-239]. Sensor ten okazał się czuły na zmiany stężenia poszczególnych substancji odpowiadających za wrażenia smakowe.

Dużą liczbę czujników potencjometrycznych stanowią czujniki w których pomiar odbywa się za pomocą elektrod z membraną lipidowo – polimerową [202,236,240-243]. Sensory te wykorzystywane były do badań smaku takich produktów spożywczych jak kawa [236,244], wino i wódka [235,245], woda mineralna [246] czy piwo [239,247]. Szeroko zakrojone są również badania smaku napojów typu sprite czy oranżada [59,248-250].

Rosyjsko-włoska grupa badaczy zaproponowała budowę potencjometrycznego sensora smaku [251-254], w którym membranę zbudowano ze szkła domieszkowanego pierwiastkami z grupy tlenowców (tlen, siarka, selen, tellur, polon) oraz metali przejściowych np. arsenu. Wielkością mierzoną była różnica potencjałów pomiędzy elektrodami, a elektrodą odniesienia $Ag/AgCl/Cl^-$. Zbadano smak takich produktów spożywczych jak kawa czy herbata. Ten sam zespół prowadzi również badania nad sensorem potencjometrycznym, opartym na polimerowych matrycach nadrukowanych na dwunastu elektrodach z pasty węglowej [255]. Za pomocą tego sensora przebadano różne napoje takie jak herbata i kawa [256]. Badano również piwo popularne napoje bezalkoholowe oraz wodę mineralną.

W literaturze pojawiła się też koncepcja potencjometrycznego sensora smaku, opartego o szereg różnych metali, naniesionych różnymi technikami na płytkę ceramiczną [257]. Układ pomiarowy składał się z 12-tu miniaturowych elektrod oraz elektrody odniesienia $Ag/AgCl/Cl^-$. Dotychczas za pomocą tego sensora przetestowano szereg wód mineralnych oraz zwykłą wodę z ujęć wodociągowych. Uzyskane wyniki wskazują, że sensor jest w stanie rozróżnić i sklasyfikować różne rodzaje wód. Sensor taki nazwany został potencjometrycznym językiem elektronicznym. Podejmowane są też próby zastosowania sieci neuronowej do przetwarzania danych [258].

Szpakowska i współpracownicy prowadzą również badania nad potencjometrycznym sensorem smaku, składającym się z 5-ciu elektrod z polimerowo-lipidowymi membranami pseudo-ciekłymi. Zbadano jego czułość na substancje należące do czterech klas smaku [50,59,249,259]. Za pomocą tego sensora badano handlowe produkty spożywcze (napoje gazowane typu tonik i lemoniada). Stwierdzono, że za pomocą tego sensora można śledzić zmiany jakościowe tych produktów, polegające m.in. na niedostatecznej zawartości CO_2 . Wyniki otrzymane za pomocą pięciokanałowego sensora smaku przetworzono metodą PCA

(Analiza Głównych Składowych), która pozwala na uszeregowanie w grupy badanych lemoniad oraz toników różnych producentów o podobnym smaku. Wyniki otrzymane dla sztucznych napojów, bazujących na wodzie niegazowanej, sugerują zastosowanie sensora do badań jakościowych produktów gazowanych związanych m. in. z utratą lub niedostateczną zawartością dwutlenku węgla.

Grupa szwedzkich naukowców pod kierunkiem Winquista zaproponowała sensor smaku oparty na technice woltamperometrii impulsowej [260-263]. Technika ta polega na wymuszeniu przepływu prądu przez próbkę i pomiar jego natężenia na każdej z elektrod badawczych. Sensory takie pozwoliły na śledzenie procesów starzenia się mleka i niektórych soków przechowywanych w temperaturze pokojowej.

Do badania smaku różnego typu napojów stosowana była również technika fotonapięciowa [264].

W literaturze pojawiło się także doniesienie na temat sensora opartego na technice voltamperometrycznej [265,266]. Autorzy przebadali pięć substancji należących do poszczególnych grup smaków. Metoda woltamperometrii znalazła zastosowanie w analizie różnych gatunków herbaty, soków owocowych [267]

Innym typem sensora jest sztuczny sensor smaku w którym wykorzystano właściwości przewodzące polimerów oraz membran Langmuira – Blodgetta osadzonych na złotych elektrodach [268,269]. Jako metodę pomiarową wykorzystano badanie zmian pojemności elektrycznej przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Jeszcze innym rodzajem sensorów są detektory oscylacyjne oparte na badaniach chronopotencjometrycznych. W sensorach takich membrana rozdzielającą dwa roztwory elektrolitów o różnych stężeniach wykazuje oscylacje potencjału przy przepływie przez nią prądu o stałym natężeniu [270,271]. Stosowano membrany z filtra Milipore impregnowanego lipidami DOPH (ester fosforowy kwasu oleinowego).

W literaturze opisane zostały również układy w których obserwowane są oscylacje potencjału bez wymuszenia przepływu prądu przez układ [53]. Układ taki wykazuje oscylacje potencjału zmiennego w czasie, odmienne dla różnych substancji smakowych i nazywany jest oscylatorem [146].

Podsumowując, większość sensorów smaku znajduje zastosowanie póki co w warunkach laboratoryjnych. Powodem jest niewystarczająca stabilność tych urządzeń. Ze wszystkich prześlędzonych metod badania smaku wydaje się, że czujniki potencjometryczne mają większą przewagę nad czujnikami uzyskanymi innymi metodami. Charakteryzują się one większą stabilnością, łatwością wykonania oraz mniejszymi nakładami finansowymi.

1.9. Wybrane techniki badawcze

Potencjometria

Metody potencjometryczne dzielą się na dwie grupy: metody bezpośrednie polegające na wyznaczeniu stężenia oznaczanego składnika na podstawie wartości siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa, którego kalibracji dokonano za pomocą próbek wzorcowych (np. pomiar pH roztworów, zastosowanie jonoselektywnych elektrod wskaźnikowych) oraz metody pośrednie np. miareczkowanie potencjometryczne [272].

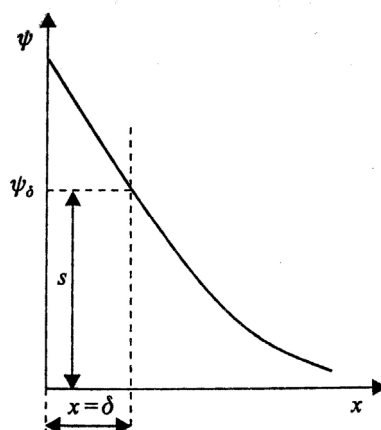
Aparatura do pomiarów potencjometrycznych, która składa się z:

- 1) pary elektrod (wskaźnikowej i porównawczej) zanurzonych w badanym roztworze;
- 2) przyrządu pomiarowego SEM ogniwa (potencjometru, woltomierza).

Potencjał elektrody wskaźnikowej zależy od stężenia jonów w roztworze, natomiast potencjał elektrody porównawczej nie zależy od tego stężenia.

Elektrodą (półogniwem) nazywa się układ złożony z dwóch (lub więcej) faz przewodzących, z których przynajmniej jedna jest elektrolitem. Fazy te graniczą ze sobą i dlatego następuje przepływ jonów lub elektronów przez powierzchnie międzyfazowe. Elektroda najczęściej jest fazą metaliczną, która graniczy z elektrolitem.

Pomiary potencjometryczne polegają na określeniu potencjału lub zmian potencjału elektrody, który jest ściśle powiązany z powstawaniem podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz metal – roztwór. Podczas zetknięcia się dwóch faz (np. ciało stałe – ciecz) dochodzi do powstania granicy faz, która posiada charakterystyczną budowę i właściwości. Jedną z takich właściwości jest zmiana rozkładu ładunków elektrycznych w warstwach granicznych obu faz po ich zetknięciu. Zmiana ta może być spowodowana wędrówką ładunku elektrycznego poprzez granicę faz lub procesem gromadzenia się określonych jonów czy też kierunkowym ustawieniem się dipoli w warstwach granicznych. Ten charakterystyczny rozkład ładunków elektrycznych w warstwach przylegających do granicy dwóch faz nosi nazwę podwójnej warstwy elektrycznej [272,273]. Składa się ona z warstwy sztywnej zgodnie z modelem Helmholtza oraz z warstwy rozmytej według Guya – Chapmana (rys. 1.56).



Rys. 1.56. Rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej połączonych modeli Helmholtza oraz Guya i Chapmana (opracowano na podstawie [274]).

Potencjały wynikające z teorii warstwy podwójnej zostały wykorzystane przy interpretacji różnicy potencjałów między fazami wodnymi (rozdział 3.5).

W niniejszej pracy wyznaczano różnicę potencjałów elektrycznych pomiędzy poszczególnymi fazami oscylatora z anionowym surfaktantem stosując dwie elektrody odniesienia typu Ag/AgCl/Cl⁻ umieszczone w naczynku opisanym w części doświadczalnej. Wyznaczana różnica potencjałów elektrycznych w większości przypadków zmieniała się oscylacyjnie w czasie. Była to główna technika eksperymentalna stosowana w niniejszej pracy.

Konduktometria

Technika ta polega na pomiarze przewodnictwa elektrycznego lub oporu roztworu, który znajduje się pomiędzy dwiema elektrodami obojętymi w warunkach stosowania prądu zmiennego o częstotliwości nie przekraczającej $\sim 10^5$ Hz. Przewodnictwo elektryczne roztworów elektrolitów (przewodnictwo elektrolityczne) polega na ruchu jonów w zewnętrznym polu elektrycznym. Wielkość przewodnictwa zależy od wszystkich jonów obecnych w roztworze i od reakcji zachodzących między nimi. Jeżeli jednak stężenia wszystkich soli, oprócz badanej, nie zmieniają się, to zmiany przewodnictwa można powiązać ze zmianami stężenia badanej soli. Na tej zasadzie opiera się analiza konduktometryczna [272].

Technikę tę wykorzystano do wyznaczenia cmc oleinianu sodu w różnych roztworach.

Spektrofotometria UV/VIS

Technika ta polega na pomiarze zmian natężenia promieniowania elektromagnetycznego UV/VIS w zakresie fal o długości od 100 nm do 800 nm. Przejście

wiązki monochromatycznego promieniowania elektromagnetycznego przez analizowaną próbkę zmniejsza natężenie tego promieniowania na skutek: absorpcji promieniowania przez próbkę, rozproszenia na makrocząsteczkach lub cząstkach koloidalnych oraz odbicia od ścianek naczynia zawierającego próbkę [275-277].

Absorpcja A w odniesieniu do roztworów badanej substancji jest wprost proporcjonalna do stężenia c i grubości warstwy roztworu l . Jest to prawo Lamberta - Beera:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1.25)$$

Jeśli stężenia badanej substancji c wyrażone jest w [M], a długość drogi optycznej w warstwie roztworu wynosi l cm, to współczynnik proporcjonalności ε nazywa się molowym współczynnikiem absorpcji. Jest on charakterystyczny jest dla danego związku, zależy od długości fali promieniowania i od stosowanego rozpuszczalnika [277].

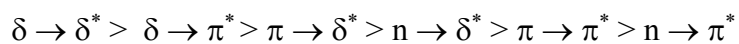
Prawo Lamberta – Beera jest podstawą ilościowej analizy spektroskopowej, gdyż przy wybranej długości fali promieniowania, zależność absorpcji od stężenia jest liniowa. W praktyce jednak istnieją odstępstwa od tego prawa spowodowane różnymi oddziaływaniami pomiędzy substancją badaną a rozpuszczalnikiem. Absorpcja jest wielkością addytywną tzn. w przypadku mieszaniny substancji absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne, sumaryczna absorpcja A mieszaniny jest równa sumie absorpcji A_i składników.

Spektrofotometria UV/VIS służy przede wszystkim do identyfikacji związków organicznych [278].

W związkach organicznych absorpcja promieniowania UV/VIS związana jest z przejściami różnego typu elektronów walencyjnych. Wyróżniamy elektrony w stanie podstawowym δ pochodzące z wiązań pojedynczych, elektrony wiązań wielokrotnych π oraz elektrony wolnych par elektronowych n (nie zlokalizowane w żadnym z wiązań) [277].

Wyróżnia się trzy typy przejść elektronowych. Przejścia z wiążących orbitali w stanie podstawowym na odpowiadające im orbitale antywiązące tzn.: $\delta \rightarrow \delta^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$. Drugi typ przejść odnosi się do przeniesienia elektronu z niewiążącego orbitalu atomowego na molekularny orbital o wyższej energii: $n \rightarrow \delta^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$. Trzeci typ przejścia z orbitalu w stanie podstawowym na orbital o bardzo wysokiej energii prowadzącej do jonizacji cząsteczki. Pasma tego typu przejść leżą w zakresie dalekiego nadfioletu.

Możliwe przejścia spektralne, z uwzględnieniem różnicy energii ΔE , można uszeregować następująco:



Największej energii wymagają przejścia między orbitalami $\delta \rightarrow \delta^*$. Pasma dla tych przejść leżą w obszarze dalekiego nadfioletu ($\lambda \leq 200$ nm). Występują one w widmach metanu, etanu i innych węglowodorów nasyconych.

Przejściami o zbliżonej energii są przejścia z orbitalu niewiążącego n do poziomu antywiążącego δ^* , $n \rightarrow \delta^*$ ($\lambda \approx 170 - 210$ nm). Występują one w cząsteczkach nasyconych zawierających grupy, w których znajdują się pojedynczo związane atomy z wolnymi parami elektronowymi, np.: nasycone alkohole, aminy, halogenki.

Przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ występują w alkenach i związkach aromatycznych. Odpowiada im absorpcja w bliskim UV, a właściwie na pograniczu UV i VIS. W przypadku cząsteczek z podstawnikami pasma przejść przesuwają się ku większym długościom fali.

Najmniejsza energia odpowiada przejściu elektronowemu $n \rightarrow \pi^*$. Pasma absorpcyjne odpowiadające temu przejściu leżą w bliskim nadfiolecie lub w obszarze widzialnym ($\lambda \approx 250 - 600$ nm). Przejścia $n \rightarrow \pi^*$ występują w cząsteczkach, w których heteroatom z wolną parą elektronową połączony jest wiązaniem wielokrotnym z innym atomem. Heteromolekularne wiązania wielokrotne występują w takich związkach jak: ketony i aldehydy, w związkach z grupą tiokarbonylową, w aminach i nitylach, w nitrozwiązkach.

Absorpcja promieniowania przez cząsteczkę zależy bezpośrednio od obecności w molekuale ugrupowań atomów nazywanych chromoforami, które odpowiedzialne są za nadawanie barwy roztworom.

Obecność podstawników w strukturze cząsteczki (np. OH, NH₂, Cl) oraz rodzaj rozpuszczalnika ma znaczący wpływ na kształt widma absorpcyjnego. Może to być powodem przesunięcia pasma w kierunku mniejszych częstości (tzw. przesunięcie batochromowe) lub w kierunku większych częstości (tzw. przesunięcie hipsochromowe).

W niniejszej pracy stosowano metodę spektrofotometrii UV/VIS do oznaczenia zmian składu faz wodnych oscylatora z anionowym surfaktantem.

Jądrowy rezonans magnetyczny

Technika magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H – NMR) polega na umieszczeniu badanej próbki w polu magnetycznym i poddaje się ją działaniu promieniowania z zakresu radiowego lub mikrofalowego [277].

W skład widma NMR wchodzi: linia zerowa, sygnał wzorca, sygnał rozpuszczalnika oraz grupy sygnałów badanej substancji stanowiące zbiory linii absorpcyjnych lub/i emisyjnych powstałych w wyniku przejść między poziomami energetycznymi jądra lub grupy równocennych chemicznie jąder czyli jąder o takiej samej lub bardzo zbliżonej wartości przesunięcia chemicznego (δ [ppm]). Spektroskopia protonowego rezonansu magnetycznego (^1H -NMR) należy do najczęściej stosowanych technik analitycznych w analizie strukturalnej związków organicznych. Na podstawie otrzymanych danych eksperymentalnych, a także podstaw teoretycznych łączących te dane ze strukturą związków, opracowano tablice wiążące wartości przesunięcia chemicznego protonów z obecnością różnych grup funkcyjnych, co ułatwia interpretację widm i identyfikację składników analizowanych próbek.

W niniejszej pracy technikę tę zastosowano do badań jakościowych składu poszczególnych faz po zakończonym procesie oscylacyjnym.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Główne cele niniejszej pracy można sformułować następująco:

- I. Przeanalizowanie właściwości fizykochemicznych oscylatorów z oleinianem sodu oraz zaproponowanie mechanizmu oscylacji różnicy potencjału elektrycznego między fazami wodnymi w tych oscylatorach;
- II. Zbadanie chaotycznych zachowań badanych oscylatorów z oleinianem sodu;
- III. Określenie możliwości wykorzystania oscylatora z anionowym surfaktantem do rozpoznawania cząsteczek odpowiadających za wrażenia smakowe.

Zrealizowanie I celu pracy wymagało wykonania następujących zadań:

1. Dobór układu badawczego, czyli objętości i składu trzech faz oscylatora, odległości ustawienia elektrod od granic międzyfazowych oraz ustalenia temperatury pomiarów; w tym zakresie konieczne było:
 - zbadanie wpływu rodzaju surfaktantu anionowego na krzywe oscylacyjne różnicy potencjału elektrycznego między fazami wodnymi (stearynian sodu, oleinian sodu),
 - wyznaczenie krytycznego stężenia micelnego (cmc) oleinianu sodu w różnych środowiskach,
 - zbadanie wpływu stężenia oleinianu sodu na charakterystyki oscylacyjne,
 - zbadanie wpływu rodzaju alkoholu (etanol, alkohol butylowy o różnej rzędowość) oraz stężenia n-butanolu na charakterystyki oscylacyjne,
 - zbadanie wpływu stężenia 2,2'-bipirydyny oraz rodzaju rozpuszczalnika organicznego (nitrometan, nitrobenzen) na charakterystyki oscylacyjne.
2. Zbadanie charakterystyk oscylacyjnych oscylatorów różnym składzie:
 - nitrometanowy oscylator ze stearynianem sodu (oscylator I),
 - nitrobenzenowy oscylator z oleinianem sodu poniżej cmc (oscylator II),
 - nitrometanowy oscylator z oleinianem sodu poniżej cmc (oscylator III),
 - nitrometanowy oscylator z oleinianem sodu poniżej cmc oraz z wzajemnie wysyconymi fazami (oscylator IV),
 - nitrometanowy oscylator z oleinianem sodu powyżej cmc (oscylator V),
 - nitrobenzenowy oscylator z oleinianem sodu powyżej cmc (oscylator VI).
3. Zbadanie wpływu rodzaju substancji znajdujących się w fazie akceptorowej, należących do pięciu klas smaku (substancje słone: NaCl, KCl, KBr, NH₄Cl; substancje słodkie: sacharoza, laktoza, fruktoza, glukoza, cyklammat, aspartam, acesulfam K,

sacharyna; substancje kwaśne: kwas cytrynowy, szczawiowy, winowy, mlekowy, octowy; substancje gorzkie: naringin, $MgSO_4$, piperyna, chlorowodorek chininy, kofeina, smak umami: glutaminian sodu) na charakterystyki oscylacyjne poszczególnych oscylatorów;

4. Zbadanie wpływu stężeń wybranych substancji słonych, słodkich, kwaśnych i gorzkich na charakterystyki oscylacyjne;
5. Zbadanie składu faz wodnych oscylatora w trakcie procesu oscylacyjnego:
 - wyznaczenie metodą spektrofotometryczną stężeń nitrometanu i 2,2'-bipirydyny w wodnej fazie donorowej i akceptorowej,
 - zbadanie składu fazy akceptorowej po zakończeniu procesu oscylacyjnego metodą 1H -NMR,
6. Zaproponowanie mechanizmu oscylacji różnicy potencjału elektrycznego między fazami wodnymi oscylatora V w oparciu o prawa kinetyki chemicznej;
7. Weryfikacja zaproponowanego mechanizmu oscylacji poprzez matematyczne modelowanie.

Zrealizowanie **II celu** pracy wymagało wykonania następujących zadań:

1. Analiza matematyczna krzywych oscylacyjnych poprzez:
 - wyznaczenie dwuwymiarowych portretów fazowych dla wszystkich oscylatorów,
 - obliczenie w przestrzeni trójwymiarowej wykładników Lapunowa i wymiaru fraktalnego atraktora dla oscylatora V,
 - wyznaczenie trójwymiarowych i dwuwymiarowych widm mocy poprzez transformację Gabora krzywych kinetycznych otrzymanych dla poszczególnych oscylatorów (I, II, III, IV, V, VI).

Zrealizowanie **III celu** pracy wymagało wykonania następujących zadań:

1. Określenie wpływu rodzaju i stężenia substancji odpowiadającej za wrażenia smakowe na charakterystyki oscylacyjne oscylatorów I, II, III, IV, V, VI,
2. Przeanalizowanie wyznaczonych dwuwymiarowych portretów fazowych dla układów różniących się składem fazy akceptorowej (oscylatorów I, II, III, IV, V, VI) w aspekcie rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe,
3. Przeanalizowanie wyznaczonych trójwymiarowych i dwuwymiarowych widm mocy układów różniących się składem fazy akceptorowej (oscylatorów I, II, III, IV, V, VI) w aspekcie rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Metodyka prowadzenia badań

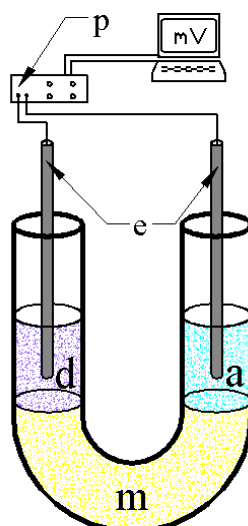
3.1.1. Odczynniki

W pracy stosowano surfaktant anionowy: oleinian sodu o czystości $\geq 99\%$ (Fluka), stearynian sodu o czystości $\geq 99\%$ (Aldrich) oraz następujące inne odczynniki chemiczne: NaCl cz.d.a (POCH), KCl cz.d.a. (POCH), KBr cz.d.a (POCH), NH_4Cl cz.d.a. (POCH), sacharoza cz.d.a (POCH), D(+) glukoza bezwodna o czystości $\geq 99,5\%$ (Fluka), D(-) fruktoza o czystości $\geq 99\%$ (Fluka), D(+) laktoza jednowodna o czystości $\geq 99\%$ (Fluka), aspartam o czystości $\geq 99\%$ (Fluka), acesulfam K o czystości $\geq 99\%$ (Fluka), cyklammat o czystości $\geq 99\%$ (Aldrich), sacharyna o czystości $\geq 99\%$ (Fluka), kwas cytrynowy cz.d.a. (POCH), kwas octowy cz.d.a. zawartość kwasu octowego min. $99,5\%$ (POCH), kwas mlekowy o czystości $\geq 99\%$ (Fluka), kwas winowy $\geq 99\%$ (Fluka), kwas szczawiowy cz.d.a. (POCH), kofeina o czystości $\geq 99\%$ (Fluka), chlorowodorek chininy o czystości $\geq 99\%$ (Fluka), naringin o czystości 95% (Fluka), piperyna o czystości $\geq 97\%$ (Fluka), MgSO_4 cz.d.a. (POCH), L(-) glutaminian sodu o czystości $\geq 98\%$ (Fluka), 2,2'-bipirydyna o czystości 99% (Aldrich).

Jako rozpuszczalniki stosowano: n-butanol cz.d.a. (POCH), 2-butanol cz.d.a. (POCH), tert-butanol cz.d.a. (POCH), etanol cz.d.a (POCH), nitrometan o czystości min. 98% (Merck), nitrobenzen cz.d.a. (POCH). Nitrometan i nitrobenzen przed użyciem destylowano. Do sporządzenia roztworów stosowano wodę redetylowaną.

3.1.2. Sposób wykonania badań i analiza wyników

Badano różnicę potencjałów elektrycznych między odpowiednimi fazami oscylatora membranowego. Podstawowy układ badawczy zbudowany był ze szklanej U-rurki o średnicy wewnętrznej $1,2\text{ cm}$ umieszczonej w termostatowanym naczyniu ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$) oraz dwóch elektrod chlorosrebrowych $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ umieszczonych w pewnej odległości od granicy faz (rys. 3.1).



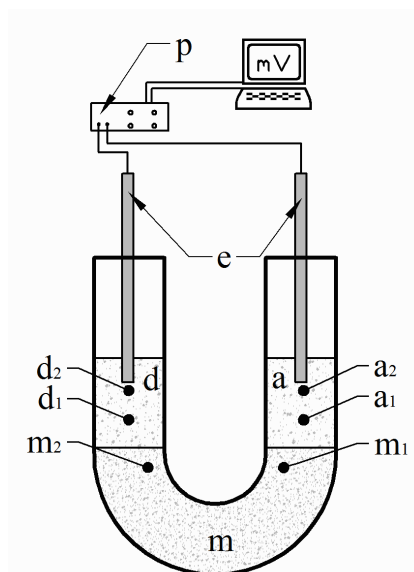
Rys. 3.1. Układ badawczy: d – wodna faza donorowa, a – wodna faza akceptorowa, m – membrana organiczna, e - elektrody Ag/AgCl/Cl⁻, p – wzmacniacz napięciowy sprzężony z komputerem klasy PC wyposażonym w kartę pomiarową A/D firmy Advantech [opracowanie własne].

Na dno U-rurki wprowadzano 5 cm³ lub 4 cm³ fazy organicznej (m) w przypadku pomiarów mających na celu dobór układu, a następnie, po ustabilizowaniu się jej powierzchni, наносzono jednocześnie z jednakową szybkością obydwie fazy wodne: donorową (d) i akceptorową (a) o objętości 4 cm³ lub 10 cm³ w przypadku pomiarów mających na celu dobór układu (rys. 3.1). Wszystkie roztwory wyjściowe przed umieszczeniem w U-rurce były dodatkowo termostатовane przez 1200 s w łaźni wodnej w temperaturze 25±0,1°C. Roztwory poszczególnych faz oscylatora przygotowywano trzy godziny przed rozpoczęciem pomiarów.

Elektrody chlorosrebrowe umieszczano w fazach wodnych w odległości 2 cm lub 1 cm od granic międzyfazowych d/m i a/m. Starano się zachowywać każdorazowo jednakową procedurę postępowania przy zestawianiu układu badawczego (temperatura układu ±0,1°C, czas termostатовania ±10 s, czas i szybkość наносzenia faz wodnych ±5 s, czas rozpoczęcia pomiarów po naniesieniu faz wodnych ±2 s).

Do zbadania mechanizmu oscylacji wykonano pomiary różnicy potencjału elektrycznego między poszczególnymi fazami: $\Delta E_{d2/a2}$, $\Delta E_{m1/a1}$, $\Delta E_{d1/m2}$ oraz pomiary potencjału dyfuzyjnego w membranie ciekłej, $\Delta E_{m1/m2}$, gdzie: m₁ to ustawienie elektrody w pobliżu granicy d/m, m₂ to ustawienie elektrody w pobliżu granicy a/m, d₁ i d₂ oznaczają położenia elektrod w fazie donorowej w odległości odpowiednio 1 cm i 2 cm od granicy d/m, natomiast a₁ i a₂ położenia elektrod w fazie akceptorowej w odległości odpowiednio 1 cm i 2 cm od granicy a/m (rys. 3.2). Do pomiarów w fazie organicznej stosowano mikroelektrody chlorosrebrowe, potrójne z płaszczem przejściowym, o średnicy 0,2 cm. Mikroelektrodę

zanurzoną w fazie wodnej stanowił drut srebrny umieszczony w roztworze 3 M KCl, natomiast mikroelektrodę umieszczoną w membranie ciekłej stanowił drut srebrny w roztworze TBACl o stężeniu $1,8 \cdot 10^{-4}$ M rozpuszczonego w nitrometanie.



Rys. 3.2. Układ badawczy: d_1 , d_2 , a_1 , a_2 , m_1 , m_2 położenia elektrod odpowiednio w fazie donorowej, akceptorowej i membranie ciekłej [opracowanie własne].

Dla każdego układu badawczego wyznaczano zależności $\Delta E_{d/a}$ w czasie. Dla układu badawczego o składzie początkowym podanym w tabeli 3.1 (**oscylator V**) wyznaczono zależności $\Delta E_{m_1/m_2}$, $\Delta E_{m_1/a_1}$, $\Delta E_{d_1/m_2}$ w czasie.

Wyniki powtarzano od czterech do sześciu razy. Otrzymywano krzywe podobne, ale nigdy dokładnie takie same. Mimo stosowania takich samych warunków początkowych krzywe oscylacyjne różniły się (wartości amplitud i częstotliwości w zakresie błędu $\pm 15\%$). Jest to wynik poprawny, gdyż jak się później okazało badane procesy oscylacyjne zawierają elementy chaosu i z tego powodu są bardzo czułe na warunki początkowe (rozdział 1.7).

Różnice potencjału elektrycznego między poszczególnymi fazami oraz potencjały dyfuzyjne mierzono z wykorzystaniem układu wzmacniacza napięciowego i separatora galwanicznego oraz komputera klasy PC wyposażonego w kartę pomiarową A/D firmy Advantech. Układ pomiarowy wraz z oprogramowaniem umożliwiał rejestrowanie wartości potencjału elektrycznego z dokładnością 0,02 mV i częstotliwością 4 Hz.

W celu wyeliminowania zewnętrznych szumów zestaw badawczy był ekranowany klatką Faradaya w kształcie prostopadłościanu o wymiarach: wysokość 90 cm, szerokość 50 cm i głębokość 40 cm. Do zbudowania klatki Faradaya użyto folii aluminiowej o grubości 0,5 cm.

Oscylatory z jonowym surfaktantem

Tabela 3.1 zawiera zestawienie składu oscylatorów różniących się składem początkowym poszczególnych faz.

Tabela 3.1. Początkowy skład poszczególnych faz oscylatora membranowego oraz rodzaj wykonanych badań [opracowanie własne].

nr oscylatora	objętość / • skład faz oscylatora			badano
	donorowa (d)	membrana (m)	akceptorowa (a)	
I	<p>4 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • stearynian sodu (0,1 mM) • mieszanina n-butanol (0,55 M) + woda 	<p>5 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2,2'-bipirydyna (5 mM) • nitrobenzen 	<p>4 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • NaCl (0,5 M) w wodzie 	wyznaczono zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie w zależności od stężenia stearynianu sodu
II	<p>10 cm³ lub 4 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • oleinian sodu (0,1 mM) • mieszanina n-butanol (0,55 M) + woda 	<p>4 cm³ lub 5 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2,2'-bipirydyna (5 mM) • nitrobenzen 	<p>10 cm³ lub 4 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • NaCl (0,5 M) w wodzie 	<ol style="list-style-type: none"> 1. wpływ objętości faz wodnych, 2. wpływ objętości membrany, 3. wpływ składu fazy akceptorowej: <ul style="list-style-type: none"> • woda, • NaCl (0,1 M), • sacharoza (0,1 M), • kwas cytrynowy (0,1 M), • kofeina (0,05 M);
III	<p>10 cm³ lub 4 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • oleinian sodu (0,1 mM) • mieszanina n-butanol (0,55 M) + woda 	<p>4 cm³ lub 5 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2,2'-bipirydyna (5 mM) • nitrometan 	<p>10 cm³ lub 4 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • NaCl (0,5 M) w wodzie 	<ol style="list-style-type: none"> 1. wpływ rozpuszczalnika w membranie: <ul style="list-style-type: none"> • nitrometan, • nitrobenzen; 2. wpływ objętości faz wodnych, 3. wpływ objętości membrany; 4. wpływ składu fazy donorowej: <ul style="list-style-type: none"> • woda, • mieszanina n-butanol (0,55 M) + woda nie zawierająca oleinianu sodu, • oleinian sodu (0,1 mM) rozpuszczony w wodzie, • oleinian sodu (0,1 mM) rozpuszczony w mieszaninie butanol (0,33 M) + woda; 5. wpływ składu fazy akceptorowej: <ul style="list-style-type: none"> • woda, • NaCl (0,1 M), • sacharoza (0,1 M), • kwas cytrynowy (0,1 M), • kofeina (0,05 M);
IV	<p>4 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • oleinian sodu (0,1 mM) • mieszanina butanol (0,55 M) + woda wysyczona nitrometanem 	<p>5 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2,2'-bipirydyna (5 mM) • nitrometan wysyczony wodą 	<p>4 cm³</p> <ul style="list-style-type: none"> • NaCl (0,1 M) w wodzie wysyczonej nitrometanem 	<ol style="list-style-type: none"> 1. wpływ stężenia n-butanolu, 2. wpływ rzędowości alkoholu butylowego, 3. wpływ substancji smakowej w fazie akceptorowej: <ul style="list-style-type: none"> • sacharoza (0,1 M), • kwas octowy (0,1 M), • chlorowodorek chininy (0,05 M);

nr oscylatora	objętość / • skład faz oscylatora			badano
	donorowa (d)	membrana (m)	akceptorowa (a)	
V	4cm³ <ul style="list-style-type: none"> oleinian sodu (3 mM) mieszanina n-butanol (0,33 M) + woda 	5cm³ <ul style="list-style-type: none"> 2,2'-bipirydyna (10 mM) nitrometan 	4 cm³ <ul style="list-style-type: none"> NaCl (0,1 M) w wodzie 	<ol style="list-style-type: none"> wpływ temperatury, wpływ rzędowości alkoholu butylowego, wpływ składu fazy donorowej: <ul style="list-style-type: none"> woda, mieszanina n-butanol (0,33 M) + woda, mieszanina etanol (0,35 M) + woda oleinian sodu (3 mM) w wodzie, oleinian sodu (3 mM) w mieszaninie n-butanol (0,33 M) + woda; wpływ substancji smakowej w fazie akceptorowej: <ul style="list-style-type: none"> woda, sacharoza (0,1 M), kwas cytrynowy (0,1 M), kofeina (0,05 M); badanie czułości dla różnych substancji smakowych w obrębie danej klasy smaku znajdujących się w fazie akceptorowej;
VI	4cm³ <ul style="list-style-type: none"> oleinian sodu (3 mM) mieszanina n-butanol (0,33 M) + woda 	5cm³ <ul style="list-style-type: none"> 2,2'-bipirydyna (10 mM) nitrobenzen 	4cm³ <ul style="list-style-type: none"> NaCl (0,1 M) w wodzie 	<ol style="list-style-type: none"> wpływ substancji smakowej w fazie akceptorowej: <ul style="list-style-type: none"> woda, sacharoza (0,1 M), kwas cytrynowy (0,1 M), kofeina (0,05 M);

Wyznaczenie krytycznego stężenia micelowania (cmc)

Cmc roztworów oleinianu sodu w wodzie oraz w mieszaninie woda + n-butanol (0,33 M) wyznaczano metodą konduktometryczną. Przewodnictwo elektryczne właściwe mierzono za pomocą konduktometru firmy Elmetron MICROCOMPUTER CONDUCTIVITY METER CC-551 wyposażonego w czujnik konduktometryczny (platynowa elektroda w szklanej obudowie). Konduktometr posiadał zintegrowany rezystorowy czujnik temperaturowy ($\pm 0,1$ °C) pozwalający na automatyczną kompensację temperatury. Roztwór oleinianu sodu termostatowano w łaźni wodnej (przed i w trakcie pomiaru). Badania prowadzono w temperaturze $T = 25 \pm 0,1$ °C.

Zależność przewodnictwa od stężenia opracowano w postaci wykresu w programie Microsoft Excel, a wartość cmc wyznaczono przez przecięcie się prostych otrzymanych dla zakresu wyższych i niższych stężeń.

Wyznaczanie składu faz wodnych oscylatora w trakcie procesu

W celu określenia zmiany składu faz wodnych w czasie trwania procesu oscylacyjnego wykonano pomiary absorpcji w zakresie UV/VIS przy użyciu spektrofotometru VARIAN CARY 5E UV/VIS-NIR. Stosowano kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 1 cm.

Próbki o objętości $3,6 \text{ cm}^3$ pobierano po czasie 300 s, 900 s, 1800 s oraz 3600 s od naniesienia faz wodnych. Próbki pobrane z U-rurki po odpowiednim czasie procesu oscylacyjnego były rozcieńczane przed pomiarem tak, aby wartość absorpcji mieściła się w zakresie od 0,2 do 0,8. Dla poszczególnych próbek wyznaczono krzywe wzorcowe $A=f(\lambda)$. Na ich podstawie obliczono molowe współczynniki absorpcji, a następnie ich stężenia w fazie akceptorowej po wybranych okresach procesu dynamicznego. Błąd metody spektrofotometrycznej wynosił $\pm 1 \%$.

Wyznaczanie składu faz wodnych oscylatora po zakończonym procesie

W celu określenia składu fazy donorowej i akceptorowej analizowanych oscylatorów po zakończeniu procesu (3600 s), wykonano na Katolickim Uniwersytecie w Namur w Belgii, badania protonowego rezonansu magnetycznego ($^1\text{H-NMR}$) przy wykorzystaniu aparatu Bruker Avance 500. Pobierano próbki faz wodnych o objętości 3 cm^3 .

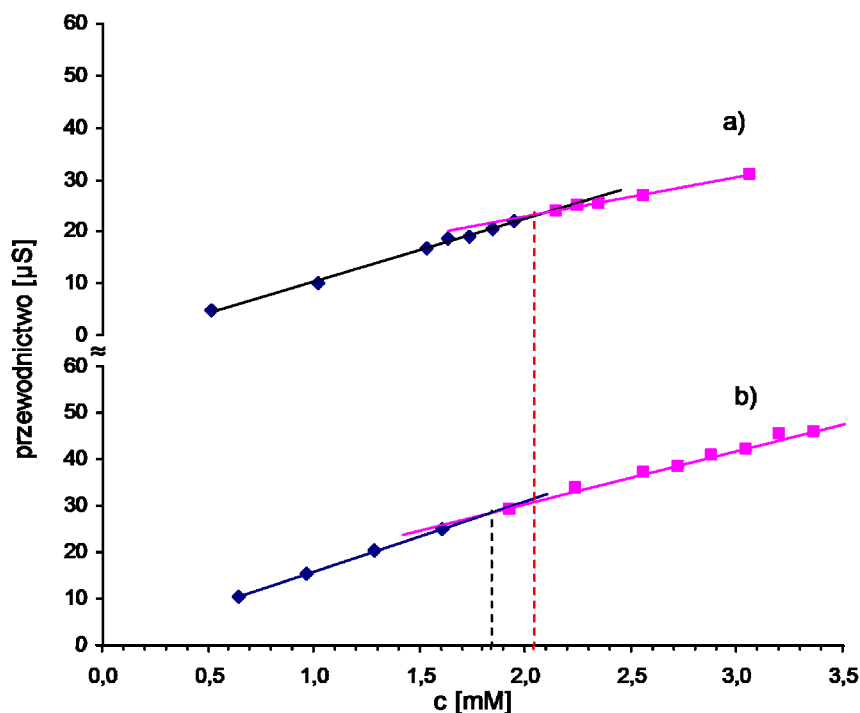
3.2. Wyznaczenie cmc oleinianu sodu

Jak wynika z analizy literatury dotyczącej badań oscylatorów z kationowym surfaktantem, oscylacje są obserwowane, gdy stężenie surfaktantu jest znacznie powyżej cmc (rozdział 1.5.1). Z tego powodu konieczna jest znajomość cmc oleinianu sodu w badanych roztworach wodnych.

Wyznaczono cmc oleinianu sodu w wodzie i w mieszaninie woda + n-butanol (0,33 M.) metodą konduktometryczną. Wyniki przedstawiono na rys. 3.3.

Obserwuje się dwa obszary liniowego przebiegu zależności przewodnictwa od stężenia. Punkt przecięcia się tych krzywych wyznacza cmc oleinianu sodu w danym roztworze. Wyznaczone wartości cmc oleinianu sodu są następujące:

- oleinian sodu rozpuszczony w wodzie $2,03 [\pm 0,2] \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- oleinian sodu w mieszaninie woda + n-butanol (0,33 M) $1,85 [\pm 0,2] \cdot 10^{-3} \text{ M}$



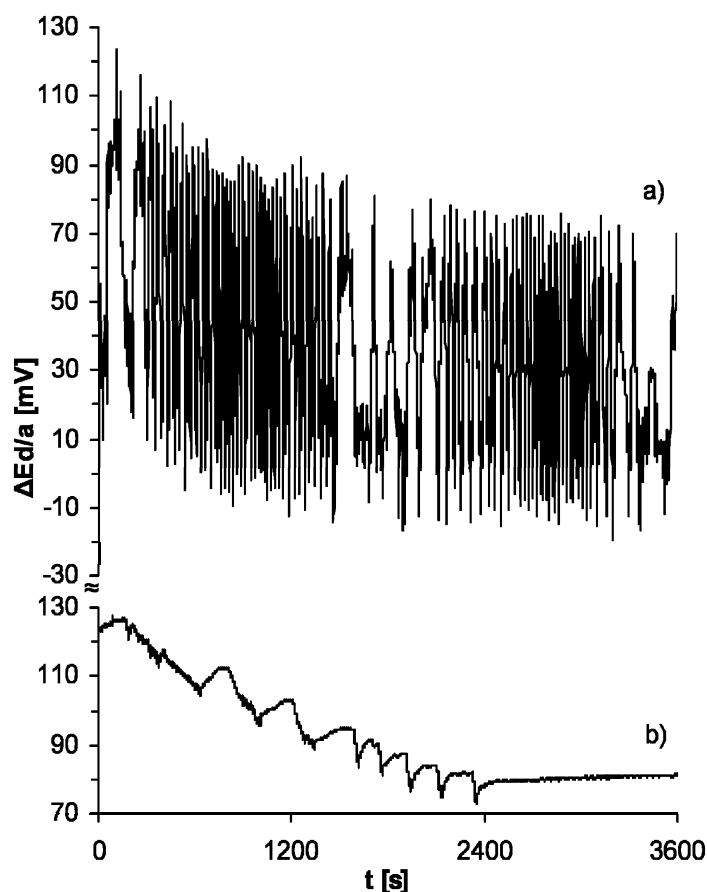
Rys. 3.3. Zmiany przewodnictwa ze stężeniem oleinianu sodu w różnych roztworach wodnych ($T=25^{\circ}\text{C}$), a) w wodzie, b) w mieszaninie woda + n-butanol (0,33 M).

Otrzymane wyniki cmc oleinianu sodu w wodzie są zgodne z danymi literaturowymi ($2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [150]). Dodatek n-butanolu powoduje obniżenie cmc surfaktantu.

3.3. Badania oscylatorów ze stearynianem sodu

Badania dotyczące układów z jonowym surfaktantem rozpoczęto od zastosowania stearynianu sodu w fazie donorowej (**oscylator I**, skład początkowy w tabeli 3.1). W literaturze opisano otrzymane w takim układzie krzywe oscylacyjne o dość znacznej amplitudzie [29]. W niniejszej, pracy dla analogicznego układu, otrzymano krzywą przedstawioną na rys. 3.4a. Jak widać krzywa jest zaburzona szumami. To zasugerowało, że należy zastosować w przypadku takich układów klatkę Faradaya. Nadmienić należy, że w przypadku oscylatorów z kationowym surfaktantem stosowanie klatki Faradaya nie było konieczne.

Po zastosowaniu klatki Faradaya otrzymano krzywą oscylacyjną przedstawioną na rys. 3.4b. Pomiar powtarzano wielokrotnie i niestety za każdym razem otrzymywano różne krzywe oscylacyjne. Okazało się, że podczas pomiarów w fazie donorowej wytrąca się stearynian sodu. Efekt ten występował nawet przy dwukrotnie mniejszym stężeniu stearynianu sodu.



Rys. 3.4. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla **oscylatora I**, (skład początkowy w tabeli 3.1): a) bez klatki Faradaya, b) z klatką Faradaya.

Ta bardzo ograniczona rozpuszczalność stearynianu sodu jest zgodna z jego właściwością wynikającą między innymi z temperatury punktu Kraffta, która dla tego związku wynosi 75°C [279]. Problemy z rozpuszczalnością stearynianu sodu spowodowały, że badania nad tego typu oscylatorami zarzucono.

3.4. Badania oscylatorów z oleinianem sodu poniżej cmc

3.4.1. Charakterystyki oscylacyjne nitrobenzenowego oscylatora

Jak wynika z danych literaturowych (rozdział 1.5.2) niewiele jest prac dotyczących oscylatorów z anionowym surfaktantem. W pracy tej przeprowadzono systematyczne badania wpływu różnych parametrów układu na charakterystyki oscylacyjne.

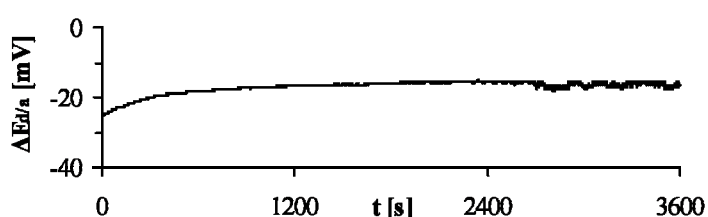
W pierwszym etapie zbadano wpływ wybranych parametrów na zmiany różnicy potencjału elektrycznego między fazami wodnymi ($\Delta E_{d/a}$) dla oscylatorów, w których

początkowe stężenie oleinianu sodu było poniżej cmc (**oscylator II** - skład początkowy w tabeli 3.1). Wyznaczono zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla układów w których:

- objętość faz wodnych wynosiły odpowiedni po 10 cm³ i po 4 cm³,
- objętość membrany wynosiła 5 cm³ i 4 cm³,
- w fazie akceptorowej znajdowały się substancje należące do różnych klas smaku.

Wpływ objętości faz wodnych na zmiany $\Delta E_{d/a}$

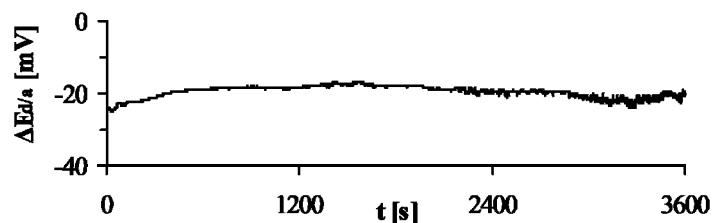
Badano krzywe kinetyczne **oscylatora II** zawierającego fazy wodne o objętości 10 cm³ każda, przy ustawieniu elektrod od granicy faz donorowa/membrana ciekła (d/m) i akceptorowa/membrana ciekła (am) w odległości wynoszącej 2 cm. Po dłuższym czasie (~ 2600 s), zaobserwowano piki o niewielkiej amplitudzie (~1 mV) (rys. 3.5). Nie rejestrowano oscylacji, gdy elektrody były usytuowane powyżej 2 cm w fazach wodnych w badanym okresie czasu (3600 s) oscylacji potencjału elektrycznego. Usytuowanie elektrod w fazach wodnych poniżej 2 cm nie było możliwe ze względu na budowę U-rurki i elektrod. Z powyższych powodów tę wartość (2 cm) ustawienia elektrod chlorosrebrowych w fazach wodnych przyjęto do dalszych badań.



Rys. 3.5. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ dla **oscylatora II** (skład początkowy w tabeli 3.1) przy ustawieniu elektrod chlorosrebrowych wynoszącym 2 cm od granicy faz .

Zastosowane w powyższym doświadczeniu 10 cm³ objętości faz wodnych w których znajdował się oleinian sodu rozpuszczony w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda powodowało duże zużycie tego drogiego surfaktantu. Dodatkowo duże zużycie oleinianu sodu spowodowane było faktem, że roztwory musiały być przygotowywane świeżo przed użyciem. Z tych powodów konieczne było zastosowanie mniejszej objętości faz wodnych.

Zmniejszenie objętości faz wodnych poniżej 4 cm³ powodowało niepełne zanurzenie elektrod chlorosrebrowych w fazach wodnych w czasie pomiaru. Stąd w pomiarach początkowa objętość obu faz wodnych wynosiła 4 cm³ (rys. 3.6). Otrzymana krzywa jest podobna do krzywej oscylacyjnej przedstawionej na rys. 3.5, a mianowicie niewielkie oscylacje pojawiają się po czasie ~ 2400 s.

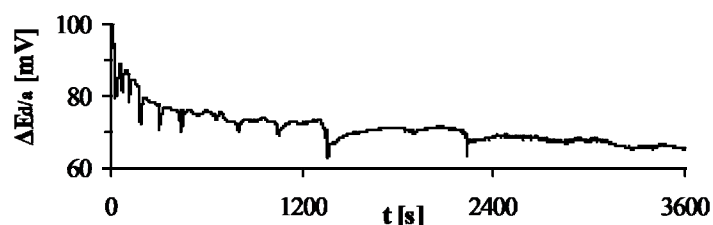


Rys. 3.6. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla **oscylatora II** (skład początkowy w tabeli 3.1), przy objętości faz wodnych wynoszącej 4 cm³.

Wpływ objętości membrany na zmiany $\Delta E_{d/a}$

W celu doboru objętości membrany ciekłej przeprowadzono badania **oscylatora II** zawierającego po 4 cm³ fazy donorowej i akceptorowej. Elektrody ustawione były w odległości 2 cm od granic faz d/m i a/m. Wyznaczono zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla układu, gdy objętość membrany wynosiła 4 cm³ (rys. 3.6) oraz 5 cm³ (rys. 3.7). Mniejszej objętości membrany niż 4 cm³ nie można było zastosować, gdyż obserwowano mieszanie się obu faz wodnych.

W przypadku objętości 4 cm³ nie obserwuje się oscylacji $\Delta E_{d/a}$, co może być spowodowane bezpośrednim przechodzeniem fazy donorowej do akceptorowej lub odwrotnie. Przy tej objętości membrany, odległość na zgięciu U-rurki była bardzo mała.



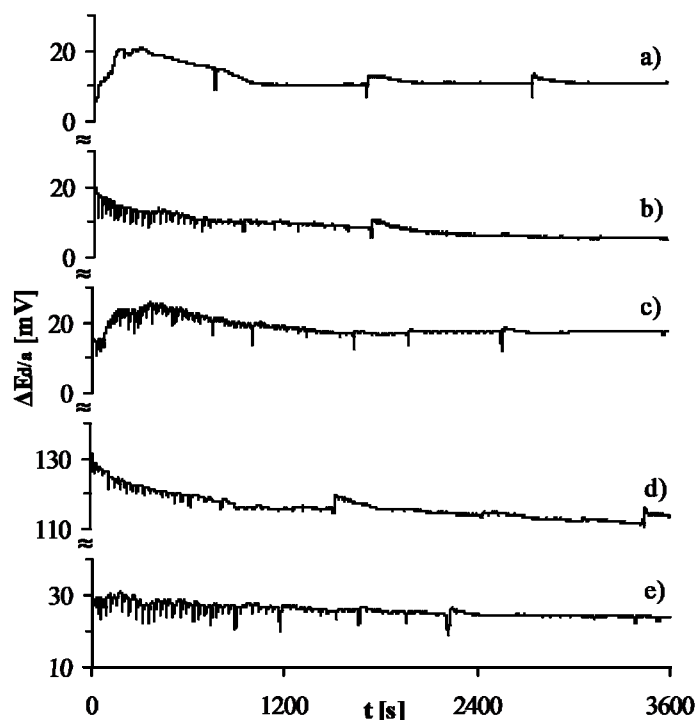
Rys. 3.7. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla **oscylatora II** (skład początkowy w tabeli 3.1) przy objętości membrany 5 cm³.

Zwiększenie objętości membrany do 5 cm³ (rys. 3.7) spowodowało oscylacyjne przebiegi $\Delta E_{d/a}$ w czasie. Częste oscylacje o amplitudzie od ~ 3 mV do 6 mV obserwuje się przez okres ~ 500 s. Po tym czasie, częstotliwość oscylacji maleje do czasu ~2200 s, po czym oscylacje zanikają. Do dalszych badań stosowano objętość membrany równą 5 cm³.

Wpływ składu fazy akceptorowej na zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie

Doniesienia literaturowe wskazują na możliwość zastosowania oscylatorów z anionowym surfaktantem do rozróżniania substancji smakowych [29]. W celu sprawdzenia wpływu rodzaju substancji smakowej na zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie zastosowano w fazie

akceptorowej substancje należące do różnych klas smaku (rys. 3.8): NaCl (słony), sacharoza (słodki), kofeina (gorzki), kwas cytrynowy (kwaśny).



Rys. 3.8. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla **oscylatora II** (skład początkowy w tabeli 3.1) dla różnych substancji smakowych w fazie akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M).

Otrzymane zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie charakteryzują się nieregularnym przebiegiem oscylacyjnym o małej amplitudzie wynoszącej kilka mV. Nieco większą amplitudę oscylacji obserwuje się w układach, w których w fazie akceptorowej znajdowała się woda (rys. 3.8a) bądź sacharoza w wodzie (rys. 3.8c). W przypadku substancji jonowych obecnych w fazie akceptorowej (NaCl - rys. 3.8b, kwas cytrynowy – rys. 3.8d) obserwuje się oscylacje o bardzo małej amplitudzie. Sugeruje to, że skład fazy akceptorowej, a w szczególności obecność związków jonowych, obniża amplitudę pików. Wniosek ten będzie bardzo pomocny przy ustalaniu mechanizmu oscylacji oscylatorów zawierających oleinian sodu.

Podsumowanie

Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie w oscylatorach, gdy oleinian sodu znajduje się poniżej cmc, charakteryzują się dużą nieregularnością i małą amplitudą oscylacji. W niektórych przypadkach obserwuje się nieoscylacyjne przebiegi zmian $\Delta E_{d/a}$ w czasie. Tym niemniej otrzymane wyniki pozwoliły na dobór układu badawczego, który stosowany był w dalszych badaniach.

W większości badań z nitrobenzenowym oscylatorem stosowano objętości faz wodnych 4 cm³, objętość membrany 5 cm³ zaś elektrody ustawiano w odległości 2 cm od granic faz d/m i a/m. Wydaje się, że skład fazy membranowej może również wpływać na przebiegi oscylacyjne. Stąd w następnym rozdziale opisano wyniki badań dotyczące układów zawierających inny rozpuszczalnik niż nitrobenzen.

Inną ważną obserwacją jest widoczny wpływ związków jonowych w fazie akceptorowej na obniżenie amplitudy pików oscylacyjnych zmian $\Delta E_{d/a}$. Wniosek ten wykorzystany będzie przy opisie mechanizmu oscylacji.

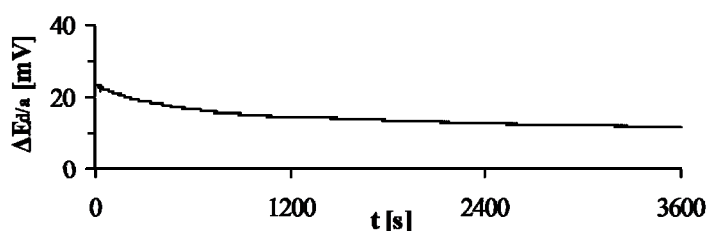
3.4.2. Charakterystyki oscylacyjne nitrometanowego oscylatora

Przeprowadzono badania w układzie z nitrometanową membraną ciekłą w której rozpuszczano 2,2'-bipirydynę. Wybrano nitrometan, alifatyczny odpowiednik nitrobenzenu. Jest on mniej toksyczny niż nitrobenzen, jego rozpuszczalność w wodzie jest większa (8,7 %) niż nitrobenzenu (0,19 %) i ma gęstość większą od wody (1,13 g/cm³) [157]. Ta właściwość jest warunkiem koniecznym w oscylatorach w kształcie U-rurki.

Dla tego układu zbadano wpływ objętości fazy donorowej i akceptorowej oraz membrany na zmiany $\Delta E_{d/a}$. Elektrody ustawiono w odległości 2 cm od granic faz d/m i a/m, która była odległością optymalną (rozdział 3.1.2).

Wpływ objętości faz wodnych na zmiany $\Delta E_{d/a}$

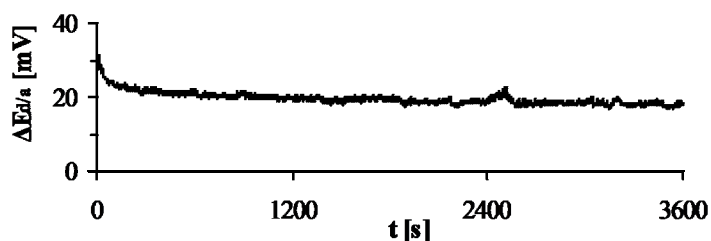
Badania przeprowadzono dla nitrometanowego **oscylatora III** (skład początkowy w tabeli 3.1) przy objętości faz wodnych 10 cm³ i objętości membrany 4 cm³ (rys. 3.9).



Rys. 3.9. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla **oscylatora III** (skład początkowy w tabeli 3.1) dla membrany z nitrometanem o objętości faz wodnych 10 cm³.

W przypadku wcześniej omawianego oscylatora nitrobenzenowego (rys. 3.5) nieregularne, o małej amplitudzie oscylacje $\Delta E_{d/a}$ pojawiają się dopiero po upływie 2400 s, natomiast w przypadku oscylatora nitrometanowego (rys. 3.9) nie obserwuje się w ogóle oscylacji $\Delta E_{d/a}$. Być może jest to spowodowane zbyt dużą objętością faz wodnych (10 cm³).

Zbadano przebiegi oscylacyjne w **oscylocie III** (skład początkowy w tabeli 3.1) o objętości faz wodnych wynoszących 4 cm³ każda, objętość membrany 4 cm³. Uzyskane zmiany $\Delta E_{d/a}$ przedstawiono na rys. 3.10.

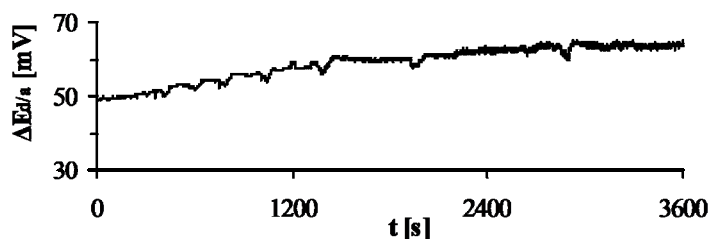


Rys. 3.10. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla **oscylocie III** (skład początkowy w tabeli 3.1) przy objętości faz wodnych: 4 cm³.

Na początku procesu oscylacje nie występują. Po okresie indukcji, trwającym ~ 400 s, pojawiają się nieregularnie piki oscylacyjne o niewielkiej amplitudzie ~ 2 mV. Dlatego do dalszych badań stosowano objętość faz wodnych po 4 cm³ każda.

Wpływ objętości membrany na zmiany $\Delta E_{d/a}$

Zbadano zmiany $\Delta E_{d/a} = f(t)$ **oscylocie III** (skład początkowy w tabeli 3.1), w którym objętość membrany ciekłej zwiększono do 5 cm³, natomiast objętość faz wodnych wynosiła 4 cm³ (rys. 3.11).



Rys. 3.11. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla **oscylocie III** (skład początkowy w tabeli 3.1) przy objętości membrany 5 cm³.

Zwiększenie objętości membrany ciekłej **oscylocie III** (skład początkowy w tabeli 3.1) z 4 cm³ (rys. 3.10) do 5 cm³ (rys. 3.11) spowodowało wystąpienie bardziej regularnych oscylacji zmian $\Delta E_{d/a}$ w czasie. Widoczne są małe, regularne piki oscylacyjne o amplitudzie $\sim 2,2$ mV, oraz większe o amplitudzie $\sim 3,8$ mV. Wobec uzyskanych wyników, do dalszych badań stosowano objętość membrany 5 cm³.

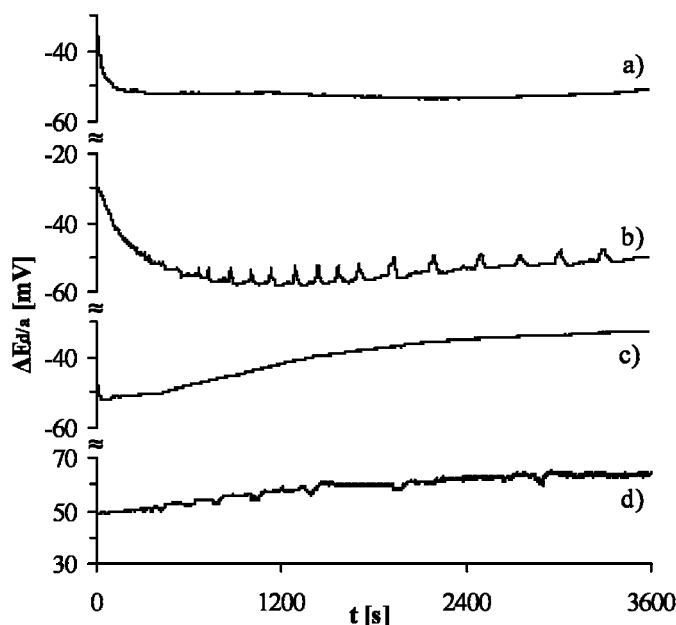
Kolejnym krokiem pracy było zbadanie wpływu poszczególnych składników fazy donorowej na zmiany $\Delta E_{d/a}$.

Wpływ składu fazy donorowej

Wykonano badania **oscylatora III** dla następujących substancji znajdujących się w fazie donorowej:

- woda,
- wodny roztwór n-butanol (0,55 M) nie zawierający oleinianu sodu,
- oleinian sodu (0,1 mM) rozpuszczony w wodzie,
- oleinian sodu (0,1 mM) rozpuszczony w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda.

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 3.12.



Rys. 3.12. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie **oscylatora III** (skład początkowy w tabeli 3.1) dla fazy donorowej o składzie: a) woda, b) mieszanina n-butanol (0,55 M) + woda, c) oleinian sodu (0,1 mM) w wodzie, d) oleinian sodu (0,1 mM) w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda.

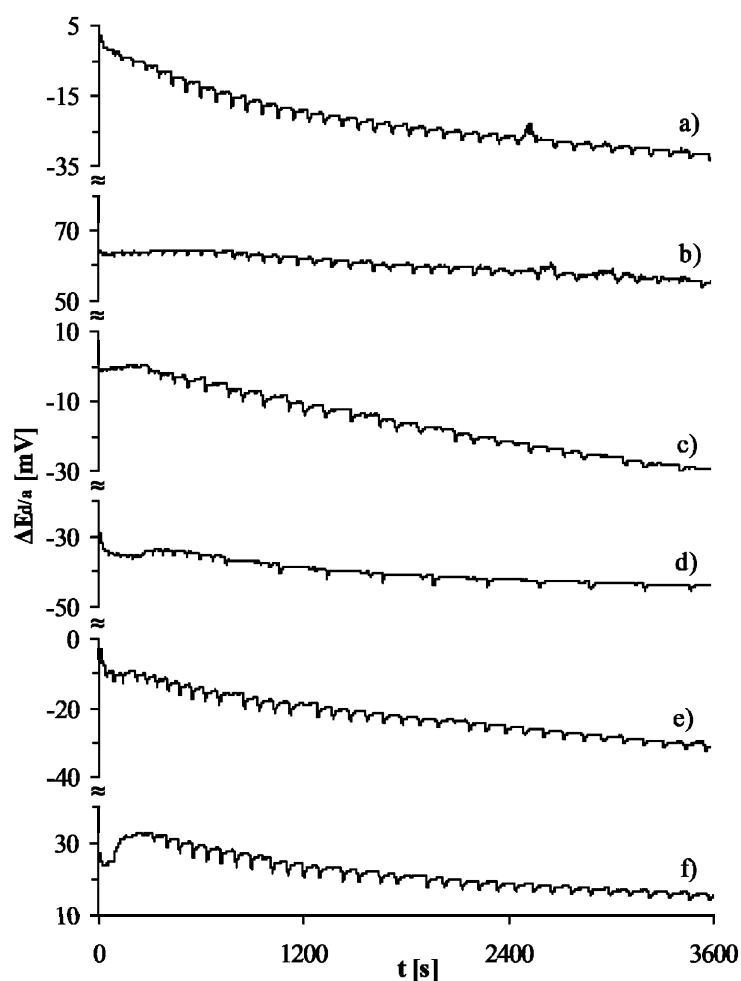
Nie występują oscylacyjne zmiany $\Delta E_{d/a}$ w układzie, gdy w fazie donorowej znajduje się woda (rys. 3.12a) lub oleinian sodu w wodzie (rys. 3.12c). Jeżeli w fazie donorowej jest mieszanina n-butanol + woda (brak surfaktantu) oscylacje o amplitudzie od ~ 2 mV do ~ 6 mV wykształcają się po czasie indukcji wynoszącym 600 s (rys. 3.12b). Oscylacje o mniejszej amplitudzie (od ~ 1 mV do $\sim 3,8$ mV) obserwuje się, gdy w fazie donorowej znajduje się oleinian sodu w mieszaninie n-butanol + woda (rys. 3.12d).

Otrzymane wyniki na tym etapie badań były bardzo zaskakujące. Wynika z nich, że n-butanol pełni podobną rolę w powstawaniu oscylacji jak oleinian sodu będący surfaktantem anionowym. Z danych literaturowych [80] wynika, że n-butanol może pełnić funkcję kosurfaktantu w badanym oscylatorze.

Otrzymane wyniki okazały się bardzo przydatne do wyjaśnienia mechanizmu oscylacji $\Delta E_{d/a}$ w oscylatorze z oleinianem sodu.

Wpływ składu fazy akceptorowej

Zbadano wpływ substancji odpowiedzialnej za wrażenia smakowe znajdującej się w fazie akceptorowej oscylatora na zmiany $\Delta E_{d/a}$ (**oscylator III**, skład początkowy w tabeli 3.1). Badanymi związkami były substancje należące do pięciu klas smaku [220]: NaCl, sacharoza, kwas cytrynowy, kofeina, glutaminian sodu. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 3.13.



Rys. 3.13. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla **oscylatora III** (skład początkowy w tabeli 3.1) dla fazy akceptorowej o składzie: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M) f) glutaminian sodu (0,1 M).

We wszystkich badanych oscylatorach różniących się rodzajem substancji smakowej występują w miarę regularnie pojawiające się oscylacje $\Delta E_{d/a}$. Największą amplitudą oscylacji (od ~ 2 mV do ~ 5 mV) charakteryzuje się oscylator nie zawierający substancji smakowej w fazie akceptorowej (rys. 3.13a), podczas gdy najmniejsze amplitudy oscylacji (od ~ 1 mV

do $\sim 2,5$ mV) występują w oscylatorze zawierającym w fazie akceptorowej związek jonowy, którym był np. kwas cytrynowy (rys. 3.13d). Wskazuje to, że substancje jonowe obecne w fazie akceptorowej wpływają na zmniejszenie się amplitudy pików oscylacyjnych. Podobny efekt obniżenia amplitudy pików oscylacyjnych zaobserwowano w przypadku dodania do fazy akceptorowej soli NaCl [79]. Wpływ składu fazy akceptorowej na wielkość amplitudy pików oscylacyjnych sugeruje, że oscylacje mogą być generowane na granicy faz a/m.

Należy również zwrócić uwagę, iż w przypadku NaCl (rys. 3.13b) zmniejszenie stężenia z 0,5 M (rys. 3.12d) na 0,1 M (rys. 3.13b) powoduje wzrost regularności pojawiania się pików oscylacji.

Podsumowując, badania nitrometanowego **oscylatora III** wykazały, że bardziej regularne oscylacje otrzymuje się, gdy objętości fazy donorowej i akceptorowej wynoszą po 4 cm³ oraz membrana ciekła wynosi 5 cm³. Oscylacje występują, gdy w fazie donorowej znajduje się n-butanol (0,55 M), bądź oleinian sodu (0,1 mM) w mieszaninie z n-butanolem (0,55 M). Otrzymane wyniki posłużyły do zaproponowania mechanizmu oscylacji (rozdział 3.8).

Badania składu fazy akceptorowej wykazują, że obecne w niej związki jonowe obniżają znacząco amplitudę oscylacji (kwas cytrynowy, NaCl) w porównaniu do związków niejonowych (woda, sacharoza). Wniosek ten jest podobny jak w przypadku **oscylatora II**. Pośrednio potwierdza to, że oscylacje zachodzą na granicy a/m.

3.4.3. Charakterystyki oscylacyjne nitrometanowego oscylatora z wzajemnie wysyconymi fazami

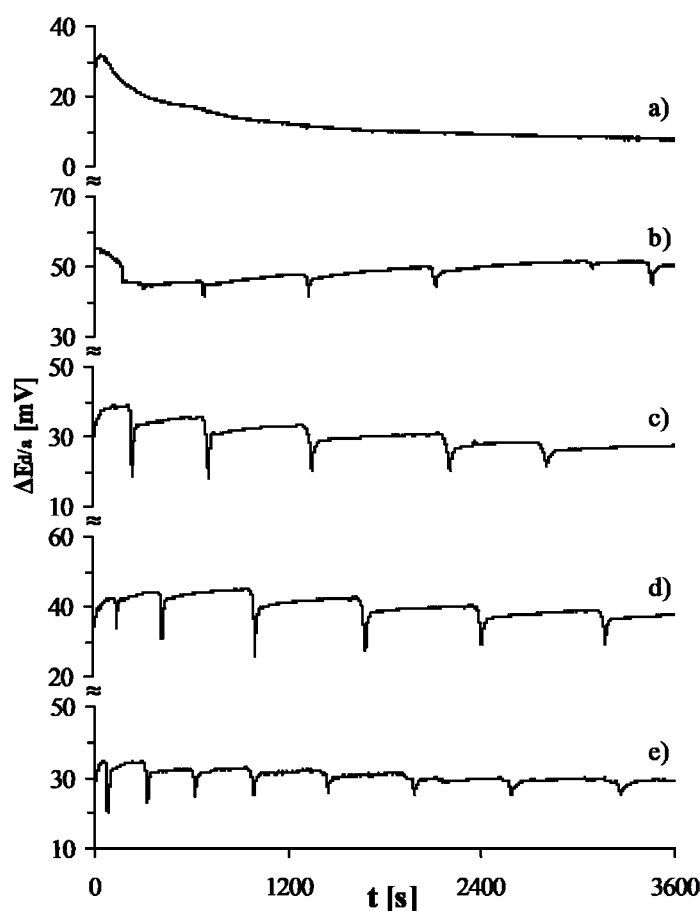
Rozpuszczalność nitrometanu w wodzie jest dość znaczna (9,7 g na 100 g) [157], co może mieć istotny wpływ na przebieg oscylacji. Z tego powodu zbadano układ z fazami wzajemnie wysyconymi. Skład początkowy poszczególnych faz **oscylatora IV** przedstawiono w tabeli 3.1. Dla tego oscylatora zbadano wpływ stężenia n-butanolu i rzędowości alkoholu butylowego w fazie donorowej.

Wpływ stężenia n-butanolu

Wpływ stężenia n-butanolu przedstawiono na rys. 3.14. Badano zakres stężeń od 0 do 0,88 M n-butanolu w fazie donorowej. Największą amplitudę oscylacji uzyskuje się dla stężenia n-butanolu wynoszącego 0,77 M. Należy jednak pamiętać, że w przypadku oscylatorów zawierających n-butanol o stężeniu 0,77 M i 0,88 M uzyskane wyniki są trudne

do interpretacji z powodu obserwowanych zmętnień roztworów po pomiarze. Przedstawione wyniki wskazują, że n-butanol jest potrzebny do tego, aby zachodziły oscylacje.

Jak widać z krzywych zależności $\Delta E_{d/a} = f(t)$ nie pojawiają się oscylacje w przypadku, gdy w fazie donorowej nie występuje alkohol (rys. 3.14a). W przypadku stężenia 0,55 M n-butanolu (rys. 3.14b) pierwszy pik oscylacyjny pojawia się po upływie ~ 600 s o amplitudzie 2 mV. Kolejne trzy piki mają większą amplitudę. Wraz ze zwiększeniem stężenia alkoholu do 0,66 M (rys. 3.14c) wyraźny jest wzrost amplitudy pików od ~ 4 mV do ~ 15 mV. Piki oscylacyjne o największej amplitudzie pojawiają się zaraz na początku procesu tj. ~ 300 s. Widoczna jest również tendencja do zmniejszenia się amplitudy z upływem czasu procesu. Częstotliwość pojawiania się pików jest również większa niż w przypadku układu zawierającego stężenie alkoholu 0,55 M. Dla stężenia n-butanolu wynoszącego 0,77 M (rys. 3.14d) widoczne są piki o amplitudzie podobnej jak w poprzednim przypadku (7 mV – 15 mV).

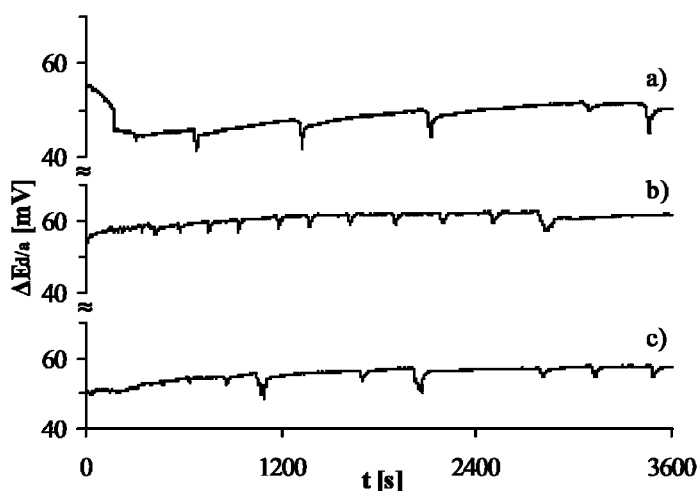


Rys. 3.14. Wpływ stężenia n-butanolu na charakterystykę oscylatora IV (skład początkowy w tabeli 3.1): a) brak alkoholu b) 0,55 M, c) 0,66 M, d) 0,77 M, e) 0,88 M.

Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność n-butanolu w wodzie (7,9 g/100 g) [157], stężenie n-butanolu wynoszące 0,88 M (rys. 3.14e) jest stężeniem granicznym przy którym n-butanol miesza się z wodą bez rozdziału faz. Przy tym stężeniu alkoholu obserwuje się piki, których amplituda (5 mV – 10 mV) zmniejsza się z czasem.

Wpływ rzędowości alkoholu butylowego

Zbadano wpływ rzędowości alkoholu butylowego na zmiany $\Delta E_{d/a}$ dla oscylatora z wzajemnie wysyconymi fazami wodnymi (rys. 3.15). W pierwszym przypadku (rys. 3.15a) widocznych jest kilka pików oscylacyjnych o amplitudzie od 2 mV do 7 mV. W przypadku 2-butanolu oscylacje charakteryzują się większą częstotliwością o amplitudzie od 1 mV do 4 mV (rys. 3.15b). Oscylacje zanikają po czasie ~ 2900 s.



Rys. 3.15. Wpływ rzędowości alkoholu butylowego na zmiany $\Delta E_{d/a}$: a) n-butanol, b) 2-butanol, c) tert-butanol.

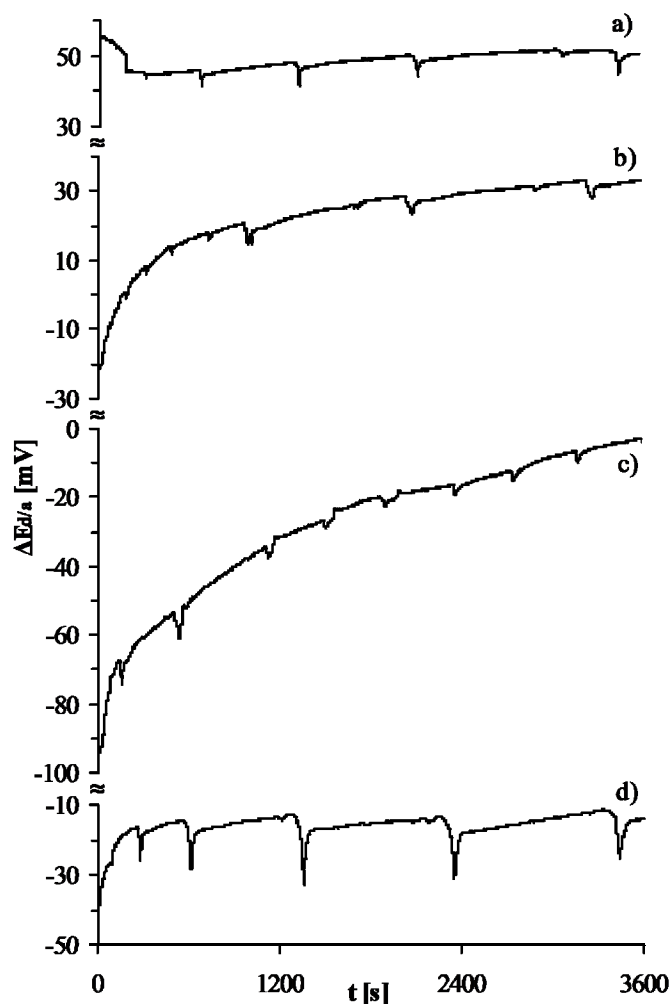
Wydaje się, że układ z 2-butanolem charakteryzuje się regularniejszymi oscylacjami w zakresie od ~ 600 s do ~ 2400 s. Zauważono, że po zakończonym pomiarze, fazy oscylatora zawierającego ten alkohol ulegają zmętnieniu. Być może jest to związane z zakończeniem oscylacyjnych zmian $\Delta E_{d/a}$.

Interesujący jest przypadek trzeci, gdy w układzie znajduje się tert-butanol (rys. 3.15c). Przebieg oscylacji jest bardzo podobny do przypadku pierwszego, jednak dla układu z tert-butanolem występują małe piki pomiędzy pikami o większej amplitudzie. Warto jeszcze zauważyć, że $\Delta E_{d/a}^0$ we wszystkich przypadkach jest bardzo podobne i wynosi ~ 50 mV.

Otrzymane zależności $\Delta E_{d/a}=f(t)$ sugerują, że budowa chemiczna alkoholu ma niewątpliwie wpływ na amplitudę, częstotliwość i kształt oscylacji w układach z wzajemnie wysyconymi fazami.

Wpływ składu fazy akceptorowej oscylatora

Zbadano również wpływ rodzaju substancji odpowiedzialnej za wrażenia smakowe (rys. 3.16) znajdującej się w fazie akceptorowej **oscylatora IV** (skład początkowy w tabeli 3.1) na krzywe oscylacyjne $\Delta E_{d/a}$.



Rys. 3.16. Wpływ substancji odpowiedzialnej za wrażenia smakowe na charakterystyki oscylacyjne **oscylatora IV** (skład początkowy w tabeli 3.1): a) NaCl (0,1 M), b) sacharoza (0,1 M), c) kwas octowy (0,1 M), d) chlorowodorek chininy (0,05 M).

Substancjami tymi były cztery podstawowe związki: NaCl (smak słony), sacharoza (smak słodki), kwas octowy (smak kwaśny), chlorowodorek chininy (smak gorzki).

W przypadku tych układów widoczne są charakterystyczne piki oscylacyjne pojawiające się dopiero po pewnym czasie od rozpoczęcia pomiarów.

W przypadku, gdy w układzie znajduje się NaCl (rys. 3.16a) po upływie ~ 300 s pojawia się pierwszy pik o małej amplitudzie (~ 1 mV). Następne piki o amplitudzie od 2 mV do 7 mV pojawiają się po czasie ~ 600 s od rozpoczęcia procesu. Dla układu zawierającego sacharozę (rys. 3.16b) niewielkie piki oscylacyjne rozpoczynają się po upływie ~ 1000 s.

Pierwszy pik o amplitudzie większej niż pozostałe piki (~6 mV) pojawia się po czasie ~1000 s. O podobnej amplitudzie pojawiają się jeszcze piki przy ~2000 s i 3400 s. Te większe piki przedzielone są małymi pikami o amplitudzie ~1 mV. Gdy w układzie znajduje się kwas octowy (rys. 3.16c) wartości $\Delta E_{d/a}$ wzrastają znacząco z czasem procesu. Oscylacje o małej częstotliwości rozpoczynają się po czasie 140 s. Piki o największej amplitudzie (zakres 8 mV–17 mV), w porównaniu do pików pojawiających się na poprzednio omówionych krzywych, występują w układzie zawierającym chlorowoderek chininy w fazie akceptorowej (rys. 3.16d).

Wartości początkowe $\Delta E_{d/a}^0$ krzywych oscylacyjnych przedstawionych na rys. 3.16 można uszeregować następująco:

NaCl	>	sacharoza	>	chlorowoderek chininy	>	kwas octowy
55mV		-20mV		-40mV		-100mV

Tak duże różnice wartości dla układów zawierających substancje należące do czterech podstawowych klas smaku (słony, słodki, kwaśny, gorzki) mogłyby być korzystne, gdyby układy stanowiły miały podstawę sensora smaku. Charakterystyki oscylacyjne również są różne dla tych układów zawierających badane substancje.

Podsumowując, badania oscylatorów z wysyconymi fazami nie nadają się jednak do systematycznych badań wpływu różnych parametrów na charakterystyki oscylacyjne zmian $\Delta E_{d/a}$, gdyż w czasie procesu obserwuje się zmętnienie niektórych faz. Nie prowadzono więc dalszych badań nad oscylatorem tego typu.

Przedstawione dotychczas wyniki badań odnosiły się do oscylatorów zawierających oleinian sodu poniżej cmc. Wyniki te pokazują, że oscylator z anionowym surfaktantem jest czuły na różnego rodzaju substancje smakowe, jednak amplituda i częstotliwość pojawiania się pików jest bardzo mała. Być może zastosowanie początkowego stężenia oleinian sodu powyżej cmc wpłynie na wzrost amplitudy oscylacji.

3.5. Interpretacja różnicy potencjału elektrycznego między fazami wodnymi oscylatora z anionowym surfaktantem

Różnica potencjału elektrycznego między fazami wodnymi ($\Delta E_{d/a}$) oscylatora z membraną ciekłą i anionowym surfaktantem składa się z następujących udziałów:

$$\Delta E_{d2/a2} = \Delta E_{d2/d1} + \Delta E_{d1/m2} + \Delta E_{m2/m1} + \Delta E_{m1/a1} + \Delta E_{a1/a2} \quad (3.1)$$

gdzie: $\Delta E_{d2/d1}$, $\Delta E_{m2/m1}$, $\Delta E_{a1/a2}$ - różnica potencjałów dyfuzyjnych odpowiednio: w fazie donorowej, membranowej i akceptorowej,
 $\Delta E_{d1/m2}$ - różnica potencjałów między fazą donorową a membraną ciekłą,
 $\Delta E_{m1/a1}$ - różnica potencjałów między membraną a fazą akceptorową.

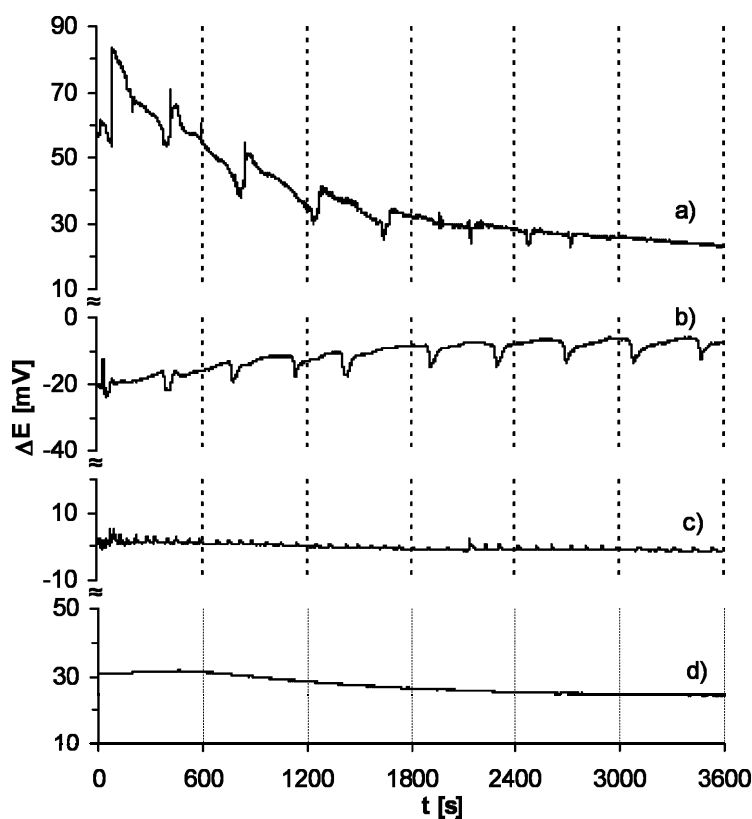
Oznaczenia położenia elektrod w poszczególnych fazach przedstawiono na rys. 3.17.

Ustalono, że wartości $\Delta E_{d2/d1}$ oraz $\Delta E_{a1/a2}$ są bliskie zeru podczas całego eksperymentu [51]. Stąd można zapisać:

$$\Delta E_{d1/a1} = \Delta E_{d1/m2} + \Delta E_{m2/m1} - \Delta E_{a1/m1} \quad (3.2)$$

ponieważ: $\Delta E_{d1/a1} = \Delta E_{d2/a2}$

Różnice potencjałów: $\Delta E_{d1/a1}$, $\Delta E_{a1/m1}$, $\Delta E_{m2/m1}$ oraz $\Delta E_{d1/m2}$ zostały zmierzone bezpośrednio za pomocą mikroelektrod (rozdział 3.1.2). Wyniki przedstawiono na rys. 3.17.



Rys. 3.17. Zmiany ΔE między odpowiednimi fazami oscylatora z anionowym surfaktantem mierzone za pomocą mikroelektrod: a) $\Delta E_{d1/a1}$, b) $\Delta E_{a1/m1}$, c) $\Delta E_{m2/m1}$, d) $\Delta E_{d1/m2}$.

Amplituda oscylacji $\Delta E_{d1/a1}$ maleje w czasie (rys. 3.17a). Oscylacje zanikają po czasie ~ 3000 s. Zmiany $\Delta E_{a1/m1}$ (rys. 3.17b) charakteryzują się występowaniem pików oscylacyjnych o praktycznie stałej amplitudzie wynoszącej ~ 6 mV. Wartości $\Delta E_{m2/m1}$ (rys. 3.17c) są stałe w czasie i bliskie wartości zero (tabela 3.2). Zmiany $\Delta E_{d1/m2}$ są niewielkie (rys. 3.17d) i wynoszą ~ 25 - 31 mV (tabela 3.2).

Tabela 3.2. Wartości ΔE (mV) między poszczególnymi fazami na podstawie rys. 3.17 oraz obliczone i eksperymentalne wartości różnicy potencjału między fazami wodnymi w wybranym czasie procesu dynamicznego

t [s]	$\Delta E_{d1/m2}$ [mV]	$\Delta E_{a1/m1}$ [mV]	$\Delta E_{m2/m1}$ [mV]	$\Delta E_{d1/a1}$ [mV] obliczone	$\Delta E_{d1/a1}$ [mV] eksperymentalne
600	31,4	-16,1	0,9	48,4	55,6
1200	28,5	-13,3	-0,1	41,7	35,4
1800	26,4	-8,5	-0,9	34,0	32,5
2400	25,3	-8,0	-1,0	32,3	28,3
3000	24,7	-6,5	-0,4	30,8	25,6
3600	24,3	-7,2	-1,4	30,1	23,2

Jak widać z tabeli 3.2 zgodność obliczonych wartości ΔE na podstawie równania 3.2 z wartościami uzyskanymi eksperymentalnie (rys. 3.17a) jest dość dobra. Świadczy to, że równanie 3.2 jest poprawne.

Z literatury [34,280] wynika, że potencjały na granicach faz to potencjały Galvaniego:

$$\Delta E_{a1/m1} = \Psi + \Psi_G + E_p \quad (3.3)$$

gdzie: Ψ - potencjał dystrybucji, Ψ_G - potencjał Guya, E_p - potencjał polaryzacyjny.

Ψ zależy od stężeń kationu i anionu w fazie wodnej i membranie, Ψ_G zależy od ładunku grup zaadsorbowanych na granicy faz, natomiast E_p jest to potencjał związany z dipolami indywidualów zaadsorbowanych na granicy faz. A zatem obserwowaną różnicę potencjałów między fazami wodnymi można zapisać następująco:

$$\Delta E_{d2/a2} = \Delta E_{d/a} = (\Psi + \Psi_G + E_p)_{d2/m1} + \Delta E_{m1/m2} - (\Psi + \Psi_G + E_p)_{a2/m2} \quad (3.4)$$

Jak wynika z szacunków przeprowadzonych dla układów z kationowym surfaktantem [280], wartości Ψ są małe (poniżej 1% wartości $\Delta E_{d2/a2}$), natomiast wartość E_p powinna mieć małą wartość, jednak jest ona trudna do oszacowania.

Największy udział w $\Delta E_{d/a}$ ma różnica potencjałów Guya ($\Delta\Psi_G$). W przypadku oscylatorów z kationowym surfaktantem udział tego potencjału w wartościach $\Delta E_{d/a}$ wynosi od 60% [34] do ~75% [280]. Można się spodziewać, że w przypadku oscylatorów z anionowym surfaktantem będzie podobnie. To wskazuje, że obserwowane oscylacje $\Delta E_{d/a}$ są spowodowane głównie periodycznymi zmianami monowarstwy indywidualu na granicy faz a/m, zgodnie z teorią Guya – Chapmana. Równanie 3.5 wyraża zależność potencjału ze stężenia elektrolitu w fazie wodnej:

$$\Delta\Psi_G = 2 \frac{kT}{e} \cdot \sinh^{-1} \cdot \frac{A\delta}{\sqrt{c}} \quad (3.5)$$

gdzie: k – stała Boltzmana, T – temperatura w skali Kelvina, e – ładunek elektryczny, δ - gęstość ładunku na powierzchni, A – wyrażenie zawierające stałą Avogadro, stałą dielektryczną, stałą Boltzmana i temperaturę.

Jak widać z równania 3.5, im większe jest stężenie elektrolitu w fazie wodnej, tym mniejsza wartość potencjału $\Delta\Psi_G$, a tym samym mniejsza wartość $\Delta E_{d/a}$. Zależność ta będzie sprawdzona eksperymentalnie w dalszej części tej pracy.

3.6. Badanie składu faz oscylatora nitrometanowego metodą spektrofotometryczną i $^1\text{H-NMR}$

Składniki membrany ciekłej przechodzą do faz wodnych w trakcie procesu. Stężenie nitrometanu i 2,2'-bipirydyny wyznaczono metodą spektrofotometryczną UV/VIS. W układzie tym jedynie te dwa składniki absorbują w tym zakresie.

Celem badań było wyznaczenie stężeń nitrometanu i 2,2'-bipirydyny w wodnej fazie akceptorowej i donorowej w trakcie trwania procesu oscylacyjnego.

Wyznaczenie molowego współczynnika absorpcji (ϵ) nitrometanu

Wykonano badania spektrofotometryczne faz wodnych **oscylatora III** (skład początkowy w tabeli 3.1) na początku, w czasie trwania procesu (300 s, 900 s, 2100 s) i po jego zakończeniu (3600 s). W celu obliczenia stężeń w poszczególnych fazach potrzebna była znajomość wartości ϵ dla nitrometanu i 2,2'-bipirydyny w fazie donorowej i akceptorowej.

Wyznaczono krzywe widm absorpcyjnych nitrometanu o różnym stężeniu w zależności od środowiska w:

- 1) wodzie destylowanej,
- 2) wodnym roztworze NaCl (0,1 M) – faza akceptorowa,
- 3) roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) w mieszaninie woda + n-butanol (0,55 M) - faza donorowa.

W wodzie, maksimum absorpcji pochodzącej od nitrometanu występuje przy długości fali $\lambda_{\text{max}} = 268,5$ nm. Są to przejścia typu $n \rightarrow \pi^*$ [276-278]. Wyznaczone w tej pracy widmo absorpcyjne charakteryzuje się występowaniem maksimum przy długości fali 268,5 nm (aneks 1 rys. A1.1) i wartość jego jest taka sama jak podana w literaturze [282].

Zależność absorpcji w funkcji stężenia dla nitrometanu w wodzie (grubość kuwety $l=1\text{cm}$, aneks 1 rys. A1.2) pozwalają na wyznaczenie ϵ z prawa Lamberta – Beera (równanie 1.25):

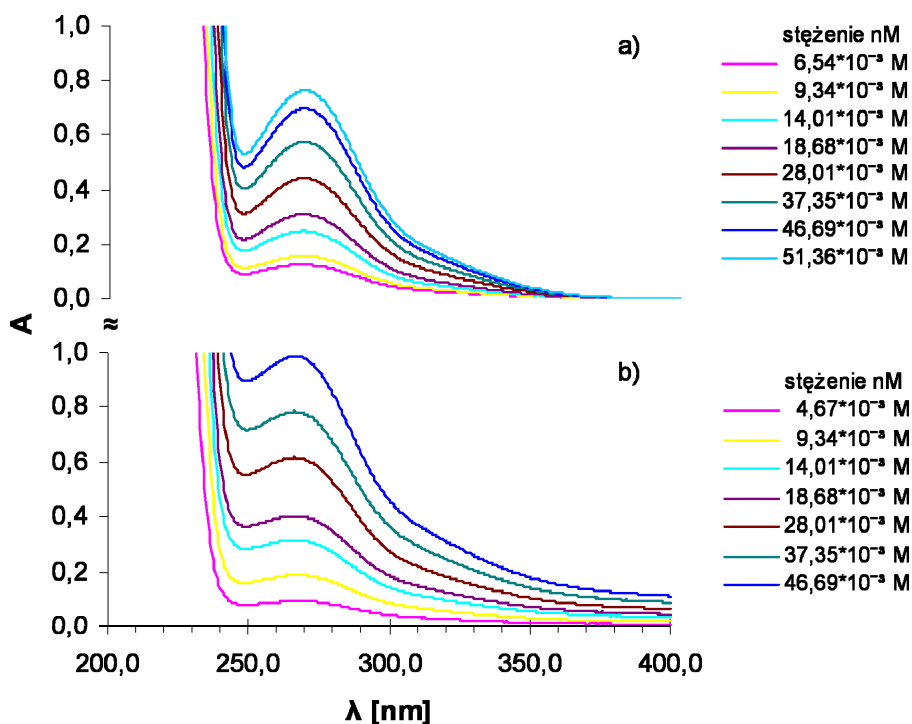
$$A = 13,8 \cdot c \quad (R^2 = 0,9920) \quad (3.6)$$

gdzie: c – stężenie nitrometanu w roztworze, R – współczynnik korelacji.

Wyznaczony na tej podstawie ϵ dla nitrometanu w wodzie wynosi $13,8 \text{ [M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\text{]}$. Jego wartość literaturowa przy długości fali $\lambda = 268,5 \text{ nm}$ wynosi $14,0 \text{ [M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\text{]}$ [281]. Jak widać wartość otrzymana w tej pracy różni się jedynie o 1,4 % od wartości literaturowej.

Krzywe absorpcji dla różnych stężeń nitrometanu w wodnym roztworze NaCl (0,1 M) przedstawiono na rys. 3.18a. Jak widać maksimum widma występuje przy długości $\lambda_{\text{max}} = 68 \text{ nm}$. Krzywe absorpcji dla różnych stężeń nitrometanu rozpuszczonego w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) rozpuszczonego w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda przedstawiono na rys. 3.18b. Maksimum absorpcji widma występuje przy długości $\lambda_{\text{max}} = 67 \text{ nm}$ i nie zależy od stężenia nitrometanu. Zauważa się wpływ środowiska na przesunięcie widma nitrometanu w kierunku fal krótszych w szeregu:

woda destylowana > NaCl > oleinian sodu w mieszaninie n-butanol + woda



Rys. 3.18. Widma absorpcyjne nitrometanu w roztworach: a) NaCl (0,1 M), b) oleinian sodu ($0,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) rozpuszczony w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda.

Zależność $A=f(c)$ dla nitrometanu w roztworze NaCl (0,1 M) (rys. 3.19a), przy $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$ jest następująca:

$$A = 15,3 \cdot c \quad (R^2 = 0,9923) \quad (3.7)$$

gdzie: c – stężenie nitrometanu w roztworze, R – współczynnik korelacji.

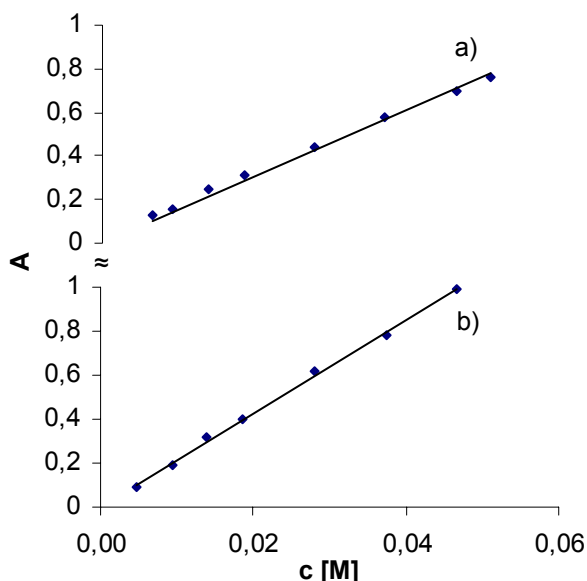
Z tej zależności można odczytać wartość ϵ równą $15,3 \text{ [M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\text{]}$.

Podobnie wyznaczono z zależności $A=f(c)$ (rys. 3.19b) ε dla nitrometanu w oleinianie sodu ($0,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) rozpuszczonym w mieszaninie n-butanol ($0,55 \text{ M}$) + woda przy $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$:

$$A = 21,3 \cdot c \quad (R^2 = 0,9983) \quad (3.8)$$

gdzie: c – stężenie nitrometanu w roztworze, R – współczynnik korelacji.

Wartość współczynnika absorpcji (ε) wynosi $21,3 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$.



Rys. 3.19. Zależności absorpcji od stężenia nitrometanu w roztworach: a) NaCl ($0,1 \text{ M}$), b) oleinian sodu ($0,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) rozpuszczony w mieszaninie n-butanol ($0,55 \text{ M}$) + woda.

Wartości liczbowe molowego współczynnika absorpcji (ε_{max}) przy długości fali λ_{max} zebrano w tabeli 3.3.

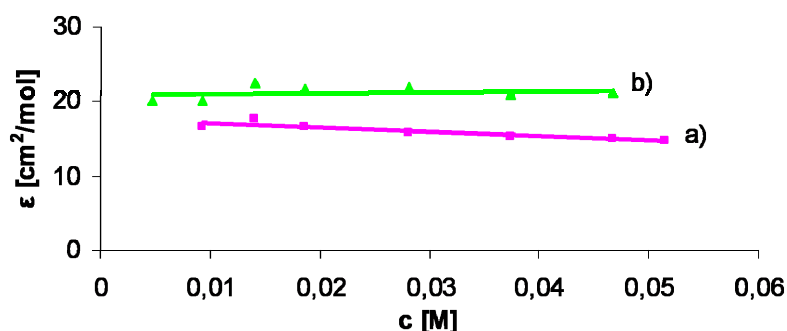
Tabela 3.3. Molowe współczynniki ε_{max} dla nitrometanu przy różnych długościach λ_{max} w badanych środowiskach wodnych i wodzie (odnośnik: woda, $l=1 \text{ cm}$).

Substancja rozpuszczona	Środowisko	$\varepsilon_{\text{max}} \text{ [M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$
nitrometan	woda	13,8
	NaCl ($0,1 \text{ M}$)	15,3
	oleinian sodu ($0,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) rozpuszczony w mieszaninie n-butanol ($0,55 \text{ M}$) + woda	21,3

ε_{max} dla nitrometanu w wodzie przy $\lambda_{\text{max}} = 268,5 \text{ nm}$ ma najmniejszą wartość. Widoczny jest istotny wpływ środowiska na wartość ε_{max} . Jego wartość w wodnym roztworze NaCl jest większa ($\varepsilon_{\text{max}} = 15,3$), niż dla nitrometanu znajdującego się w wodzie. Najwyższą wartość ma ($\varepsilon_{\text{max}} = 21,3$) współczynnik absorpcji nitrometanu w wodnym roztworze oleinianu

sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) rozpuszczonego w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda. Wartość ta sugeruje występowanie specyficznych oddziaływań nitrometanu z oleinianem sodu lub n-butanolem.

Z prawa Lamberta – Beera wynika, że ϵ_{\max} nie powinno zależeć od stężenia danego indywiduum, jeśli tylko ono absorbuje w układzie. W celu sprawdzenia tego zagadnienia wyznaczono zależności $\epsilon_{\max} = f(c)$ dla nitrometanu znajdującego się w wodzie (aneks 1 rys. A1.3), w roztworze NaCl (rys. 3.20a) oraz w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) rozpuszczonego w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda (rys. 3.20b). W pierwszym przypadku ϵ_{\max} nie zależy od stężenia nitrometanu (aneks 1 rys. A1.3). W drugim przypadku ϵ_{\max} praktycznie nie zależy od stężenia (rys. 3.20a), zaś w trzecim przypadku ϵ_{\max} nieznacznie maleje wraz ze wzrostem stężenia nitrometanu (rys. 3.20b). Być może, że w ostatnim przypadku jest to związane ze specyficznym oddziaływaniem nitrometanu z oleinianem sodu lub n-butanolem.



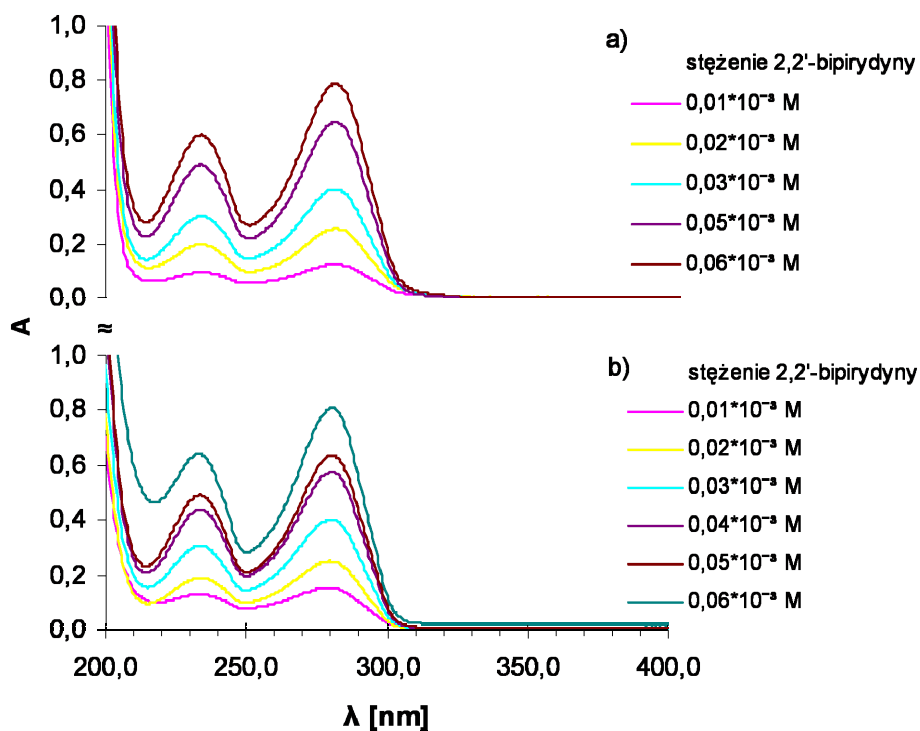
Rys. 3.20. Zależność współczynnika absorpcji od stężenia nitrometanu w: a) w wodnym roztworze NaCl (0,1 M) $\lambda_{\max} = 268$ nm, b) w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) w mieszaninie woda + n-butanol (0,55 M) $\lambda_{\max} = 267$ nm; odnośnik woda, ($l=1$ cm).

Celem tej pracy nie było rozpoznawanie oddziaływań nitrometanu w środowisku wodnym n-butanolu i oleinianu sodu, a jedynie wyznaczenie stężenia nitrometanu na początku, w czasie trwania procesu oscylacyjnego i po jego zakończeniu. Z tego powodu założono stałość współczynnika absorpcji ze stężeniem nitrometanu w roztworze fazy donorowej.

Wyznaczenie współczynnika absorpcji (ϵ) 2,2'-bipirydyny

Wyznaczono krzywe widm absorpcyjnych 2,2'-bipirydyny o różnym stężeniu w zależności od środowiska (rys. 3.21) w:

- 1) wodzie destylowanej,
- 2) wodnym roztworze NaCl (0,1 M),
- 3) roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) w mieszaninie woda + n-butanol (0,55 M).



Rys. 3.21. Widma absorpcyjne 2,2'-bipirydyny rozpuszczonej w: a) NaCl (0,1 M), b) oleinian sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) rozpuszczony w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda.

Maksimum absorpcji dla 2,2'-bipirydyny w roztworze 0,1 M HCl w etanolu wynosi $\lambda_1=310$ nm i $\lambda_2=240$ nm [282]. Wyznaczone w tej pracy widmo absorpcyjne 2,2'-bipirydyny rozpuszczonej w wodzie charakteryzuje się występowaniem dwóch maksimów przy dwóch różnych długościach fal: $\lambda_{1\max} = 233$ nm i $\lambda_{2\max} = 280$ nm (aneks 1 rys. A1.4).

Zależność absorpcji w funkcji stężenia dla 2,2'-bipirydyny w wodzie (aneks 1 rys. A1.5) pozwala na wyznaczenie wartości współczynnika absorpcji z prawa Lamberta – Beera przy dwóch długościach fali: $\lambda_{1\max} = 233$ nm (równanie 3.9) oraz $\lambda_{2\max} = 280$ nm (równanie 3.10):

$$A = 9970 \cdot c \quad (R^2 = 0,9785) \quad (3.9)$$

$$A = 12650 \cdot c \quad (R^2 = 0,9914) \quad (3.10)$$

gdzie: c – stężenie nitrometanu w roztworze, R – współczynnik korelacji.

Wyznaczone na tej podstawie współczynniki absorpcji 2,2'-bipirydyny w wodzie przy dwóch długościach fal wynoszą:

$$9970 \text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{]} \text{ dla } \lambda_{1\max} = 233 \text{ nm i } 12650 \text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{]} \text{ dla } \lambda_{2\max} = 280 \text{ nm}$$

Krzywe absorpcji dla różnych stężeń 2,2'-bipirydyny w wodnym roztworze NaCl (0,1 M), przy dwóch długościach fali, przedstawiono na rys. 3.21a. Krzywe absorpcji dla

różnych stężeń 2,2'-bipirydyny rozpuszczonej w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda przedstawiono na rys. 3.21b.

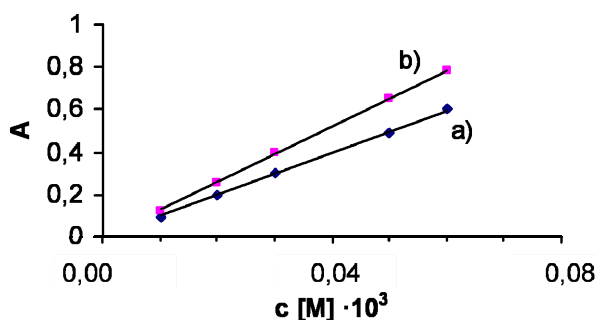
Wyznaczona w tej pracy zależność $A=f(\lambda)$ dla 2,2'-bipirydyny rozpuszczonej w wodnym roztworze NaCl (0,1 M) oraz w wodnym roztworze oleinian sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) rozpuszczonym w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda, charakteryzuje się występowaniem dwóch maksimów przy dwóch różnych długościach fal: $\lambda_{1\max} = 233,5$ nm i $\lambda_{2\max} = 280$ nm. Długość fali nie zależy od środowiska w jakim została rozpuszczona 2,2'-bipirydyna. Jedynie w przypadku 2,2'-bipirydyny rozpuszczonej w wodzie pasmo przy krótszych długościach fal jest przesunięte o 0,5 nm w kierunku fal krótszych i wynosi $\lambda_{1\max} = 233$ nm natomiast $\lambda_{2\max} = 280$ nm (aneks 1 rys. A1.4).

Zależność $A=f(c)$ dla 2,2'-bipirydyny w roztworze NaCl (0,1 M) (rys. 3.22), przy $\lambda_{1\max} = 233,5$ nm i $\lambda_{2\max} = 280$ nm jest następująca:

$$A = 9920 \cdot c \quad (R^2 = 0,9995) \quad (3.11)$$

$$A = 13060 \cdot c \quad (R^2 = 0,9994) \quad (3.12)$$

gdzie: c – stężenie nitrometanu w roztworze, R – współczynnik korelacji.



Rys. 3.22. Zależności absorpcji od stężenia 2,2'-bipirydyny w roztworze NaCl (0,1 M): a) $\lambda_{\max} = 233,5$ nm, b) $\lambda_{\max} = 280,0$ nm; odnośnik: woda ($l=1$ cm).

Z tej zależności można odczytać wartość współczynnika absorpcji 2,2'-bipirydyny w roztworze NaCl (0,1 M) przy dwóch długościach fal, które wynoszą:

$$9920 \text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{]} \text{ dla } \lambda_{1\max} = 233,5 \text{ nm i } 13060 \text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{]} \text{ dla } \lambda_{2\max} = 280 \text{ nm}$$

Podobnie wyznaczono z zależności $A=f(c)$ (rys. 3.23) współczynnik absorpcji 2,2'-bipirydyny w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) rozpuszczonego w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda przy $\lambda_{1\max} = 233,5$ nm i $\lambda_{2\max} = 280$ nm:

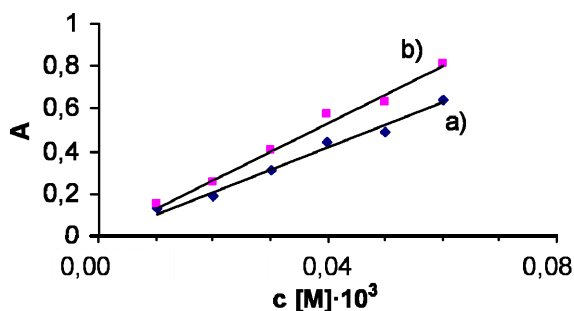
$$A = 10460 \cdot c \quad (R^2 = 0,9862) \quad (3.13)$$

$$A = 13380 \cdot c \quad (R^2 = 0,9888) \quad (3.14)$$

gdzie: c – stężenie nitrometanu w roztworze, R – współczynnik korelacji.

A zatem współczynniki absorpcji wynoszą:

10 460 [$M^{-1}cm^{-1}$] dla $\lambda_{1max} = 233,5$ nm i 13380 [$M^{-1}cm^{-1}$] dla $\lambda_{2max} = 280$ nm



Rys. 3.23. Zależności absorpcji od stężenia 2,2'-bipirydyny w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) + n-butanolu (0,55 M) w wodzie: a) $\lambda_{max} = 233,5$ nm, b) $\lambda_{max} = 280,0$ nm; odnośnik: woda ($l=1$ cm).

Obliczone współczynniki korelacji R^2 są bliskie jedności, co świadczy że zostało zachowane prawo Lamberta – Beera (równanie 1.25).

Wartości liczbowe molowego współczynnika absorpcji dla 2,2'-bipirydyny zawiera tabela 3.4 w której ujęto również wyznaczone współczynniki absorpcji przy długości fali $\lambda=267$ nm będącej wartością λ_{max} dla nitrometanu.

Tabela 3.4. Zestawienie współczynników absorpcji dla 2,2'-bipirydyny na podstawie krzywych wzorcowych w wodzie, w wodnym roztworze NaCl (0,1 M) oraz w wodnym roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) + n-butanol (0,55 M) względem wody ($l=1$ cm).

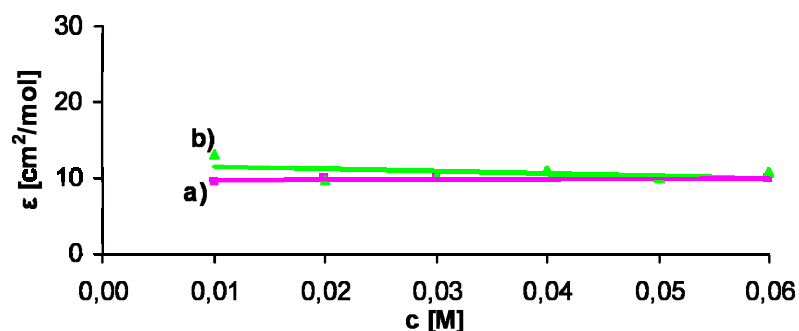
substancja oznaczana	rozpuszczalnik	długość fali [nm]		
		233,5	267	280
		ϵ_{max} [cm^2/mol]		
2,2'-bipirydyna	woda	9970	-	12650
	NaCl (0,1 M)	9920	8500	13060
	oleinian sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) rozpuszczony w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda	10460	8244	13380

Zależność $\epsilon_{max} = f(c)$ dla 2,2'-bipirydyny znajdującej się w wodzie przy długości fali $\lambda_{max} = 233$ nm przedstawiono w aneksie 1 (rys. A1.6), natomiast przy długości fali $\lambda_{max} = 280$ nm przedstawiono w aneksie 1 (rys. A1.7).

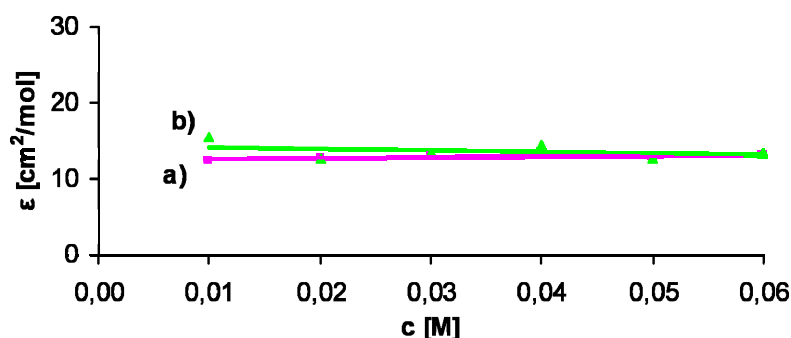
W przypadku 2,2'-bipirydyny rozpuszczonej w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) + n-butanol (0,55 M) w wodzie, przy $\lambda_{1max} = 233,5$ nm, wartość współczynnika absorpcji jest największa. Przy tej samej długości fali, wartości ϵ_{max} dla 2,2'-bipirydyny rozpuszczonej w wodzie i NaCl (0,1 M) kształtują się mniej więcej na tym samym poziomie wynosząc odpowiednio 9970 [cm^2/mol] i 9920 [cm^2/mol]. W przypadku maksimum przy długości fali $\lambda_{2max} = 280$ nm, największą wartość ϵ_{max} przyjmuje układ z 2,2'-bipirydyną rozpuszczoną w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) + n-butanol (0,55 M) w wodzie. Najniższą wartość ϵ_{max} przyjmuje układ z 2,2'-bipirydyną rozpuszczoną w wodzie (12650 cm^2/mol). Oznaczać to

może iż, tak jak w przypadku nitrometanu, zachodzą specyficzne oddziaływania pomiędzy substancją oznaczaną a środowiskiem, jednak nie są one tak silne jak w przypadku nitrometanu.

Na rys. 3.24 przedstawiono wykres zależności $\epsilon = f(c)$ 2,2'-bipirydyny dla długości fali $\lambda_{1\max} = 233,5$ nm, natomiast na rys. 3.25 wykres zależności $\epsilon = f(c)$ 2,2'-bipirydyny dla długości fali $\lambda_{2\max} = 280$ nm.



Rys. 3.24. Zależność współczynnika absorpcji od stężenia 2,2'-bipirydyny w: a) w wodnym roztworze NaCl (0,1 M) $\lambda_{\max} = 233,5$ nm, b) w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) w mieszaninie woda + n-butanol (0,55 M) $\lambda_{\max} = 233,5$ nm; odnośnik woda, ($l=1$ cm).



Rys. 3.25. Zależność współczynnika absorpcji od stężenia 2,2'-bipirydyny w: a) w wodnym roztworze NaCl (0,1 M), b) w roztworze oleinianu sodu ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) w mieszaninie woda + n-butanol (0,55 M) przy $\lambda_{\max} = 280$ nm; odnośnik woda, ($l=1$ cm).

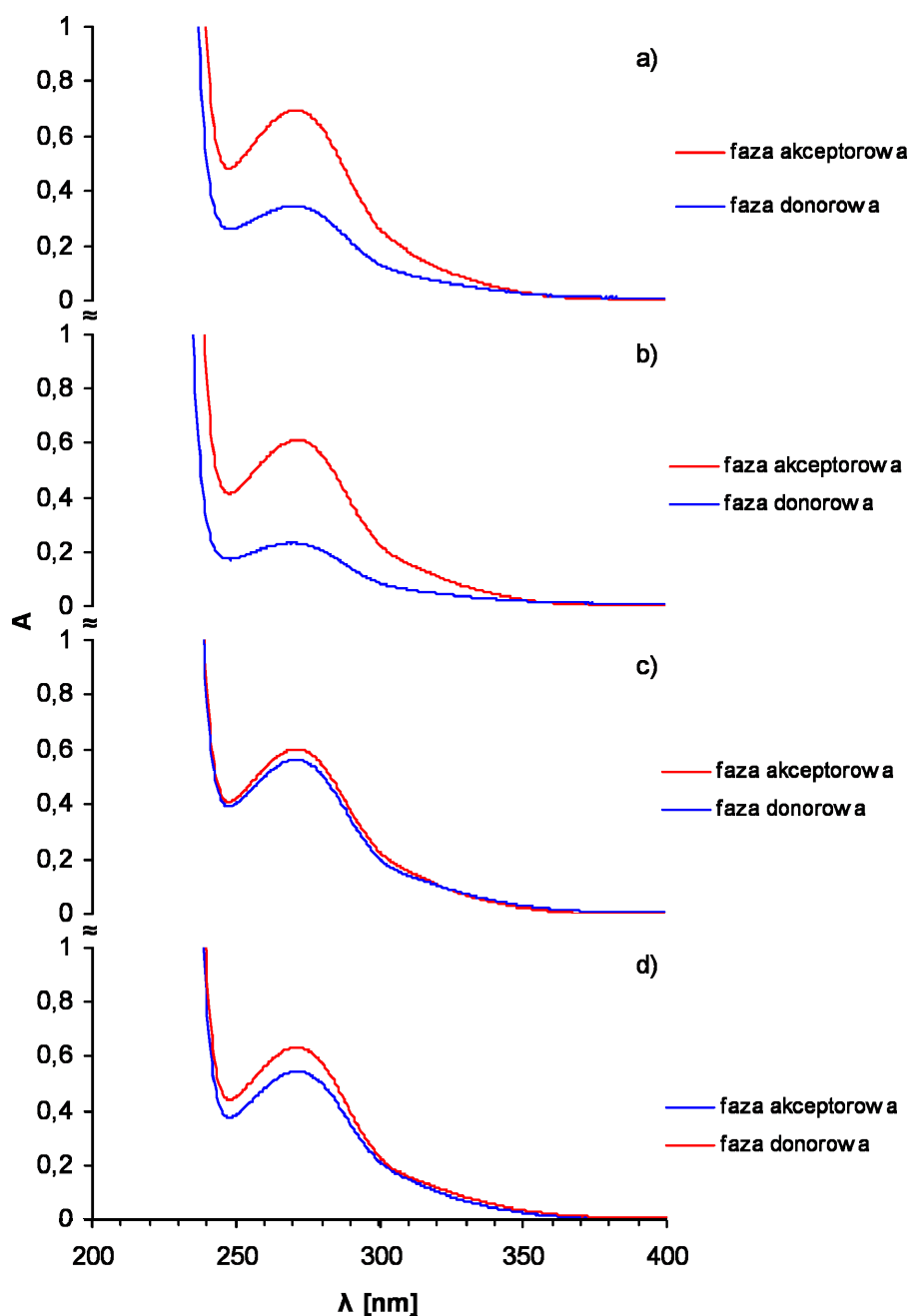
Oleinian sodu nie daje widma w zakresie UV/VIS wobec czego następnym krokiem były badania spektrofotometryczne oscylatora w trakcie procesu oscylacyjnego.

Wyznaczenie zmian stężeń nitrometanu i 2,2'-bipirydyny w fazach wodnych oscylatora procesu

Badano widma absorpcyjne faz wodnych oscylatora z membraną ciekłą zawierającą nitrometan i 2,2'-bipirydynę (**oscylator III**, skład początkowy w tabeli 3.1). W czasie procesu oscylacyjnego pobierano próbki roztworu z fazy donorowej i fazy akceptorowej, po upływie odpowiedniego czasu np. 300 s lub 900 s lub 2100 s lub 3600 s od momentu naniesienia faz

wodnych. Każdorazowo, po pobraniu próbki po odpowiednim czasie, zatrzymywano proces oscylacyjny i nastawiano go ponownie od początku. Objętość pobieranych próbek wodnych wynosiła 3,6 cm³. Próbki faz donorowej i akceptorowej pobierano jednocześnie zwracając szczególną uwagę na to, aby nie zaburzać granic międzyfazowych. Przed pomiarem absorpcji próbki rozcieńczano tak, aby uzyskać wartości absorpcji w zakresie od 0,2 do 0,8.

Rys. 3.26 przedstawia odpowiednio widma absorpcyjne próbek roztworów pobranych z fazy akceptorowej i fazy donorowej oscylatora podczas trwania procesu.



Rys. 3.26. Zmiany absorpcji poszczególnych próbek w czasie i po zakończeniu procesu oscylacyjnego **oscylatora III** (skład początkowy w tabeli 3.1): a) po 300 s, b) po 900 s, c) po 2100 s, d) po 3600 s.

Widoczne na tych widmach pasmo związane jest z przejściem $\pi - \pi^*$ pochodzącym od nitrometanu. W porównaniu do próbek wzorcowych nitrometanu w fazie donorowej ($\lambda_{\max} = 268$ nm) i akceptorowej ($\lambda_{\max} = 267$ nm), pasmo to nieznacznie przesuwa się w kierunku fal dłuższych i po czasie 3600 s osiąga $\lambda_{\max} = 271$ nm dla fazy donorowej oraz $\lambda_{\max} = 272$ nm dla fazy akceptorowej.

Uzyskane widma absorpcyjne dla wszystkich przypadków wskazują niewątpliwie na obecność nitrometanu w fazach wodnych. Jednak przesunięcie λ_{\max} wskazuje na przechodzenie 2,2'-bipirydyny do obu faz wodnych.

Z widm przedstawionych na rys. 3.26 można obliczyć stężenie nitrometanu i 2,2'-bipirydyny w fazach wodnych oscylatora membranowego po odpowiednich okresach procesu oscylacyjnego. Wykorzystuje się do tego prawo Lamberta – Beera oraz zasadę addytywności absorpcji:

$$A_{280} = c_{nM} \cdot \varepsilon_{nM280} + c_{bip} \cdot \varepsilon_{bip280} \quad (3.15)$$

$$A_{267} = c_{nM} \cdot \varepsilon_{nM267} + c_{bip} \cdot \varepsilon_{bip267} \quad (3.16)$$

Na podstawie zależności 3.15 i 3.16 wyprowadzono następujące równania określające stężenia nitrometanu (c_{nM}) oraz 2,2'-bipirydyny (c_{bip}):

$$c_{nM} = \frac{A_{267} \cdot \varepsilon_{bip280} - A_{280} \cdot \varepsilon_{bip267}}{\varepsilon_{nM267} \cdot \varepsilon_{bip280} - \varepsilon_{nM280} \cdot \varepsilon_{bip267}} \quad (3.17)$$

$$c_{bip} = \frac{A_{280} - c_{nM} \cdot \varepsilon_{nM280}}{\varepsilon_{bip280}} \quad (3.18)$$

gdzie: A_{280} - absorpcja przy długości fali 280 nm,
 A_{267} - absorpcja przy długości fali 267 nm,
 ε_{nM280} - współczynnik absorpcji nitrometanu przy długości fali 280 nm,
 ε_{nM267} - współczynnik absorpcji nitrometanu przy długości fali 267 nm,
 ε_{bip280} - współczynnik absorpcji 2,2'-bipirydyny przy długości fali 280 nm,
 ε_{bip267} - współczynnik absorpcji 2,2'-bipirydyny przy długości fali 267 nm.

Do obliczeń wykorzystano współczynniki absorpcji przy odpowiednich długościach fali przedstawione w tabeli 3.3 i tabeli 3.4. Otrzymane wartości stężeń nitrometanu i 2,2'-bipirydyny w fazie donorowej i akceptorowej przedstawiono w tabeli 3.5.

Tabela 3.5. Stężenia nitrometanu i 2,2'-bipirydyny w fazie donorowej i akceptorowej po odpowiednim okresie procesu oscylacyjnego.

czas [s]	faza donorowa		faza akceptorowa	
	$c_{nM} \cdot 10^2$ [M]	$c_{bip} \cdot 10^5$ [M]	$c_{nM} \cdot 10^2$ [M]	$c_{bip} \cdot 10^5$ [M]
300	1,5 [±0,2]	0,32 [±0,05]	3,7 [±0,2]	1,4 [±0,1]
900	1,1 [±0,2]	1,40 [±0,05]	3,2 [±0,2]	1,2 [±0,1]
2100	2,4 [±0,2]	0,60 [±0,05]	3,2 [±0,2]	1,2 [±0,1]
3600	2,7 [±0,2]	0,68 [±0,05]	2,9 [±0,2]	1,2 [±0,1]

Jak widać z tabeli 3.5 stężenie nitrometanu w fazie donorowej wykazuje tendencję wzrostową. W fazie akceptorowej zanotowano jego największe stężenie po czasie 300 s, które w późniejszym okresie nieco spada i utrzymuje się na stałym poziomie, w granicach błędu eksperymentalnego. Podobny efekt zanotowano w przypadku oscylatorów z kationowym surfaktantem [63].

2,2'-bipirydyna do obu faz wodnych dyfunduje w niewielkich ilościach. Na zakończenie procesu oscylacyjnego jej stężenie jest dwukrotnie większe w fazie akceptorowej niż donorowej. Wyniki te były przydatne przy rozpoznawaniu mechanizmu oscylacji w oscylatorach z oleinianem sodu.

Skład fazy akceptorowej po zakończeniu procesu oscylacyjnego (3600 s) badano również za pomocą $^1\text{H-NMR}$. Ze względu na trudności eksperymentalne otrzymano jedynie wyniki jakościowe. Celem tych badań było stwierdzenie obecności oleinianu sodu w fazie akceptorowej po zakończeniu procesu. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.6.

Wykonano badania **oscylatora IV** z wysyconymi fazami. Jako wzorca używano:

- I. oleinian sodu (0,1 mM) rozpuszczony w wodzie wysyczonej nitrometanem,
- II. n-butanol (0,55 M) w wodzie wysyczonej nitrometanem,
- III. 2,2'-bipirydyna (5 mM) rozpuszczona w nitrometanie wysyconym wodą.

Tabela 3.6. Przesunięcie chemiczne w widmie $^1\text{H-NMR}$ dla trzech roztworów wzorcowych i roztworu fazy akceptorowej (opracowanie własne).

substancja oznaczana	wzorzec/wartość przesunięcia chemicznego [ppm]	faza akceptorowa (3600 s)/ wartość przesunięcia chemicznego [ppm]
oleinian sodu	I*	
	0,67	0,73
	1,10	1,18
	1,86	1,82
n-butanol	2,04	2,08
	II*	
	3,40	3,46
	1,32	1,37
2,2'-bipirydyna	1,14	1,19
	0,68	0,75
	III*	
nitrometan	7,36	7,48
	7,85	8,00
	8,46	8,51
	4,22	4,26

I* oleinian sodu (0,1 mM) rozpuszczony w wodzie wysyczonej nitrometanem, **II*** n-butanol (0,55 M) w wodzie wysyczonej nitrometanem, **III*** 2,2'-bipirydyna rozpuszczona w nitrometanie wysyconym wodą.

Widma $^1\text{H-NMR}$ dla próbek wzorcowych przedstawiono w aneksie 2 (rys. A2.1 – A2.3). W fazie akceptorowej po zakończeniu procesu 3600 s znaleziono widma pochodzące od nitrometanu, n-butanolu i 2,2'-bipirydyny (jej stężenie oraz stężenie nitrometanu) oznaczono spektrofotometrycznie, tabela 3.5). Najważniejszym wnioskiem wynikającym z tych badań jest znalezienie przesunięcia chemicznego oleinianu sodu w widmie roztworu fazy akceptorowej (aneks rys. A2.4). Stąd można wyciągnąć wniosek, że w trakcie procesu oscylacyjnego oleinian sodu przechodzi do fazy akceptorowej.

3.7. Badania oscylatora z oleinianem sodu powyżej cmc

Wyniki uzyskane z badań, w których stężenie oleinianu sodu jest poniżej cmc pokazują, iż oscylacje $\Delta E_{d/a}$ charakteryzują się małą amplitudą, dużą nieregularnością i słabymi zmianami na różne substancje znajdujące się w fazie akceptorowej. Z badań nad oscylatorami zawierającymi kationowy surfaktant wynika, iż charakterystyczne oscylacje $\Delta E_{d/a}$ powstają dopiero wtedy, gdy stężenie surfaktantu kationowego wynosi 5·cmc [34]. Stąd należy sprawdzić jakie oscylacje będą występowały, gdy stężenie oleinian sodu będzie powyżej cmc. Nie może ono być zbyt wysokie, gdyż następuje zmętnienie roztworu fazy donorowej. Zbyt duża wartość początkowa stężenia oleinian sodu jest niekorzystna ze względów ekonomicznych (bardzo drogi odczynnik). Ponadto należało tak dobrać stężenie n-butanolu, aby przy dużym stężeniu oleinianu sodu nie spowodować zmętnienia roztworu.

Po dobraniu tych parametrów przeprowadzono szereg badań mających na celu odpowiednie ustalenie stężenia 2,2'-bipirydyny wchodzącej w skład membrany, której zadaniem jest zmniejszenie oporności wewnętrznej układu.

3.7.1. Charakterystyki oscylacyjne nitrometanowego oscylatora

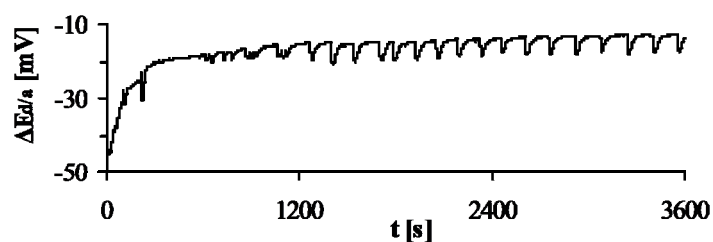
W celu doboru właściwego układu, przeprowadzono wstępne badania mające na celu ustalenie składu poszczególnych faz **oscylatora V**. W pierwszym etapie badań, ustalono wpływ stężenia oleinianu sodu na oscylacje $\Delta E_{d/a}$. Skład początkowy fazy akceptorowej, fazy donorowej i membrany był następujący:

d: oleinian sodu (3 mM) w mieszaninie n-butanol (0,55 M) + woda,

m: 2,2'-bipirydyna (5mM) w nitrometanie,

a: NaCl (0,1M).

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 3.27.



Rys. 3.27. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ dla stężenia oleinianu sodu wynoszącego 3 mM.

Dla oscylatora, w którym stężenie oleinianu sodu wynosi 0,1 mM, przedstawionego na rys. 3.12d (**oscylator III**) amplituda pików wynosi 0,1-1 mV. Oscylator ten został omówiony wcześniej. W przypadku oscylatora przedstawionego na rys. 3.27 amplituda pików wynosi 0,2-2,5 mV. Ponadto, w przypadku oscylatora zawierającego oleinian sodu o stężeniu 3 mM krzywa oscylacyjna charakteryzuje się długim okresem indukcji (~ 600 s), podczas gdy w oscylatorze zawierającym oleinian sodu o stężeniu 0,1 mM (rys. 3.12d) oscylacje rozpoczynają się natychmiast po naniesieniu fazy wodnych na membranę. Oleinian sodu o stężeniu 3 mM znajduje się powyżej cmc (wyznaczona eksperymentalnie wartość cmc dla oleinianu sodu rozpuszczonego w mieszaninie n-butanol (0,33 M) + woda) wynosi 1,85 mM.

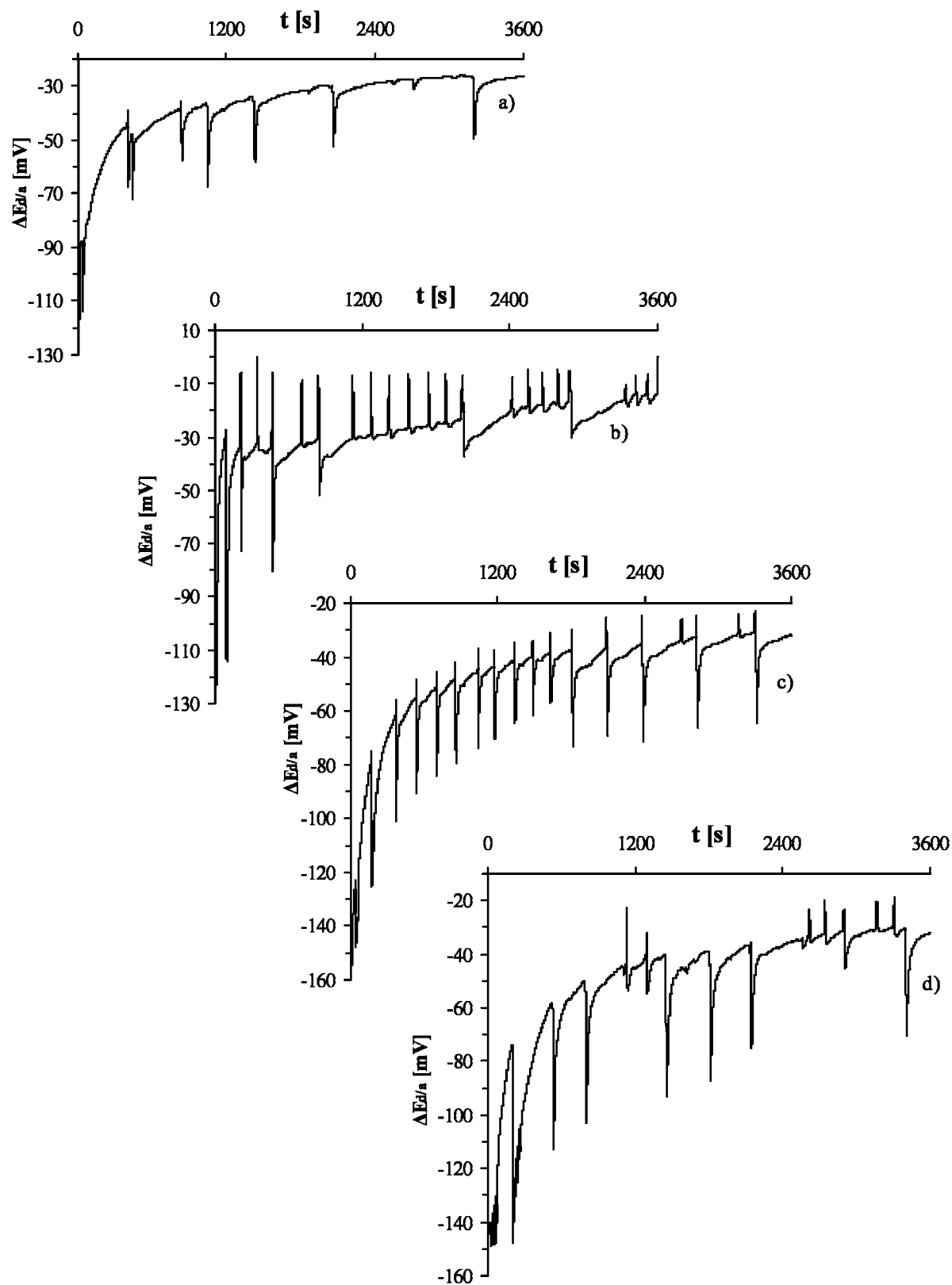
W celu dokładniejszego zbadania, jakie dodatkowo parametry mogą wpływać na powstanie oscylacji $\Delta E_{d/a}$, wykonano następujące badania:

- wpływ stężenia 2,2'-bipirydyny,
- wpływ stężenia n-butanolu.

Wpływ stężenia 2,2'-bipirydyny

Do badań używano następujące stężenia 2,2'-bipirydyny: 0 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM. Stężenie oleinianu sodu i n-butanolu w fazie donorowej wynosiło odpowiednio 3 mM i 0,55 M. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 3.28.

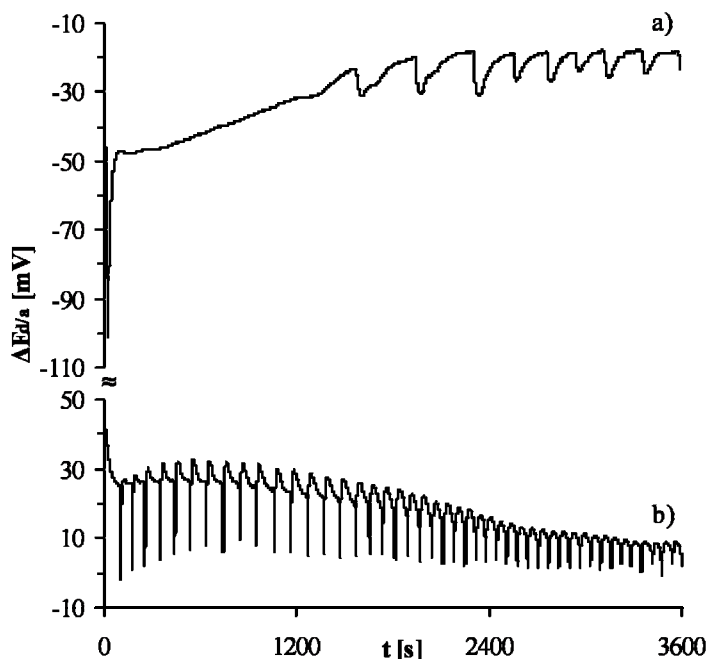
Do dalszych badań wybrano 2,2'-bipirydynę o stężeniu 10 mM (rys. 3.28d), gdyż otrzymane oscylacje $\Delta E_{d/a}$ charakteryzują się najbardziej regularnym przebiegiem, dużą częstotliwością pojawiania się pików oraz dużą amplitudą oscylacji (20-40 mV).



Rys. 3.28. Wpływ stężenia 2,2'-bipirydyny na zmiany $\Delta E_{d/a}$: a) 0 mM, b) 5 mM, c) 10 mM, d) 20 mM.

Wpływ stężenia n-butanolu

Dla oscylatora składającego się z oleinianu sodu o stężeniu 3 mM (powyżej cmc) zbadano wpływ stężenia n-butanolu w fazie donorowej na oscylacje $\Delta E_{d/a}$. Do badań zastosowano następujące stężenia n-butanolu: 0 M oraz 0,33 M. Wyniki przedstawiono na rys. 3.29.



Rys. 3.29. Wpływ stężenia n-butanolu na zmiany $\Delta E_{d/a}$: a) 0 M, b) 0,33 M.

Widoczna na rys. 3.29a krzywa oscylacyjna, przedstawia zmiany $\Delta E_{d/a}$, gdy w układzie nie występuje alkohol. Po upływie ~ 1600 s rozpoczynają się oscylacje o charakterystycznym szerokim piku pochodzące prawdopodobnie od oleinianu sodu, posiadające amplitudę od 1 mV do 5 mV. Wniosek, że oscylacje te pochodzą od oleinianu sodu pochodzi stąd, iż w oscylatorze różniącym się jedynie znacznie niższym stężeniem oleinianu sodu (0,1 mM) nie obserwowano oscylacji $\Delta E_{d/a}$ (rys. 3.12c).

Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ dla oscylatora, w którym stężenie n-butanolu wynosiło 0,55 M (rys. 3.28d), charakteryzują się dużą nieregularnością i malejącą amplitudą wraz z czasem trwania procesu. W prezentowanych wynikach widać wyraźnie, iż regularne oscylacje $\Delta E_{d/a}$ otrzymano, gdy w układzie znajdował się alkohol o stężeniu 0,33 M (rys. 3.29b). Oscylacje rozpoczynają się natychmiast po naniesieniu faz wodnych a ich amplituda sięga 30 mV. Wraz z upływem czasu amplituda oscylacji maleje.

Do dalszych badań stosowano oleinian sodu o stężeniu 3 mM i n-butanol o stężeniu 0,33 M.

Podsumowanie

W literaturze nie znaleziono opisu wyników dotyczących oscylatorów zawierających oleinian sodu o stężeniu powyżej cmc. Przeprowadzone badania w tej pracy nad tego typu oscylatorami wskazują, że charakteryzują się one znacznie większymi oscylacjami $\Delta E_{d/a}$ w porównaniu do oscylatorów z oleinianem sodu poniżej cmc. Do dalszych badań stosowano **oscylator V**, którego skład początkowy faz zawiera tabela 3.1.

Dla tego oscylatora zbadano wpływ następujących parametrów na krzywe oscylacyjne:

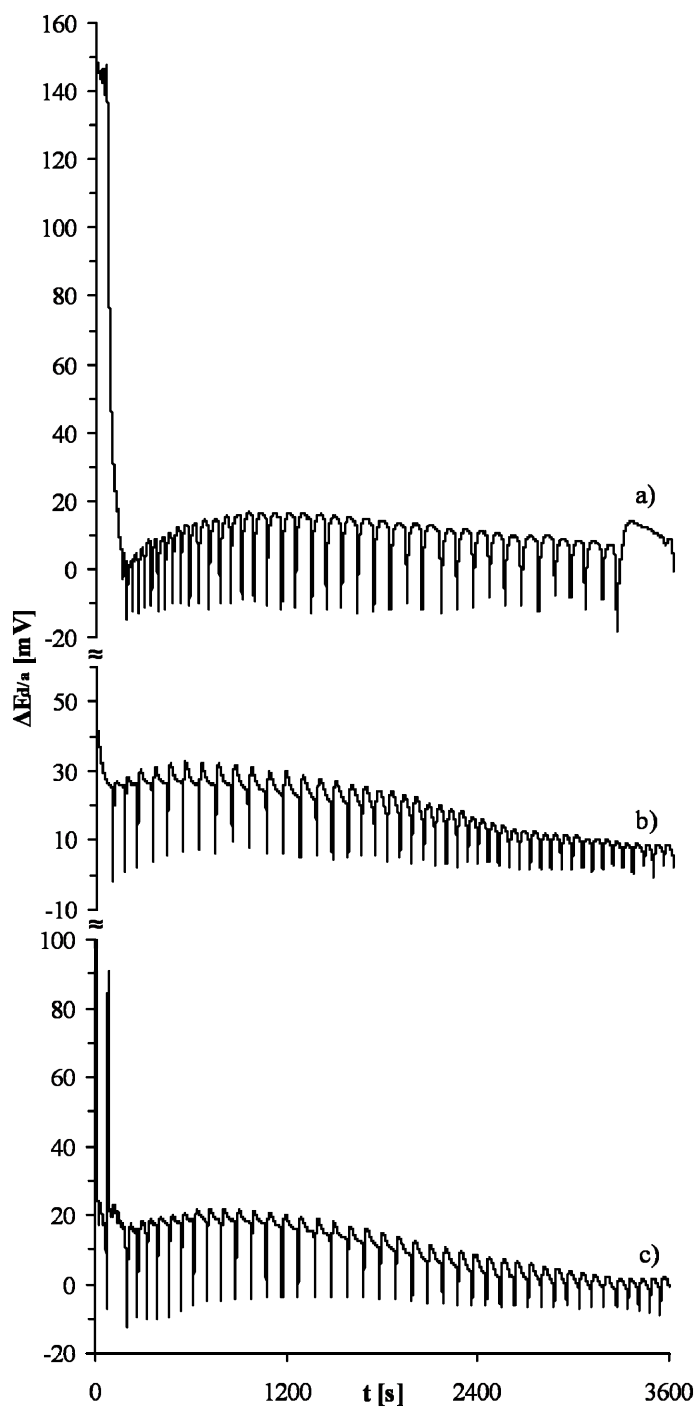
- wpływ temperatury,
- wpływ rzędowości alkoholu butylowego,
- wpływ składu fazy donorowej,
- wpływ składu fazy akceptorowej,
- badanie czułości dla różnych substancji smakowych w obrębie danej klasy smaku znajdujących się w fazie akceptorowej.

Wpływ temperatury

Wszystkie dotychczas omówione pomiary wykonywane były w temperaturze 25°C. Dla **oscylatora V** wykonano pomiary w temperaturze 18°C i 30°C. Wyniki zarejestrowanych zmian $\Delta E_{d/a}$ przedstawiono na rys. 3.30.

W przypadku zastosowania temperatury pomiarów równej 18°C (rys. 3.30a) widoczny jest ostry spadek $\Delta E_{d/a}$ od wartości początkowej $\Delta E_{d/a}^0 = 148$ mV do wartości 0 mV po czasie 240 s. Pierwsze piki oscylacyjne charakteryzują się mniejszą amplitudą, która rośnie w miarę czasu procesu. Oscylacje nie wygasają z czasem, tak jak w przypadku temperatury 25°C (rys. 3.30b), gdzie $\Delta E_{d/a}^0$ wynosi ~ 40 mV, a okres indukcji jest krótszy. W przypadku temperatury 30°C (rys. 3.30c) brak jest wyraźnego okresu indukcji. Oscylacje, po czasie 220 s są również regularne i ulegają stopniowemu wygaszeniu. $\Delta E_{d/a}^0$ dla tego przypadku wynosi 25 mV. We wszystkich trzech przypadkach amplituda, jak również częstotliwość pojawiania się pików jest podobna. Różnica jest jedynie w wartościach początkowych $\Delta E_{d/a}^0$.

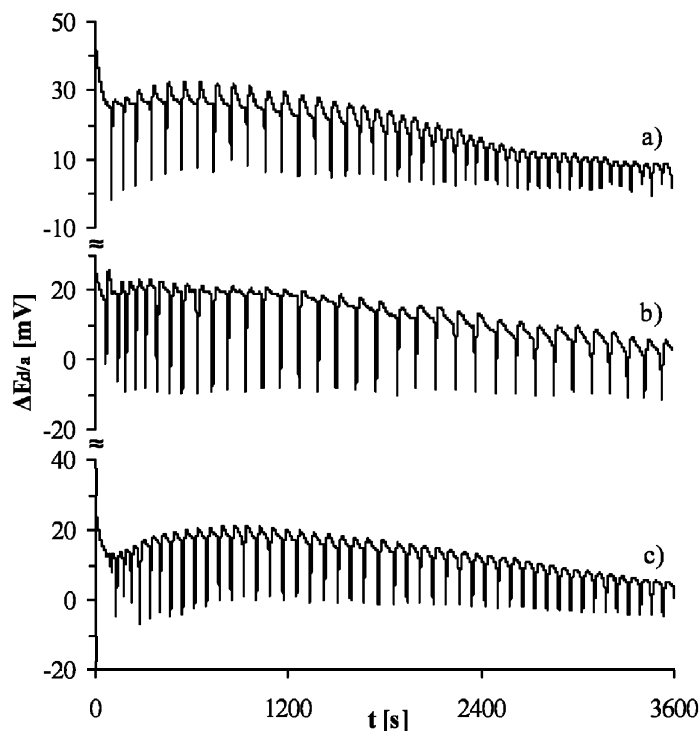
Na podstawie uzyskanych krzywych można stwierdzić, że temperatura w zakresie 18°C -30°C zasadniczo nie wpływa na charakter krzywych kinetycznych $\Delta E_{d/a} = f(t)$. Do dalszych badań wybrano temperaturę 25°C.



Rys. 3.30. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od temperatury w **oscylatorze V**, (skład początkowy w tabeli 3.1): a) 18°C, b) 25°C, c) 30°C.

Wpływ rzędowości alkoholu butylowego

Zbadano wpływ rzędowości alkoholu butylowego na oscylacje $\Delta E_{d/a}$ dla układu, w którym znajdował się alkohol o różnej rzędowości (n-butanol, 2-butanol, tert-butanol. Jego stężenie początkowe we wszystkich przypadkach było takie samo (0,33 M). Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 3.31.



Rys. 3.31. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od rzędowości alkoholu butylowego w fazie donorowej oscylatora V (skład początkowy w tabeli 3.1): a) n-butanol, b) 2-butanol, c) tert-butanol.

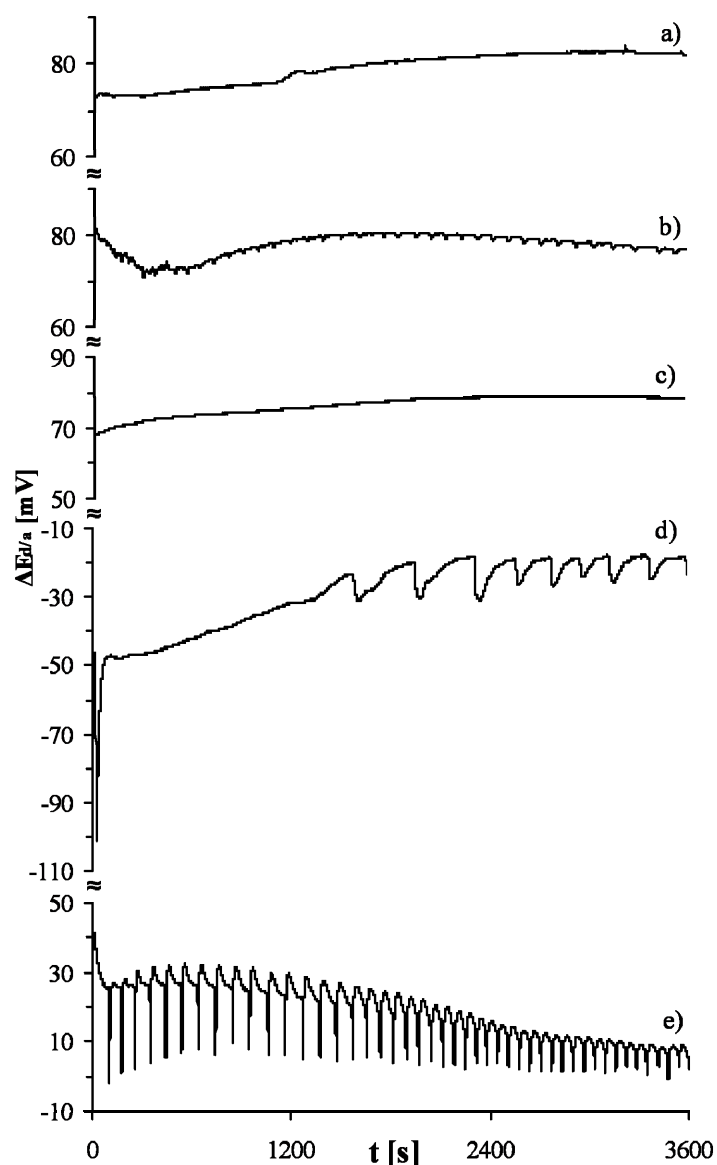
Z tego wykresu wynika, że budowa przestrzenna alkoholu butylowego nie ma istotnego wpływu na powstające oscylacje. Widać jednak, że dla n-butanolu (rys. 3.31a) oscylacje ulegają szybciej wygaszeniu aniżeli w pozostałych przypadkach. Do dalszych badań używano n-butanol w fazie donorowej.

Wpływ składu fazy donorowej

Dla oscylatora V wykonano szereg badań mających na celu wykazanie, że układ ten może stanowić dobry model do rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe. W pierwszym etapie zbadano wpływ składu fazy donorowej na $\Delta E_{d/a}$ dla oscylatorów o następującym, początkowym składzie fazy donorowej:

- mieszanina etanol (0,35 M) + woda,
- mieszanina n-butanol (0,33 M) + woda,
- woda,
- oleinian sodu (3 mM) w wodzie,
- oleinian sodu (3 mM) w mieszaninie n-butanol (0,33 M) + woda.

Wyniki przedstawiono na rys. 3.32.



Rys. 3.32. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ oscylatora V (skład początkowy w tabeli 3.1) w zależności od składu fazy donorowej na: a) mieszanina woda + etanol (0,35 M), b) mieszanina woda + n-butanol (0,33 M), c) woda, d) oleinian sodu (3 mM) w wodzie, e) oleinian sodu (3 mM) w mieszaninie woda + n-butanol (0,33 M).

W przeciwieństwie do surfaktantów kationowych, układ z etanolem i oleinianem sodu nie generuje oscylacji $\Delta E_{d/a}$ (rys. 3.32a). Niewielkie piki o małej amplitudzie obserwuje się, gdy w fazie donorowej znajduje się jedynie n-butanol o stężeniu 0,33 M (rys. 3.32b). Gdy w fazie donorowej znajduje się tylko woda (rys. 3.32c), $\Delta E_{d/a}$ nie zmieniają się oscylacyjnie. Gdy w fazie donorowej znajduje się jedynie oleinian sodu (rys. 3.32d) oscylacje pojawiają się dopiero po czasie ~ 1600 s. Dopiero w przypadku, gdy w fazie donorowej znajduje się zarówno oleinian sodu jak i n-butanol widoczne są duże piki oscylacyjne (rys. 3.32e), o amplitudzie od $\sim 3,5$ mV do ~ 30 mV. Oscylacje te ulegają stopniowemu wygaszeniu wraz z czasem trwania procesu.

Podsumowując, n-butanol w fazie donorowej nitrometanowego **oscylatora III** (początkowe stężenie oleinianu sodu poniżej cmc) (rys. 3.12a), (generuje oscylacje o małej amplitudzie, zaś oleinian sodu nie powoduje oscylacyjnych zmian $\Delta E_{d/a}$ (rys. 3.12b). Gdy w wodnej fazie donorowej występuje mieszanina oleinianu sodu i n-butanolu o określonym stężeniu (rys. 3.12c) obserwuje się oscylacje o mniejszej amplitudzie w porównaniu do układu nie zawierającego oleinianu sodu.

W nitrometanowym **oscylatorze V** (początkowe stężenie oleinianu sodu powyżej cmc) bardzo małe oscylacje obserwuje się, gdy w fazie donorowej znajduje się jedynie n-butanol w wodzie (rys. 3.32b). Oscylacje o większej amplitudzie obserwuje się w przypadku układu z oleiniem sodu w fazie donorowej (rys. 3.32d) Oscylacje o znacznie większej amplitudzie, pojawiające się częściej niż w poprzednich przypadkach, rejestruje się, gdy w wodnej fazie donorowej znajduje się mieszanina n-butanolu i oleinianu sodu (rys. 3.32e).

Wpływ składu fazy akceptorowej

Zbadano wpływ rodzaju substancji smakowej należącej do jednej z pięciu klas smaku na krzywe oscylacyjne $\Delta E_{d/a}$ w **oscylatorze V** (skład początkowy w tabeli 3.1). Substancjami tymi były NaCl jako substancja wywołująca wrażenie smaku słonego, sacharoza będąca substancją wywołującą wrażenie smaku słodkiego, kwas cytrynowy jako smak kwaśny, kofeina o smaku gorzkim oraz glutaminian sodu jako substancja z klasy umami. Zgodnie z literaturą [213] takie substancje jak: NaCl i sacharoza stanowią substancje wzorcowe, którym przypisano indeks smaku równy 1.

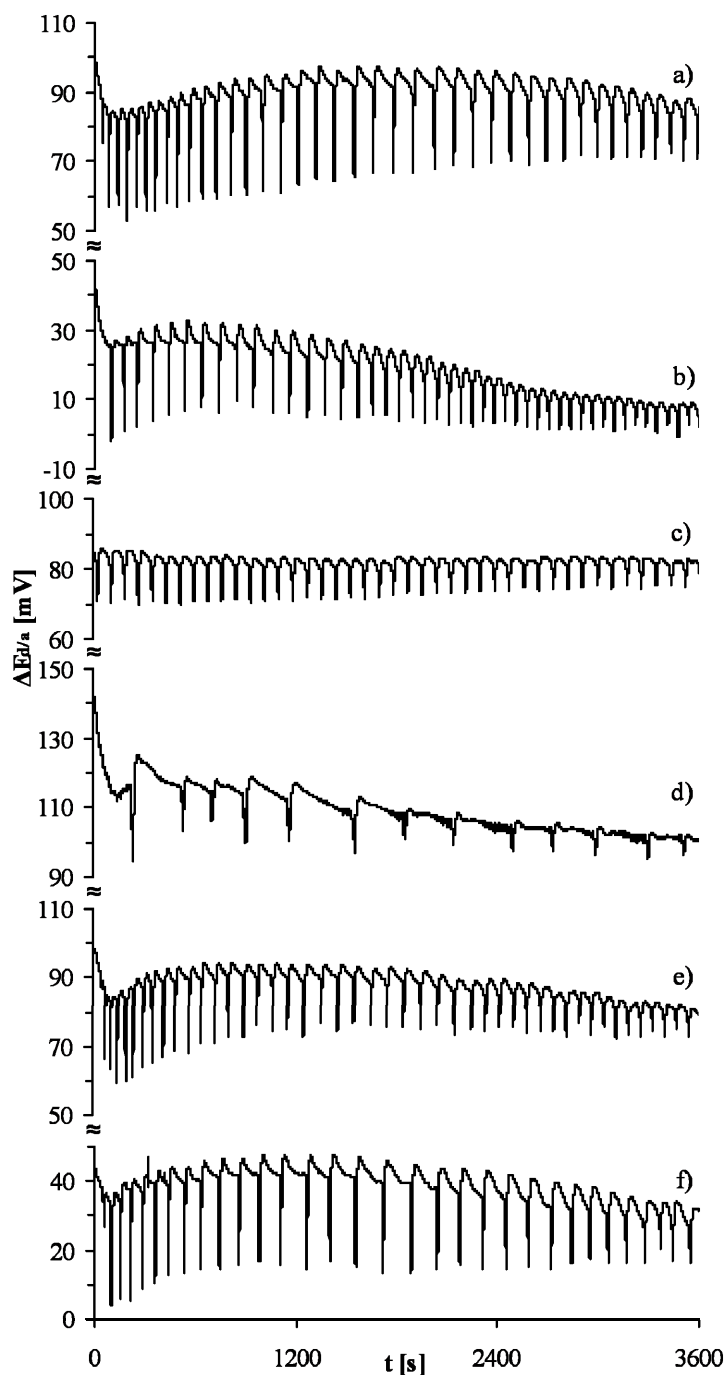
Uzyskane wyniki, przedstawione na rys. 3.33 wskazują, że obecność różnych substancji smakowych w fazie akceptorowej nie wpływa zasadniczo na kształt otrzymywanych pików oscylacyjnych, ale ma istotny wpływ na ich amplitudę. Oscylacje pojawiające się w układzie z kwasem cytrynowym charakteryzują się znacznie mniejszą częstotliwością (rys. 3.33d) w porównaniu do pozostałych. W przypadku, kiedy oscylator zawiera NaCl, kwas cytrynowy oraz kofeinę (odpowiednio rys. 3.33b, d, e) widać, że amplituda pików oscylacyjnych maleje z przebiegiem procesu.

Wartość początkową $\Delta E_{d/a}^0$ można uszeregować następująco:

glutaminian sodu	<	NaCl	<	sacharoza	<	kofeina	<	woda	<	k. cytrynowy
36 mV		40 mV		80 mV		91 mV		92 mV		112 mV

Jak widać z tego szeregu, wartość $\Delta E_{d/a}^0$ jest mniejsza w przypadku soli znajdującej się w fazie akceptorowej (glutaminian sodu, NaCl), zaś większa w przypadku

substancji niezjonizowanych lub słabo zjonizowanych (sacharoza, woda, kofeina). Odstępstwem jest położenie w szeregu kwasu cytrynowego, który jest mocniej zdysocjowany niż woda i sacharoza.

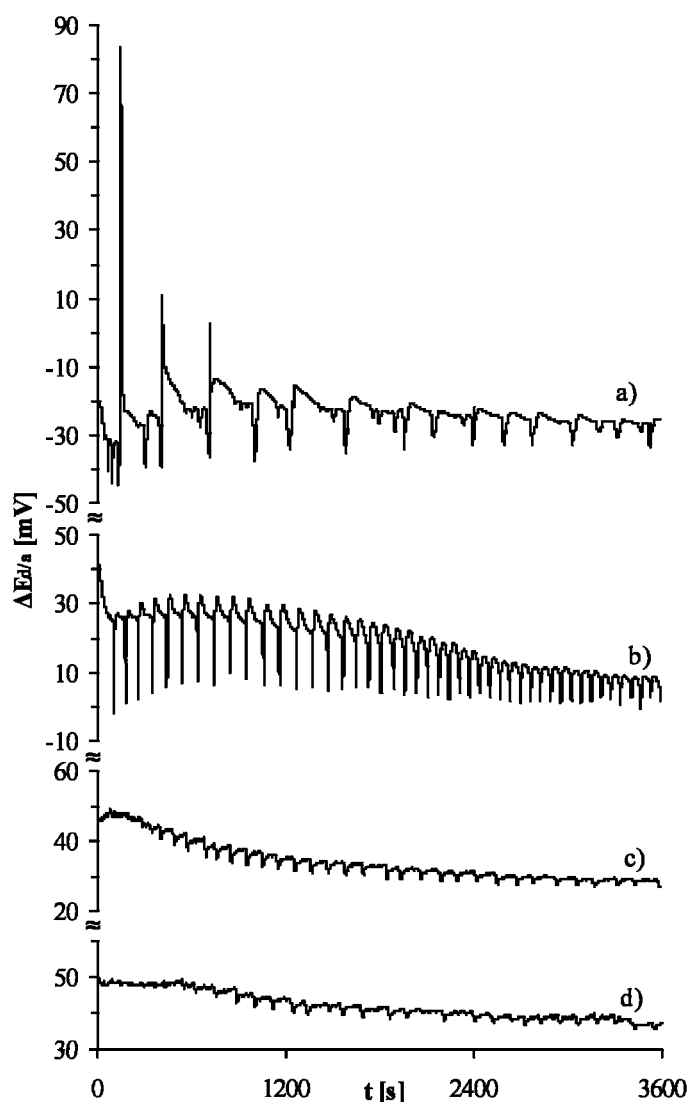


Rys. 3.33. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od składu fazy akceptorowej oscylatora V (skład początkowy faz w tabeli 3.1): a) woda (brak substancji smakowej), b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M), f) glutaminian sodu (0,1 M).

Oprócz substancji podstawowych z danej klasy smaku, zbadano wpływ 20 innych substancji będących przedstawicielami 5 klas smaku.

Smak słony

Wyznaczono krzywe oscylacyjne dla układów, w których poszczególne substancje słone (KBr, NaCl, KCl, oraz NH₄Cl) znajdowały się w fazie akceptorowej (rys. 3.34).



Rys. 3.34. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od składu fazy akceptorowej **oscylatora V** (skład początkowy faz w tabeli 3.1): a) KBr (0,1 M), b) NaCl (0,1 M), c) KCl (0,1 M), d) NH₄Cl (0,1 M).

W przypadku soli z kationem litowca można spróbować skorelować parametry krzywych oscylacyjnych z wartościami różnicy elektroujemności $E_a - E_k$ (gdzie: E_a oznacza elektroujemność anionu wg. Paulinga, zaś E_k elektroujemność kationu): $K^+ = 0,8$, $Na^+ = 0,9$, $Br^- = 2,8$, $Cl^- = 3,0$ [157]. Z tych wartości można obliczyć różnicę elektroujemności oraz procentowy udział charakteru wiązania jonowego:

$$\% \text{ udział charakteru wiązania jonowego} = 16 |E_a - E_k| + 3,5 |E_a - E_k|^2 \quad (3.19)$$

Obliczone wartości elektroujemności, procentowego udziału wiązania jonowego między kationem a anionem oraz indeks smaku (rozdział 1.8.2) i wartości największej amplitudy pików oscylacyjnych występującego na poszczególnej krzywej oscylacyjnej dla układu z odpowiednią substancją smakową w fazie akceptorowej (rys. 3.34) ujęto w tabeli 3.7.

Tabela 3.7. Wybrane parametry krzywych oscylacyjnych oraz wartości różnicy elektroujemności, procent charakteru wiązania jonowego oraz indeks smaku substancji słonych.

substancja smakowa	największa amplituda pików [mV]	$E_a - E_k$	% udziału charakteru wiązania jonowego	indeks smaku
KBr	110	2	46	0,4*
NaCl	25	2,1	49	1
KCl	5	2,2	52	0,6
NH ₄ Cl	3	-	-	2,5

* jest to wartość dla NaBr

Jak widać z tabeli 3.7, nie występuje korelacja między amplitudą pików a indeksem smaku. Widać natomiast korelację największej amplitudy pików oscylacyjnych z różnicą elektroujemności oraz procentowym udziałem charakteru wiązania jonowego. Im mniejsza amplituda, tym wiązanie pomiędzy kationem a anionem ma charakter bardziej jonowy. Jest to spójne z wnioskiem wyciągniętym wcześniej, iż wielkość amplitudy pików zależy od właściwości fazy akceptorowej. Im więcej jonów jest w tej fazie, tym amplituda pików jest mniejsza. Stanowi to kolejny dowód, że oscylacje generowane są na granicy faz a/m.

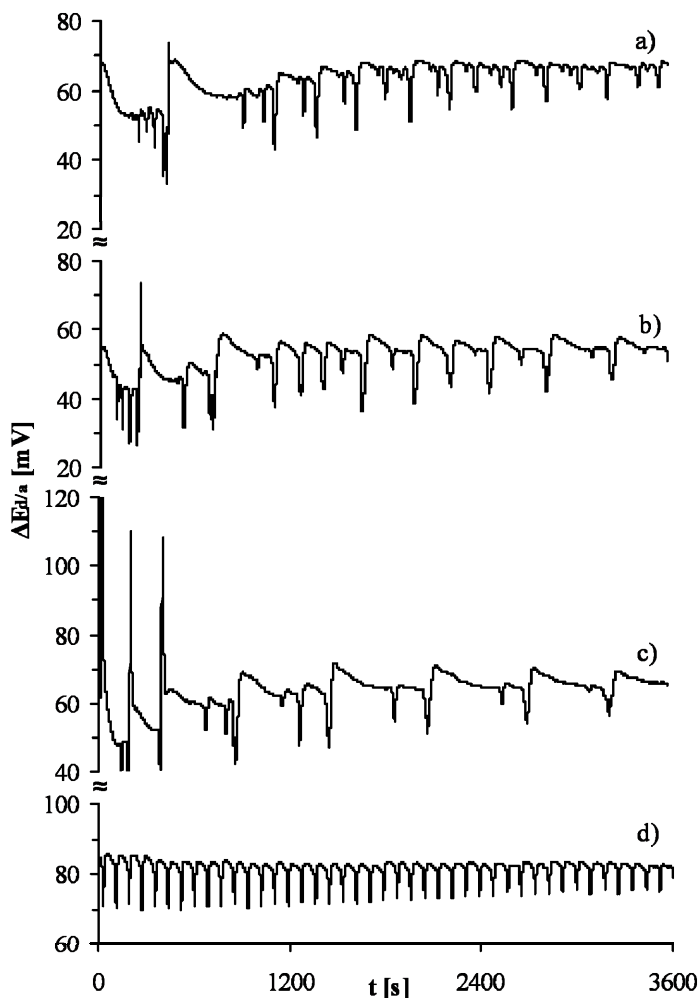
Inny wniosek wynikający z przeprowadzonej analizy można sformułować następująco: parametry krzywych oscylacyjnych zależą od budowy chemicznej cząsteczki odpowiedzialnej za wrażenia smakowe, a nie od intensywności smaku słonego wyrażonego indeksem smaku. Wydaje się więc, że takie układy nie będą mogły być zastosowane jako podstawa sensora smaku słonego.

Smak słodki

Badane w tej pracy substancje wywołujące wrażenie smaku słodkiego należą do dwóch grup: naturalne substancje słodzące oraz sztuczne słodziki. Krzywe oscylacyjne dla układów z substancjami należącymi do pierwszej grupy przedstawiono na rys. 3.35.

Krzywe oscylacyjne uszeregowano w zależności od budowy cząsteczki cukru znajdującego się w fazie akceptorowej: monocukry: glukoza (rys. 3.35a) i fruktoza

(rys. 3.35b) oraz dwucukry: laktoza (rys. 3.35c) i sacharoza (rys. 3.35d). Wszystkie te substancje są praktycznie niezdysonansowane.



Rys. 3.35. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od składu fazy akceptorowej **oscylatora V**, (skład początkowy faz w tabeli 3.1): a) glukoza (0,1 M), b) fruktoza (0,1 M), c) laktoza(0,1 M), d) sacharoza (0,1 M).

W przypadku, gdy w fazie akceptorowej znajduje się glukoza (rys. 3.35a) widoczny jest na krzywej oscylacyjnej okres indukcji trwający do ~ 300 s, po czym kształtują się niewielkie piki oscylacyjne o amplitudzie 1-4 mV. Następnie widoczny jest duży skok amplitudy i pojawia się okres bezoscylacyjny trwający ~ 500 s. Po tym czasie kształtują się piki oscylacyjne o amplitudzie wynoszącej od 14 mV do 20 mV. Wyraźnie widać, że piki o wyższej amplitudzie przedzielone są pikami oscylacyjnymi o mniejszej amplitudzie. Amplituda pików zmniejsza się w trakcie trwania procesu.

W przypadku układu z fruktozą (rys. 3.35b) obserwuje się więcej okresów bezoscylacyjnych trwających krócej, aniżeli w przypadku układów z glukożą.

W układzie z laktozą (rys. 3.35c), na początku krzywej oscylacyjnej pojawiają się piki o dużej amplitudzie (~ 70 mV). Częstotliwość występowania pozostałych pików, w porównaniu do poprzednich układów, jest znacznie mniejsza.

Najbardziej regularną krzywą oscylacyjną uzyskano dla układu z sacharozą (rys. 3.35d). Krzywa ta znacząco odbiega charakterem od trzech pozostałych krzywych. Krzywa oscylacyjna nie posiada okresu indukcji. Oscylacje pojawiają się z dużą częstotliwością i ich amplituda nieco zmniejsza się z czasem trwania procesu.

Trudno dopatrzeć się zależności przebiegu krzywych oscylacyjnych od budowy cukru (mono lub dwucukier). Zarówno monocukry jak i jeden z dwucukrów (laktoza) mają zbliżony charakter oscylacji. Odbiega od nich krzywa oscylacyjna otrzymana dla drugiego dwucukru (sacharoza, rys. 3.35d). A zatem nie można wyciągnąć wniosku, iż charakter krzywych oscylacyjnych dla monocukrów i dwucukrów jest inny. Jest to wniosek przeciwny do tego, który został wyrażony w pracy Yoshikawy dla układów z kationowym surfaktantem [28], sugerujący, że oscylatory z kationowym surfaktantem mogą być wykorzystane do rozpoznawania różnych rodzajów cukrów.

W niniejszej pracy próbowano znaleźć korelację między wartością początkową $\Delta E_{d/a}^0$ a budową cząsteczki substancji słodkiej. Wartości te można uszeregować następująco:

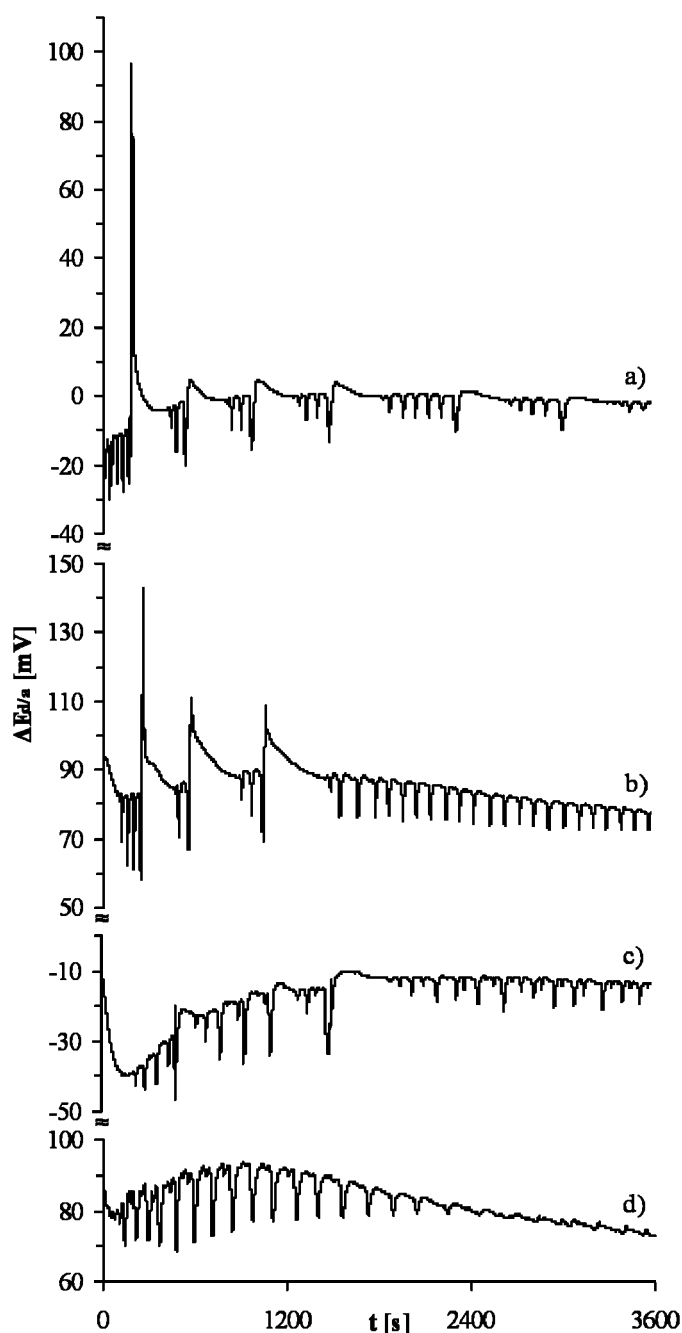
fruktoza	<	laktoza	<	glukoza	<	sacharoza
55 mV		70 mV		70 mV		80 mV

We wszystkich tych przypadkach otrzymano zbliżone wartości $\Delta E_{d/a}^0$. Jest to zgodne z równaniem Guya–Chapmana (równanie 3.5). Potencjał początkowy dla tych układów powinien być taki sam, gdyż są to substancje niejonowe. Jest to dowód na to, że największy udział w wartościach $\Delta E_{d/a}$ ma Ψ_G .

Dla substancji będących sztucznymi słodzikami otrzymano krzywe oscylacyjne przedstawione na rys. 3.36.

W przypadku układu z cyklamatem (rys. 3.36a) obserwuje się obszary regularnych pików o małej amplitudzie występujących przed większym, pojedynczym pikiem oscylacyjnym. Zaburzeniem jest pojawienie się jednego piku o bardzo dużej amplitudzie (~100 mV). Układ z aspartamem (rys. 3.36b) charakteryzuje się występowaniem regularnych pików oscylacyjnych po upływie 1200 s. I w tym przypadku obserwuje się trzy piki o znacznie większej amplitudzie. W przypadku układu z acesulfamem K (rys. 3.36c), w późniejszej fazie procesu, występują nieregularnie piki o małej amplitudzie przedzielone

mniejszymi pikami. Odmienny przebieg jest w przypadku sacharyny (rys. 3.36d). Pojawiające się na początku procesu piki o dość sporej amplitudzie zanikają po czasie 2400 s.



Rys. 3.36. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od składu fazy akceptorowej **oscylatora V**, (skład początkowy faz w tabeli 3.1): a) cyklammat (0,01 M), b) aspartam (0,01 M), c) acesulfam K (0,01 M), d) sacharyna (0,01 M).

Cyklamat (30 razy słodszy od sacharozy) jest solą, aspartam (200 razy słodszy) jest estrem metylowym L-asparagino – L-fenylalaniny, acesulfam K (200 razy słodszy) jest organiczną solą syntetyczną, natomiast sacharyna (500 razy słodsza) jest imidem kwasu *o*-sulfobenzoesowego. A zatem każdy słodzik należy do innej grupy związków chemicznych.

Krzywe przedstawione na rys. 3.36 uszeregowano według wzrastającej słodkości substancji obecnej w fazie akceptorowej w stosunku do sacharozy. Jak widać dla każdego z omawianych przypadków charakter krzywych oscylacyjnych jest inny. Różnią się one między sobą amplitudą pików oraz częstotliwością ich powstawania. Każda krzywa jest inna dla danej substancji słodkiej. Trudno tu dopatrzeć się jakiegokolwiek korelacji parametrów krzywej oscylacyjnej z intensywnością smaku słodkiego.

A zatem wydaje się, że charakter krzywych oscylacyjnych zależy od budowy cząsteczki substancji znajdującej się w fazie akceptorowej.

We wszystkich analizowanych przypadkach wartości $\Delta E_{d/a}^0$ są różne. Można je uszeregować następująco:

cyklammat	<	acesulfam K	<	sacharyna	<	aspartam
-21mV		-10mV		80mV		87mV

Jak widać z przedstawionego szeregu, najmniejsze, ujemne wartości $\Delta E_{d/a}^0$ mają krzywe otrzymane dla układów w których słodziki są solami, a zatem faza akceptorowa jest częściowo zdysocjowana. Jest to kolejny dowód na to, że równanie Guya – Chapmana (równanie 3.5) stosuje się do badanych układów.

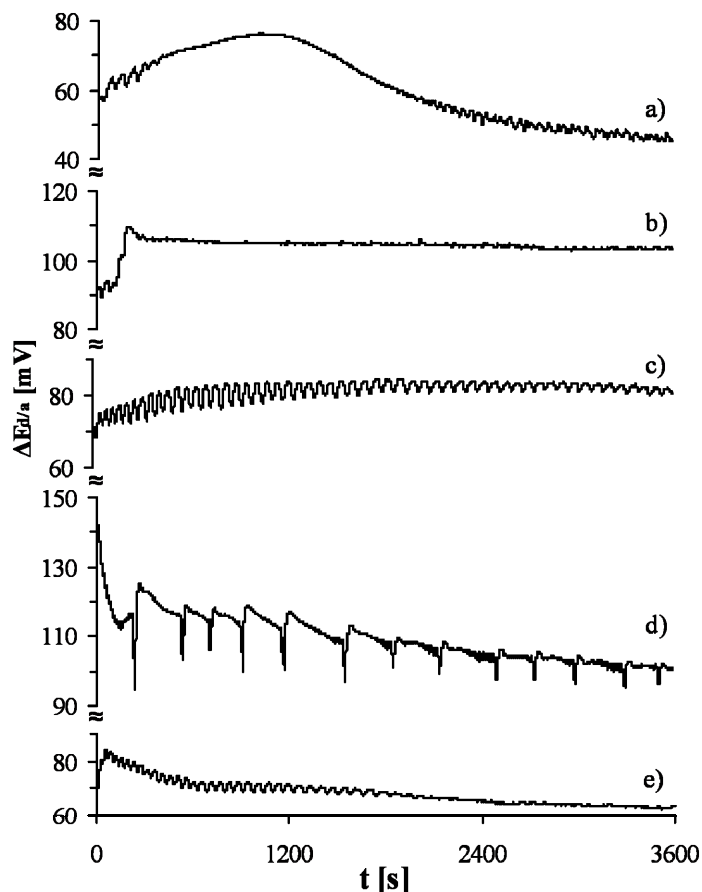
Podsumowując, otrzymane krzywe oscylacyjne dla układów z substancjami słodzącymi są różne, gdyż każda z tych substancji ma inną budowę cząsteczki (tabela 1.5). Nie można jednak znaleźć zależności parametrów krzywych od budowy cząsteczki (dwucukier i monocukier). Wyniki wskazują, że równanie Guya – Chapmana (równanie 3.5) stosuje się do oscylatorów z anionowym surfaktantem zawierających substancje słodkie w fazie akceptorowej.

Smak kwaśny

Dla **oscylatora V** (skład początkowy w tabeli 3.1), zbadano wpływ substancji kwaśnych na zmiany $\Delta E_{d/a}$.

Substancjami tymi były: kwas winowy, kwas mlekowy, kwas octowy, kwas szczawiowy.

Otrzymane krzywe oscylacyjne przedstawiono na rys. 3.37.



Rys. 3.37. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od składu fazy akceptorowej **oscyлятора V**, (skład początkowy faz w tabeli 3.1): a) kwas szczawiowy (0,1 M), b) kwas winowy (0,1 M), c) kwas mlekowy (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kwas octowy (0,1 M).

W przypadku układów zawierających substancje bardziej zdysocjowane: kwas szczawiowy ($pK_1 = 1,25$, $pK_2 = 4,3$) oraz kwas winowy ($pK_1 = 3,0$, $pK_2 = 4,4$), wartości $\Delta E_{d/a}$ praktycznie nie zmieniają się oscylacyjnie (rys. 3.37a i rys. 3.37b). Jeśli substancja w fazie akceptorowej jest nieco mniej zdysocjowana: kwas mlekowy ($pK_1 = 3,08$) obserwuje się od początku procesu piki oscylacyjne o małej amplitudzie (od 2 mV do 6 mV - rys. 3.37c). Również małe piki oscylacyjne obserwuje się w przypadku układu zawierającego kwas octowy ($pK_1 = 4,77$ - rys. 3.37e). Jeśli natomiast w fazie akceptorowej znajduje się kwas cytrynowy dysocjujący trójstopniowo ($pK_1 = 3,13$, $pK_2 = 4,76$, $pK_3 = 6,4$) amplituda oscylacji jest znacznie większa (rys. 3.37d). Stąd wydaje się, że amplituda oscylacji zależy od stopnia zdysocjowania substancji występujących w fazie akceptorowej. Wyjątkiem jest krzywa otrzymana dla układu z kwasem octowym (rys. 3.37e), gdyż jest to kwas słabo zdysocjowany ($pK_1 = 4,77$) i amplituda pików powinna być większa niż dla układu z kwasem cytrynowym.

Można spróbować znaleźć korelację z indeksem smaku (tabela 3.8).

Tabela 3.8. Amplitudy pików oraz indeksy smaku dla układów z kwasem w fazie akceptorowej.

Nazwa substancji	kwas szczawiowy	kwas mlekowy	kwas winowy	kwas octowy	kwas cytrynowy
Indeks smaku	-	0,85	0,7	0,55	0,45
amplituda pierwszego piku [mV]	0	4	0	2	30
pK_{a1}	1,25	3,08	3,0	4,77	3,13
$\Delta E_{d/a}^0$ [mV]	58	70	91	70	140

Otrzymane wyniki wskazują, że nie obserwuje się korelacji pomiędzy amplitudą pierwszego pików a indeksem smaku, a także między $\Delta E_{d/a}^0$ a stałą dysocjacji pierwszego stopnia. Wyniki wskazują, że na wartość $\Delta E_{d/a}$ wpływa nie tylko stopień zdysocjowania fazy akceptorowej, ale również rodzaj jonów znajdujących się w tej fazie. Należy zauważyć również, że w przypadku kwasów znajdujących się w fazie akceptorowej amplitudy pierwszego pików dla poszczególnych układów są ogólnie bardzo małe z wyjątkiem układu z kwasem cytrynowym.

Smak gorzki

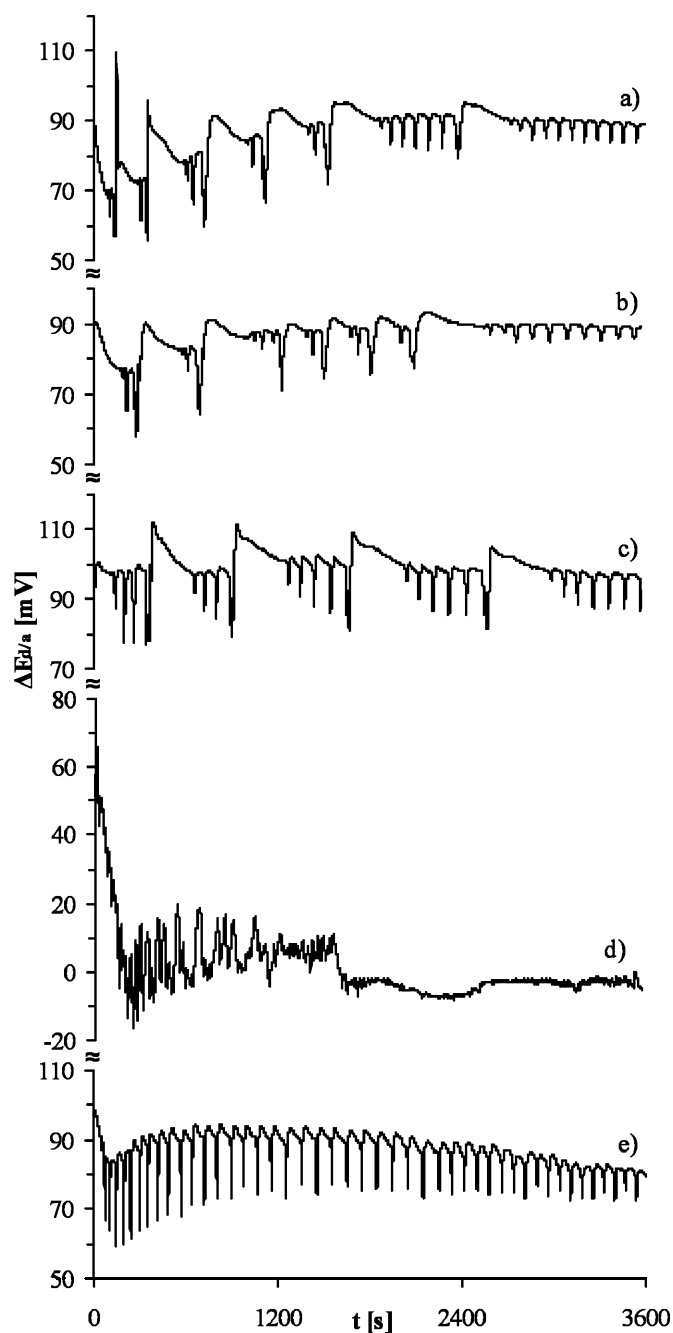
Zbadano wpływ substancji gorzkich na zmiany $\Delta E_{d/a}$. Stężenia substancji gorzkich np. kofeiny, naringinu, piperyny i chlorowodoru chininy były dobrane w zależności od rozpuszczalności tych związków w wodzie i stąd nie są we wszystkich układach jednakowe.

Z przedstawionych wyników widać, że pierwsze trzy krzywe (rys. 3.38a, b, c) mają podobny charakter oscylacji, mimo różnej budowy cząsteczki substancji znajdującej się w fazie akceptorowej. Piki o większej amplitudzie są przedzielone pikami o mniejszej amplitudzie. W ostatniej fazie procesu występują regularnie piki oscylacyjne.

Krzywa otrzymana dla układu z chlorowodorkiem chininy (rys. 3.38d) znacząco odbiega od pozostałych krzywych. Nie można dopatrzeć się tutaj żadnej regularności w występowaniu pików oscylacyjnych.

Największą regularnością charakteryzuje się krzywa otrzymana dla układu z kofeiną w fazie akceptorowej (rys. 3.38e).

W przypadku krzywych oscylacyjnych otrzymanych dla układów z substancjami gorzkimi nie jest możliwe poszukiwanie korelacji z indeksem smaku, gdyż indeks smaku znany jest jedynie dla kofeiny.



Rys. 3.38. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w zależności od składu fazy akceptorowej **oscylatora V** (skład początkowy fazy w tabeli 3.1): a) naringin (0,1 mM), b) $MgSO_4$ (0,1 M), c) piperyna (0,5 mM), d) chlorowodorek chininy (0,05 M), e) kofeina (0,05 M).

Wartości $\Delta E_{d/a}^0$ można uszeregować następująco:

chlorowodorek chininy	<	naringin	<	$MgSO_4$	<	kofeina	<	piperyna
65 mV		85 mV		90 mV		98 mV		100 mV

Chlorowodorek chininy i $MgSO_4$ to sole, natomiast naringin jest substancją organiczną należącą do grupy flawonoidów, kofeina i piperyna są to alkaloidy. Wartości $\Delta E_{d/a}^0$ są

najmniejsze dla układu z chlorowodorkiem chininy, który jest zdysocjowany. Z budowy piperyny wynika, że wartość pK_a powinna być znacznie większa (nie znaleziono tej wartości w literaturze) niż w przypadku kofeiny ($pK_a=0,8$). Tak więc miejsce układu z piperyną w fazie akceptorowej jest zgodne z równaniem Guya- Chapmana (równanie 3.5).

Podsumowując, po przeanalizowaniu otrzymanych krzywych oscylacyjnych dla różnych substancji słonych, słodkich, kwaśnych i gorzkich należy stwierdzić, że charakter oscylacji zależy od budowy cząsteczki danej substancji, a nie od jej właściwości smakowych. Większość uzyskanych wyników wskazuje, że wartości $\Delta E_{d/a}$ maleją ze stężeniem elektrolitu w fazie akceptorowej zgodnie z równaniem Guya – Chapmana (równanie 3.5). Świadczy to, że największy udział w $\Delta E_{d/a}$ ma potencjał Guya. Można również stwierdzić, że amplituda pików zależy od stopnia zdysocjowania fazy akceptorowej.

Otrzymane wyniki wskazują że takie układy nie nadają się jako podstawa sensora smaku, co był sugerowane w literaturze [29].

Badanie wpływu stężenia substancji smakowych w fazie akceptorowej

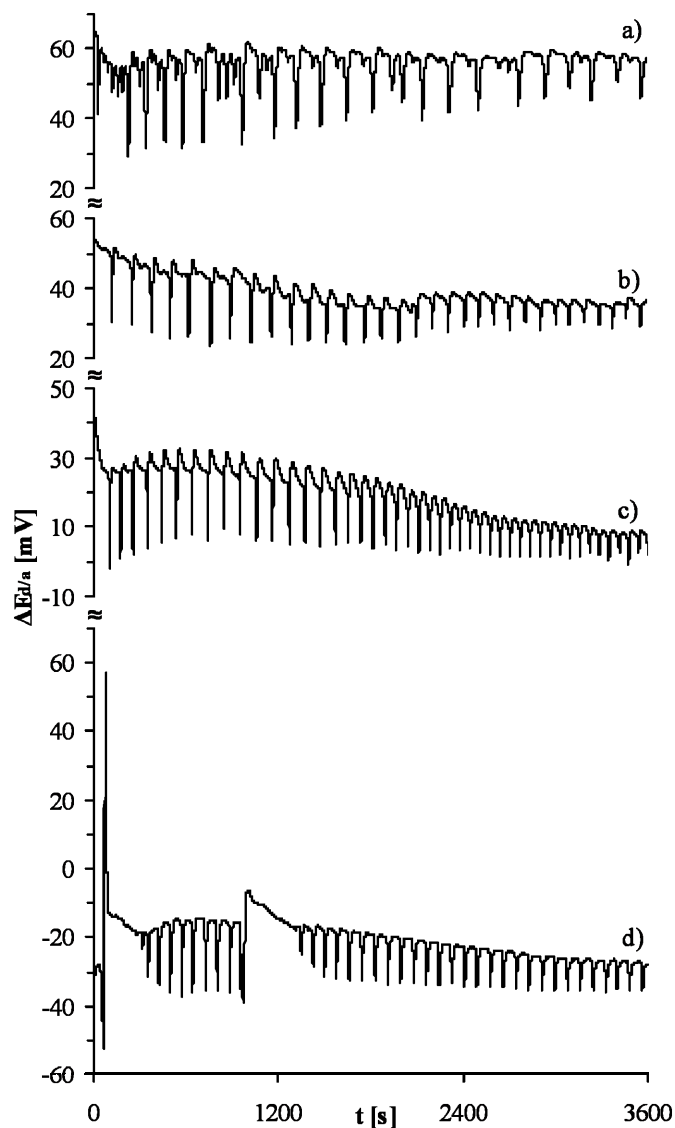
Zbadano wpływ stężenia substancji należących do czterech klas smaku (słony, słodki, kwaśny i gorzki), znajdujących duże zastosowanie w żywności. Zmieniano stężenie substancji słonej (NaCl), słodkiej (sacharoza), kwaśnej (kwas cytrynowy) i gorzkiej (kofeina).

Wpływ stężenia NaCl w fazie akceptorowej na krzywe oscylacyjne przedstawiono na rys. 3.39.

We wszystkich przypadkach amplituda oscylacji maleje z czasem trwania procesu. Przy wyższych stężeniach soli (0,1 M oraz 1 M) częstotliwość pojawiających się pików jest większa. W przypadku, gdy stężenie NaCl jest bardzo duże (1 M) na krzywej oscylacyjnej pojawia się okres (800 – 1300 s), w którym zanikają oscylacje $\Delta E_{d/a}$. W tabeli 3.9 przedstawiono wybrane parametry krzywych oscylacyjnych uzyskanych dla różnych stężeń NaCl w fazie akceptorowej.

Tabela 3.9. Wpływ stężenia NaCl w fazie akceptorowej na wybrane parametry krzywych oscylacyjnych przedstawionych na rys. 3.39.

stężenie NaCl [M]	amplituda pików po czasie indukcji [mV]	amplituda pików po czasie 600 s [mV]	$\Delta E_{d/a}^0$ [mV]
0,001	30,0	29,5	65
0,01	31,5	23,0	55
0,1	27,0	23,0	40
1,0	6,0	20,0	-30



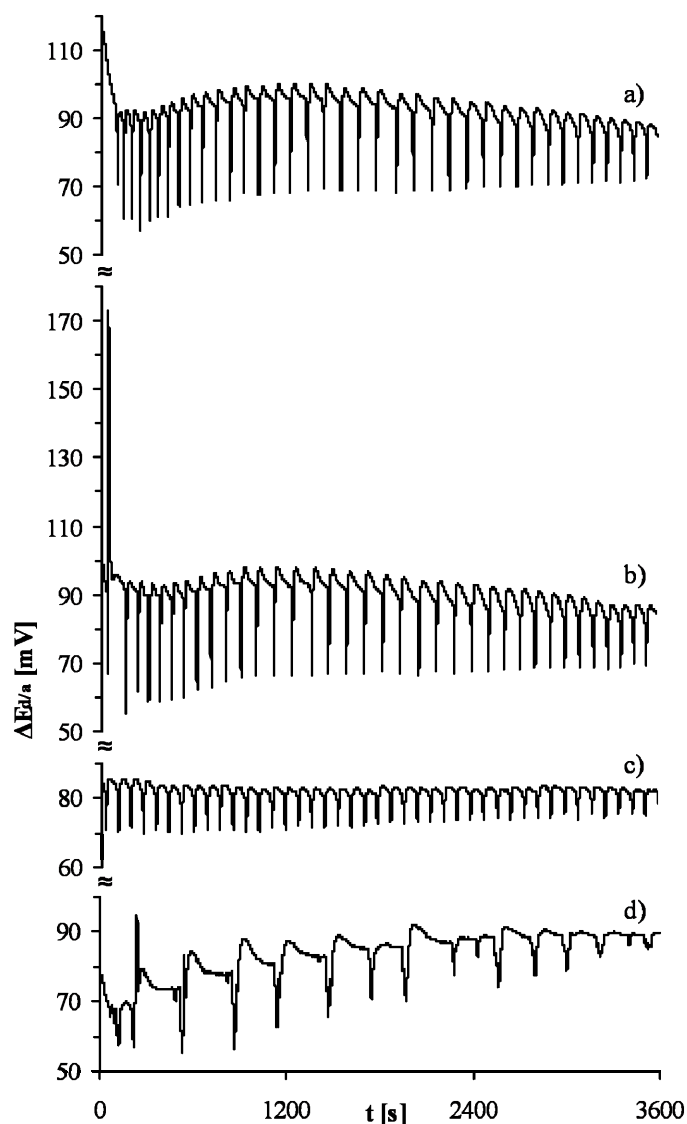
Rys. 3.39. Wpływ stężenia NaCl w fazie akceptorowej na krzywe oscylacyjne dla **oscylatora V** (skład początkowy w tabeli 3.1): a) 0,001 M, b) 0,01 M, c) 0,1 M, d) 1 M.

Z przedstawionych w tabeli 3.9 danych wynika, że amplituda pików maleje ze wzrostem stężenia NaCl w fazie akceptorowej. Również taką samą tendencję wykazuje potencjał początkowy ($\Delta E_{d/a}^0$). Ten ostatni wniosek jest zgodny z przewidywaniami wynikającymi z równania Guya – Chapmana (równanie 3.5).

Zaobserwowane obniżenie amplitudy pików ze wzrostem stężenia soli związane jest z tym, że jony obecne w fazie akceptorowej utrudniają desorpcję oleinianu sodu i n-butanolu z granicy faz a/m do fazy akceptorowej.

Widoczna tendencja zmniejszania się amplitudy pików z czasem procesu spowodowana jest tym, że proces jest quasi-stacjonarny.

Wpływ stężenia sacharozy na krzywe oscylacyjne $\Delta E_{d/a}$ przedstawiono na rys. 3.40.



Rys. 3.40. Wpływ stężenia sacharozy na krzywe oscylacyjne dla **oscylatora V** (skład początkowy w tabeli 3.1): a) 0,001 M, b) 0,01 M, c) 0,1 M, d) 1 M [59].

Jak widać charakter oscylacji w układach, w których sacharoza znajduje się fazy akceptorowej w zakresie stężeń 0,001 M – 0,1 M jest bardzo zbliżony. Krzywe charakteryzują się dość regularnie pojawiającymi się pikami o podobnej częstotliwości. Charakter krzywej w przypadku dużego stężenia sacharozy w układzie (rys. 3.40d) jest inny. Piki pojawiają się nieregularnie ze znacznie mniejszą częstotliwością.

Jak widać z tabeli 3.10 $\Delta E_{d/a}$ po okresie indukcji pierwszego piku oraz $\Delta E_{d/a}^0$ na początku procesu oscylacyjnego zmniejsza się ze wzrostem stężenia sacharozy w fazy akceptorowej. Przyczyna tej korelacji nie jest jasna, gdyż wzrost stężenia sacharozy obniża

potencjał Guya (równanie 3.5). Zrozumiałe by to było, gdyby sacharoza była elektrolitem. Te zaobserwowane korelacje wymagają dalszych badań.

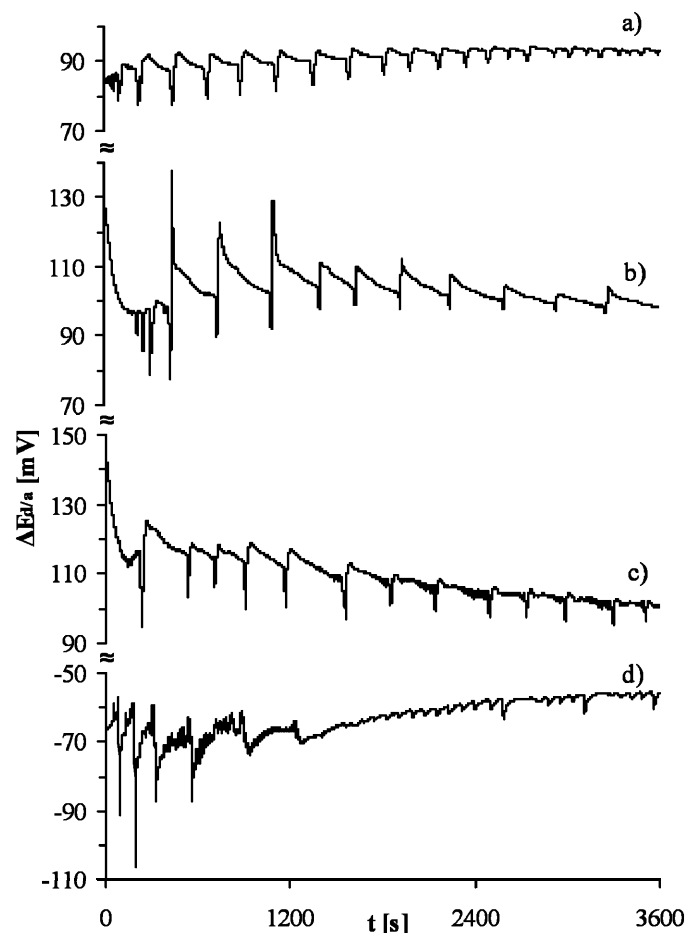
Tabela 3.10. Wpływ stężenia sacharozy na wartości $\Delta E_{d/a}^0$ oraz $\Delta E_{d/a}$ po zakończeniu okresu indukcji oscylacji.

stężenie sacharozy [M]	$\Delta E_{d/a}^0$ [mV]	$\Delta E_{d/a}$ po okresie indukcji [mV]
0,001	112	92
0,01	100	93
0,1	85	85
1,0	75	67

Wpływ stężenia kwasu cytrynowego na krzywe oscylacyjne $\Delta E_{d/a}$ przedstawiono na rys. 3.41.

Piki o małej amplitudzie (10 – 20 mV) pojawiają się z niewielką częstotliwością, gdy stężenie kwasu cytrynowego jest najniższe (rys. 3.41a). Ze wzrostem stężenia kwasu cytrynowego pojawiają się nieregularnie piki o większej amplitudzie w zakresie 300-900 s (rys. 3.41b). W przypadku największego stężenia kwasu cytrynowego w fazie akceptorowej (rys. 3.41d) charakter oscylacji $\Delta E_{d/a}$ zmienia się zasadniczo. Amplituda oscylacji wielokrotnie maleje po czasie 1200 s i pojawiają się dwa typy pików oscylacyjnych o różnej amplitudzie. We wszystkich przypadkach amplituda oscylacji maleje z czasem trwania procesu.

Analizując przebiegi tych krzywych oscylacyjnych nie można dopatrzeć się korelacji pomiędzy $\Delta E_{d/a}^0$ a stężeniem kwasu cytrynowego w fazie akceptorowej. Jednakże widać, że w przypadku największego stężenia kwasu cytrynowego (1 M), wartość $\Delta E_{d/a}^0$ jest zdecydowanie najniższa w porównaniu do wartości $\Delta E_{d/a}^0$ poprzednich krzywych oscylacyjnych (rys. 3.41a, b, c). Im większe stężenie elektrolitu w fazie akceptorowej, tym potencjał Guya (równanie 3.5), a także wartości $\Delta E_{d/a}$ są mniejsze, co wcześniej było omówione.



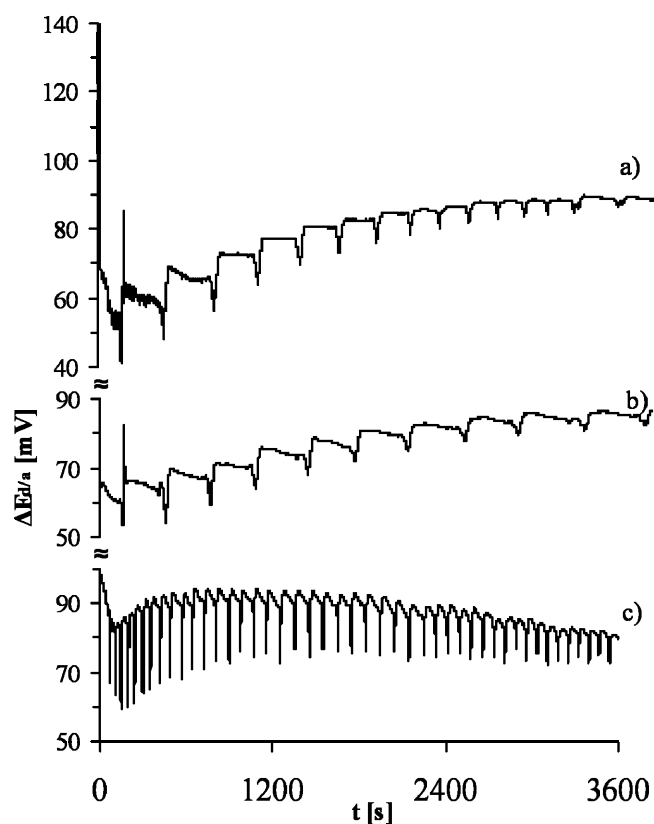
Rys. 3.41. Wpływ stężenia kwasu cytrynowego na krzywe oscylacyjne dla oscylatora V (skład początkowy w tabeli 3.1): a) 0,001 M, b) 0,01 M, c) 0,1 M, d) 1 M.

Wpływ stężenia kofeiny na krzywe oscylacyjne $\Delta E_{d/a}$ przedstawiono na rys. 3.42.

Krzywe oscylacyjne otrzymane dla niższych stężeń (rys. 3.42a, b) mają podobny charakter. W obu przypadkach okres indukcji oscylacji oraz typ pierwszego piku oscylacyjnego są do siebie zbliżone. Następnie pojawiają się piki oscylacyjne o zmniejszającej się amplitudzie z czasem procesu. W przypadku stężenia kofeiny wynoszącego 0,05 M (rys. 3.42c) w układzie, charakter oscylacji się zmienia. Pojawiają się regularne piki o większej amplitudzie i znacznie większej częstotliwości. Roztwór fazy akceptorowej zawierający kofeinę o stężeniu powyżej 0,05 M mętnieje.

Jak widać dla układów o niższych stężeniach kofeiny (poza krzywą przedstawioną na rys. 3.42c) wartości $\Delta E_{d/a}^0$ są znacznie niższe niż dla układu z kofeiną o stężeniu 0,05 M. Ta obserwacja jest zgodna z przewidywaniami wynikającymi z równania Guya – Chapmana (równanie 3.5), gdyż kofeina jest substancją częściowo zdysocjowaną ($pK_a = 0,8$). Widoczna

tendencja zmniejszania się amplitudy pików z czasem, wynika z faktu, że układ jest quasi-stacjonarny.



Rys. 3.42. Wpływ stężenia kofeiny na krzywe oscylacyjne dla oscylatora V (skład początkowy w tabeli 3.1): a) 0,001 M, b) 0,01 M, c) 0,05 M.

Wartości $\Delta E_{d/a}$ między fazami wodnymi na początku i na końcu procesu oscylacyjnego przedstawiono w tabeli 3.11.

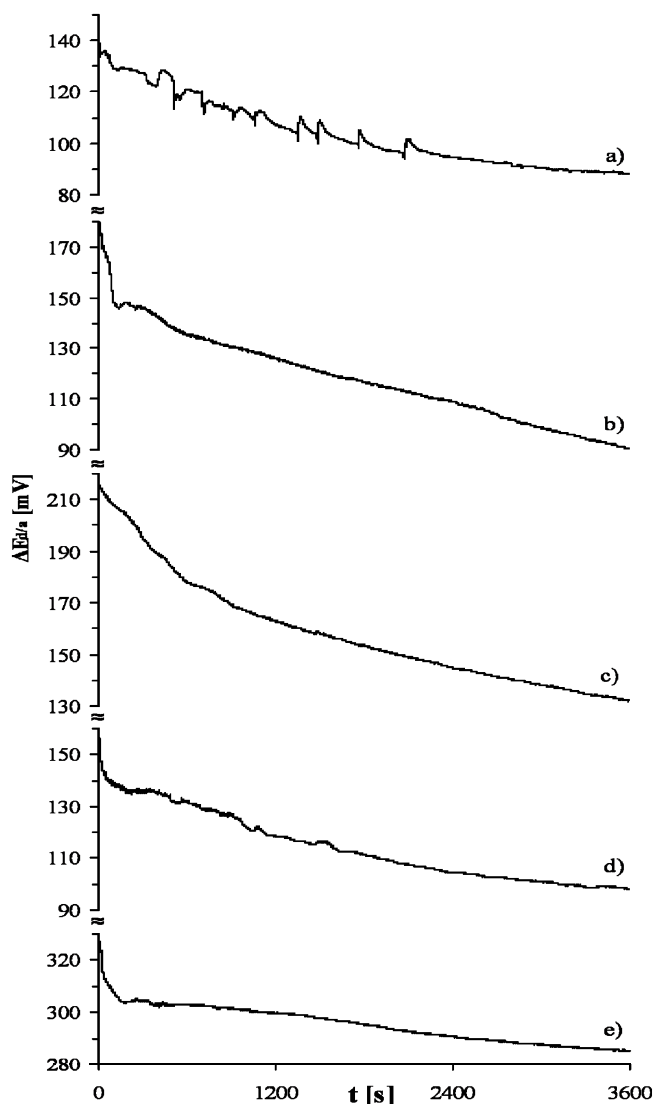
Tabela 3.11. Wpływ stężenia na wartości $\Delta E_{d/a}^0$ oraz $\Delta E_{d/a}$ po zakończeniu okresu indukcji oscylacji

stężenie kofeiny [M]	$\Delta E_{d/a}^0$ [mV]	$\Delta E_{d/a}$ na koniec procesu [mV]
0,001	70	90
0,01	65	80
0,05	100	85

3.7.2. Charakterystyki oscylacyjne nitrobenzenowego oscylatora

Zbadano również wpływ składu fazy akceptorowej na zmiany $\Delta E_{d/a}$ oscylatora zawierającego oleinian sodu o stężeniu powyżej cmc dla oscylatora nitrobenzenowego.

Początkowy skład faz **oscylatora VI** zawiera tabela 3.1. Substancjami tymi były: woda, NaCl, sacharoza, kwas cytrynowy, kofeina (rys. 3.43).



Rys. 3.43. Zmiany $\Delta E_{d/a}$ w czasie dla **oscylatora VI** (skład początkowy w tabeli 3.1): a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M).

Spodziewano się, że oscylatory z nitrobenzenową membraną ciekłą, generować będą oscylacje o większej amplitudzie i większej regularności pików oscylacyjnych aniżeli w przypadku oscylatorów z membraną nitrometanową. Uzyskane jednak wyniki wskazują, iż jedynie w przypadku układu z wodną fazą akceptorową bez substancji smakowych (rys. 3.43a) uzyskano niewielkie oscylacje o małej amplitudzie $\Delta E_{d/a}$, które wygasają po czasie ~ 2400 s. W pozostałych przypadkach nie zarejestrowano żadnych zmian $\Delta E_{d/a}$.

3.8. Mechanizm oscylacji w nitrometanowym oscylatorze V z oleinianem sodu powyżej cmc

Jak wynika z przeprowadzonych dotychczas badań:

- a) niewielkie oscylacje (2 mV - 4 mV) obserwuje się jeśli w fazie donorowej znajduje się jedynie n-butanol w wodzie (rys. 3.32b),
- b) oscylacje o znacznie większej amplitudzie, pojawiające się po długim okresie indukcji (~ 1600 s), obserwowane są w przypadku gdy w fazie donorowej znajduje się jedynie oleinian sodu w wodzie (rys. 3.32c),
- c) w przypadku, gdy faza donorowa zawiera oleinian sodu powyżej cmc (3 mM) oraz n-butanol (0,33 M) obserwuje się znaczące oscylacje o amplitudzie do 30 mV pojawiające się po bardzo krótkim okresie indukcji (rys. 3.32d).

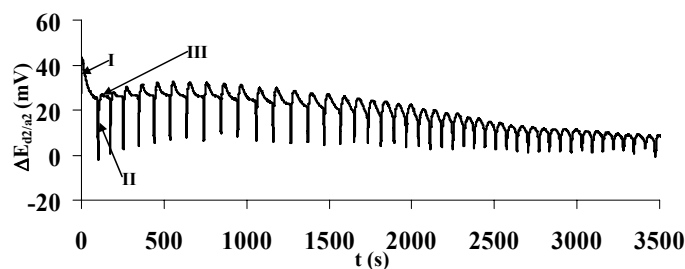
Wszystkie te wyniki jasno wskazują, iż zarówno oleinian sodu jak i n-butanol biorą udział w powstawaniu oscylacji $\Delta E_{d/a}$. Udowodniono również że:

- d) oscylacje $\Delta E_{d2/a2}$ generowane są na granicy faz a/m (rozdział 3.5),
- e) n-butanol i oleinian sodu z fazy donorowej dyfundują przez membranę ciekłą do fazy akceptorowej (badania $^1\text{H-NMR}$, aneks 2 rys. A2.4),
- f) 2,2'- bipirydyna i nitrometan, znajdujące się początkowo w membranie ciekłej, są transportowane do obu faz wodnych (badania spektrofotometryczne, rozdział 3.6).

Obecność 2,2'- bipirydyny, nitrometanu, n-butanolu i oleinianu sodu w fazie akceptorowej została potwierdzona za pomocą $^1\text{H-NMR}$ (aneks 2 rys. A2.4) oraz metodą spektrofotometryczną. Jedynie surfaktant i n-butanol są transferowane oscylacyjnie przez granicę faz a/m. Dlatego mechanizm oscylacji musi opierać się na procesach adsorpcji i desorpcji do fazy akceptorowej tych dwóch indywidualów.

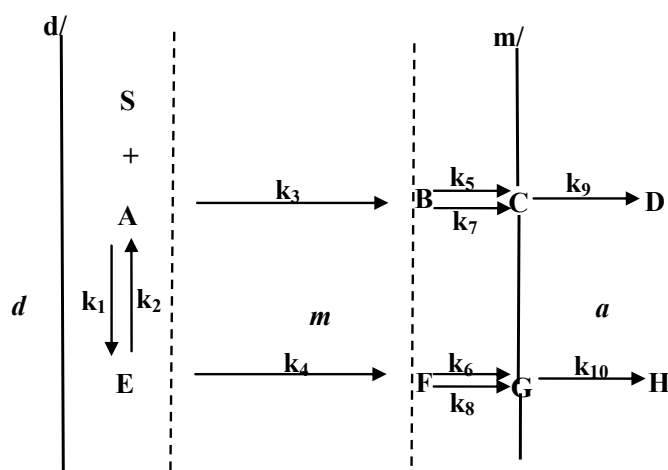
Na podstawie powyższych wyników i wyciągniętych wniosków zaproponowano mechanizm oscylacji $\Delta E_{d/a}$ oparty o prawa kinetyki chemicznej. Obejmuje on następujące etapy (rys. 3.44):

- I okres indukcji bez oscylacji $\Delta E_{d2/a2}$,
- II tworzenie się pierwszego piku oscylacyjnego (obniżenie $\Delta E_{d2/a2}$),
- III utworzenie pierwszego piku oscylacyjnego (wzrost $\Delta E_{d2/a2}$).



Rys. 3.44. Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ w oscylatorze nitrometanowym.

Zgodnie z podejściem opierającym się o prawa kinetyki chemicznej [60,63,65,280] w proponowanym mechanizmie, dana cząsteczka zmieniając środowisko, staje się innym indywiduum i na schemacie (rys. 3.45) jest ona oznaczona inną literą.



Rys. 3.45. Schemat mechanizmu oscylacji prezentowanych na rys. 3.44.

Etap I

Alkohol (A) i oleinian sodu (S) desorbują się z granicy faz d/m w pobliże tej granicy od strony membrany. Tworzą one w reakcji odwracalnej (stałe szybkości k_1 i k_2) solwatowaną cząsteczkę E. Ponieważ alkohol jest w dużym nadmiarze i oddziaływanie między n-butanolem a oleinianem sodu jest raczej silne zakłada się, że równowaga jest przesunięta w kierunku cząsteczki solwatowanej.



Następnie cząsteczka alkoholu (A) znajdująca się w pobliżu granicy faz d/m dyfunduje przez membranę ciekłą do granicy faz a/m (B) ze stałą szybkości k_3 .



Podobnie zachowuje się cząsteczka surfaktantu solwatowanego alkoholem.



W konsekwencji zakłada się, że tylko cząsteczki solwatowanego surfaktantu i wolnego alkoholu dyfundują przez membranę w pobliże granicy faz m/a (odpowiednio F, równanie 3.23 i B, równanie 3.22).

Etap II

Cząsteczki alkoholu (B) i solwatowanego surfaktantu (F) w pobliżu granicy faz m/a adsorbują się do tej granicy faz (odpowiednio C i G) w sposób nie katalityczny (równanie 3.24 i 3.25) i autokatalityczny (równanie 3.26 i 3.27). Autokataliza wynika głównie z faktu, że zaadsorbowane cząsteczki C i G mogą pomagać w adsorpcji innych cząsteczek. Z symulacji numerycznej wynika, że w katalizie biorą udział po dwie cząsteczki znajdujące się na granicy faz (odpowiednio C i G). Uwzględnienie większej niż dwa lub mniejszej niż dwa, liczby cząsteczek w równaniu, nie prowadziło do uzyskania oscylacyjnych krzywych symulacyjnych.

Opisane zdarzenia można przedstawić w postaci następujących równań:



gdzie: k_5 i k_6 to szybkości adsorpcji, k_7 i k_8 to szybkości adsorpcji katalizowanej.

Równania te tłumaczą spadek początkowej wartości $\Delta E_{d2/a2}$ oznaczający etap II.

Etap III

Nagła desorpcja cząsteczek alkoholu i solwatowanego surfaktantu z granicy faz m/a do fazy akceptorowej (odpowiednio D i H) powoduje ponowny wzrost potencjału $\Delta E_{d2/a2}$. Procesy te można opisać następująco:



gdzie: k_9 oznacza stałą szybkości dyfuzji alkoholu, natomiast k_{10} stałą szybkości dyfuzji solwatowanego surfaktantu.

W celu zweryfikowania zaproponowanego mechanizmu oscylacji w nitrometanowym oscylatorze z anionowym surfaktantem, przeprowadzono matematyczne modelowanie. Zastosowano zasady kinetyki chemicznej dla różnych indywiduów. Na podstawie dziesięciu powyższych reakcji chemicznych (równania 3.20 – 3.29) opisujących dyfuzję, adsorpcję,

autokatalizę oraz desorpcję zachodzących w trakcie procesu oscylacyjnego wyprowadzono siedem nieliniowych równań różniczkowych pierwszego rzędu:

$$\frac{dS}{dt} = -k_1SA + k_2E \quad (3.30)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_1SA + k_2E - k_3A \quad (3.31)$$

$$\frac{dE}{dt} = k_1SA - k_2E - k_4E \quad (3.32)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_3A - k_5B - k_7BC^2 \quad (3.33)$$

$$\frac{dF}{dt} = k_4E - k_6F - k_8FG^2 \quad (3.34)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_5B + k_7BC^2 - k_9C \quad (3.35)$$

$$\frac{dG}{dt} = k_6F + k_8FG^2 - k_{10}G \quad (3.36)$$

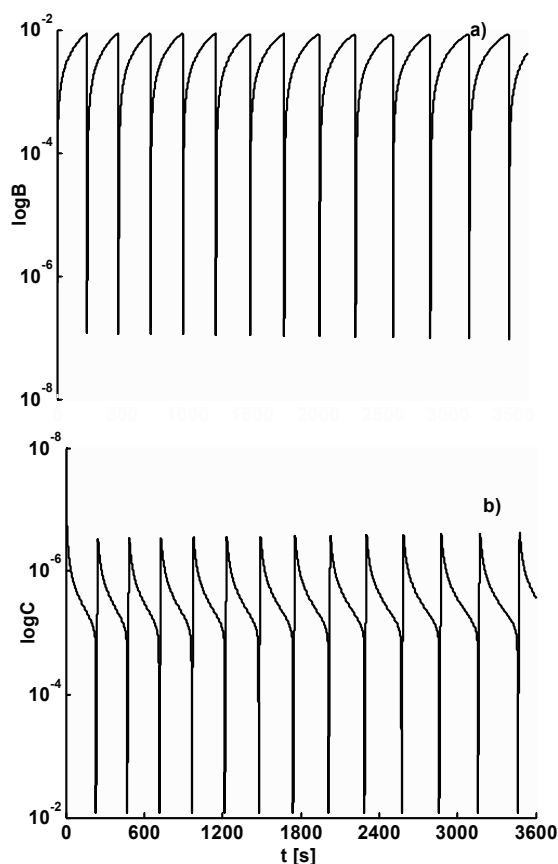
Równania te są sprzężone i nieliniowe, dlatego nie mogą być całkowane bezpośrednio. Wyrażają one zmiany stężeń poszczególnych indywiduów w czasie. Równania rozwiązano poprzez całkowanie numeryczne przy użyciu odpowiednio wybranych parametrów.

Wzięto pod uwagę fizykochemię każdego elementarnego etapu, stałe szybkości k_1 i k_2 muszą być relatywnie duże, gdyż solwatacja jest szybkim procesem. Założono, że równowaga jest przesunięta w kierunku solwatowanej cząsteczki, czyli $k_1 > k_2$. Stałe szybkości k_3 i k_4 reprezentują stałe szybkości dyfuzji. Dlatego ich wartości są rzędu 10^{-5} , co jest zgodne z danymi literaturowymi [283]. Stałe szybkości nie katalizowanej adsorpcji (k_5 i k_6) powinny być mniejsze niż stałe szybkości odpowiednich etapów katalizowanej adsorpcji (odpowiednio k_7 i k_8).

Trudny jest dobór wartości k_9 i k_{10} oznaczających stałe szybkości desorpcji. Matematyczne modelowanie wykazało, że zadowalające oscylacje otrzymywane są gdy $k_9 = 0,8 \text{ s}^{-1}$ i $k_{10} = 0,6 \text{ s}^{-1}$. Do etapów katalizowanej adsorpcji należy zastosować relatywnie wysokie wartości stałych szybkości k_7 i k_8 .

Następujące stałe szybkości użyte w równaniach 3.30 – 3.36 powodują otrzymanie najbardziej zadowalających krzywych oscylacyjnych: $k_1 = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2 = 0,1 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_5 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_7 = 5 \times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, $k_8 = 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, $k_9 = 0,8 \text{ s}^{-1}$, $k_{10} = 0,6 \text{ s}^{-1}$.

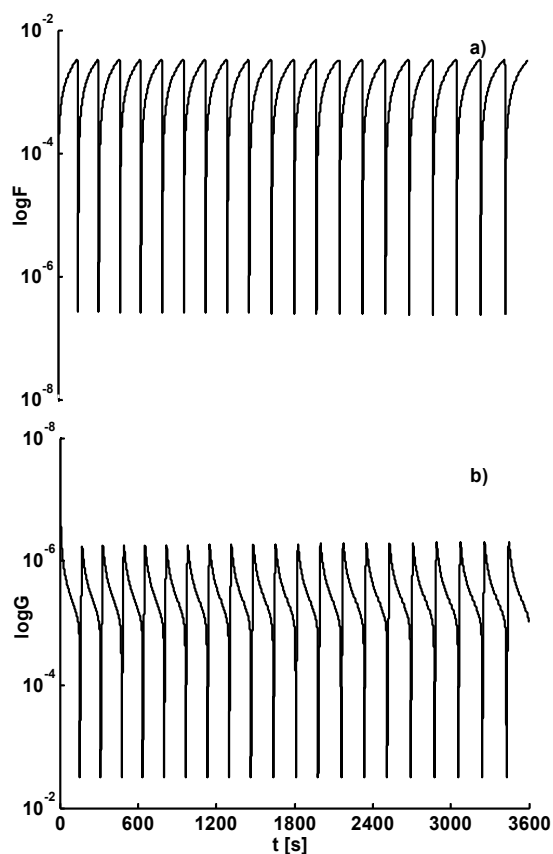
Wyniki logarytmicznej zależności stężenia od czasu oscylacji przedstawiono na rys. 3.46 i rys. 3.47. Użyto takiej skali, gdyż różnica potencjałów elektrycznych mierzona była potencjometrycznie.



Rys. 3.46. Obliczone krzywe oscylacyjne: a) n-butanol (B) w pobliżu granicy faz m/a, b) n-butanol (C) w pobliżu granicy faz m/a.

Jak widać zarówno stężenia n-butanolu oraz oleinianu sodu w pobliżu granicy faz m/a jak i na tej granicy faz, zmieniają się oscylacyjnie. Otrzymany poprzez modelowanie kształt pików oscylacyjnych n-butanolu (rys. 3.46b) oraz oleinianu sodu (rys. 3.47b) na granicy faz a/m jest podobny do pików oscylacyjnych otrzymanych eksperymentalnie (rys. 3.44). Wyniki otrzymane poprzez matematyczne modelowanie potwierdzają zaproponowany mechanizm oscylacji w nitrometanowym oscylatorze z oleinianem sodu.

Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ między fazami wodnymi są spowodowane nagłą adsorpcją i desorpcją anionowego surfaktantu solwatowanego alkoholem oraz samego alkoholu na granicy faz a/m. Cały proces jest kontrolowany powolną dyfuzją tych indywidualów przez membranę ciekłą. Otrzymane wyniki eksperymentalne potwierdzają poprawność zaproponowanego mechanizmu i modelowania matematycznego dla oscylatora z oleinianem sodu (rys. 3.44).



Rys. 3.47. Obliczone krzywe oscylacyjne dla: a) oleinianu sodu (F) w pobliżu granicy faz m/a, b) oleinianu sodu (G) w pobliżu granicy faz m/a

3.9. Analiza matematyczna krzywych oscylacyjnych oscylatora z surfaktantem powyżej cmc

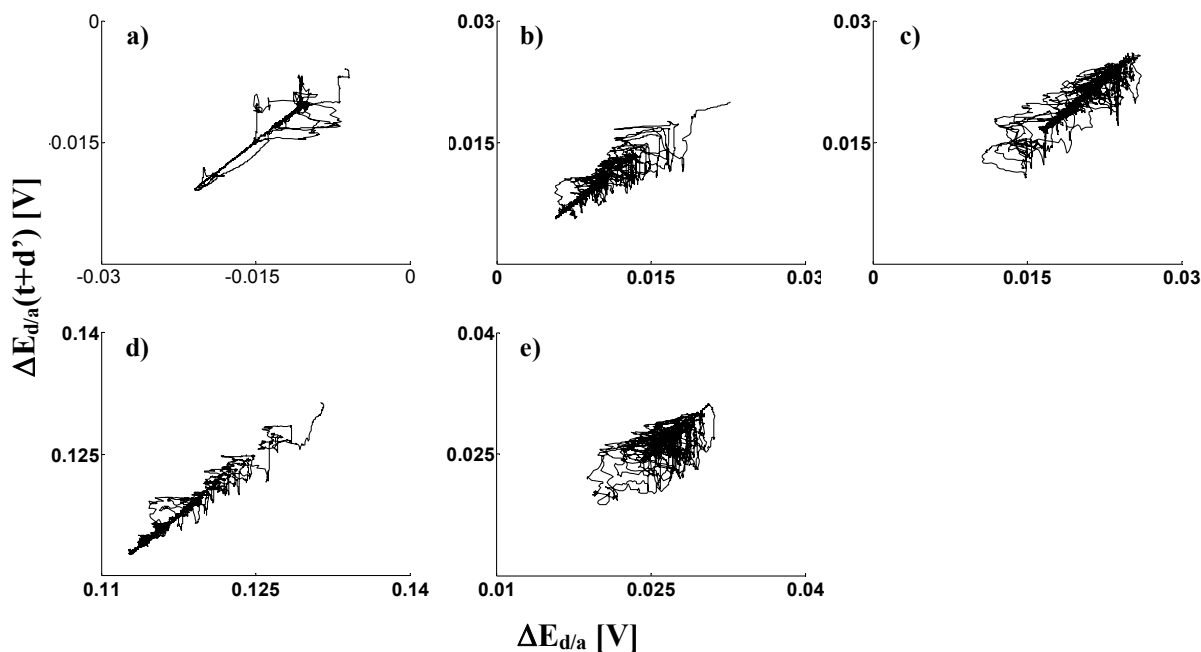
3.9.1. Portrety fazowe

Właściwości chaotyczne nitrobenzenowego i nitrometanowego oscylatora z oleinianem sodu badano poprzez wyznaczenie portretów fazowych na podstawie otrzymanych krzywych oscylacyjnych. Do konstruowania tych portretów fazowych stosowano metodę opóźnienia czasowego wykorzystując otrzymany eksperymentalnie szereg czasowy. Zastosowano metodę wizualną do wyboru odpowiedniego opóźnienia czasowego. Kryterium wyboru było uzyskanie portretu fazowego zajmującego największą powierzchnię w przestrzeni fazowej. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że najlepszym opóźnieniem czasowym jest krok $d^* = 30$ s.

Do wyznaczania portretów fazowych stosowano obliczeniowy program Matlab.

Portrety fazowe wyznaczone dla oscylatora II

Skład poszczególnych faz nitrobenzenowego oscylatora podaje tabela 3.1. Na podstawie krzywych oscylacyjnych (rys. 3.8) wyznaczono portrety fazowe dla układów z różnymi substancjami smakowymi oraz wodą w fazie akceptorowej (rys. 3.48).

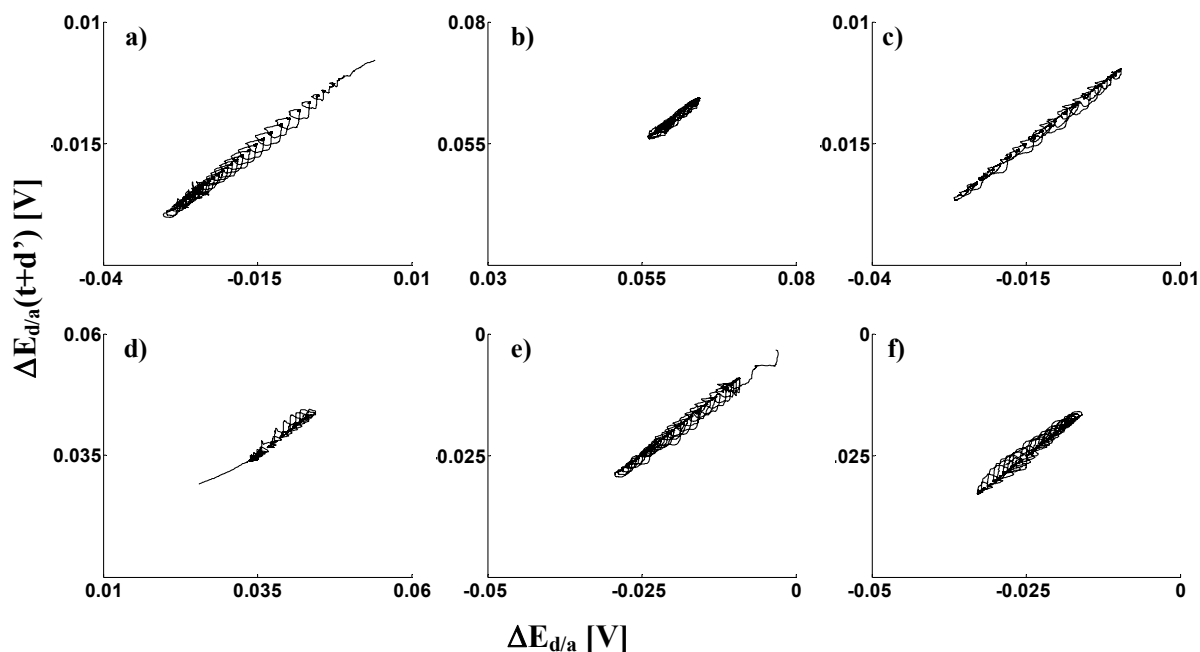


Rys. 3.48. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora II** o składzie fazy akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M).

Każdy z otrzymanych portretów fazowych posiada inny kształt. Wydaje się to zrozumiałe, gdyż badane substancje mają inną budowę chemiczną i należą do różnych klas smaku. Sugeruje to, że ich porównywanie jako tzw. „odcisk palca” (fingerprint) może być zastosowane do rozróżniania substancji smakowych. Konieczne jest jednak wyznaczenie znacznie większej liczby portretów fazowych otrzymanych w obrębie danego oscylatora o różnym składzie fazy akceptorowej w celu otrzymania bazy danych.

Portrety fazowe uzyskane dla oscylatora III

W przypadku nitrometanowego oscylatora, w którym w fazie donorowej początkowo znajdował się oleinian sodu o stężeniu poniżej cmc, otrzymano na podstawie krzywych oscylacyjnych (rys. 3.13), sześć portretów fazowych (rys. 3.49). Badane układy różniły się składem fazy akceptorowej. Jak widać otrzymane portrety fazowe mają kształt spiralny i zajmują niewielką powierzchnię. Wśród nich najmniejszą powierzchnię zajmuje portret fazowy otrzymany dla układu zawierającego NaCl w fazie akceptorowej. To dowodzi, że oscylacje charakteryzują się najmniejszą amplitudą pików.

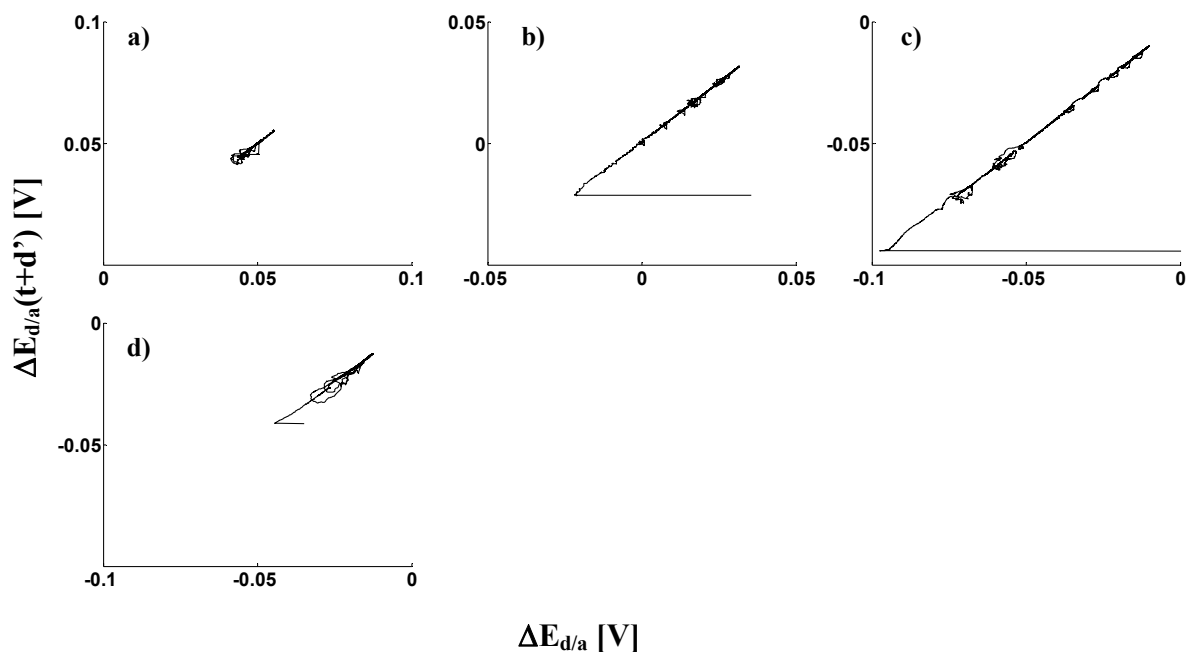


Rys. 3.49. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora III** o składzie fazy akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M), f) glutaminian sodu (0,1 M).

Największą powierzchnię zajmują portrety fazowe otrzymane dla układu, w którym w fazie akceptorowej znajduje się tylko woda bądź sacharoza (odpowiednio rys. 3.49a, rys. 3.49c). To wskazuje, że amplituda pików oscylacyjnych w przypadku układów zawierających substancje niejonowe w fazie akceptorowej jest znacznie większa w porównaniu do układu z substancjami jonowymi (np. NaCl). Potwierdza to wniosek, że amplituda pików oscylacyjnych jest mniejsza, gdy w fazie akceptorowej występuje więcej jonów.

Portrety fazowe uzyskane dla **oscylatora IV**

Krzywe oscylacyjne dla układów o różnym składzie fazy akceptorowej, z wzajemnie wysyconymi fazami (rys. 3.16) charakteryzują się niewielką liczbą pików oscylacyjnych (mała częstotliwość). Ich amplituda jest też mała, poza pikami oscylacyjnymi otrzymanymi dla układu z chlorowodorkiem chininy. Ta charakterystyka krzywych oscylacyjnych ma odbicie w kształcie i powierzchni zajmowanej przez portrety fazowe (rys. 3.50). Największą powierzchnię zajmuje portret fazowy otrzymany dla układu z chlorowodorkiem chininy w fazie akceptorowej (rys. 3.50d), gdyż amplituda pików oscylacyjnych jest znacznie większa w porównaniu do pozostałych układów.



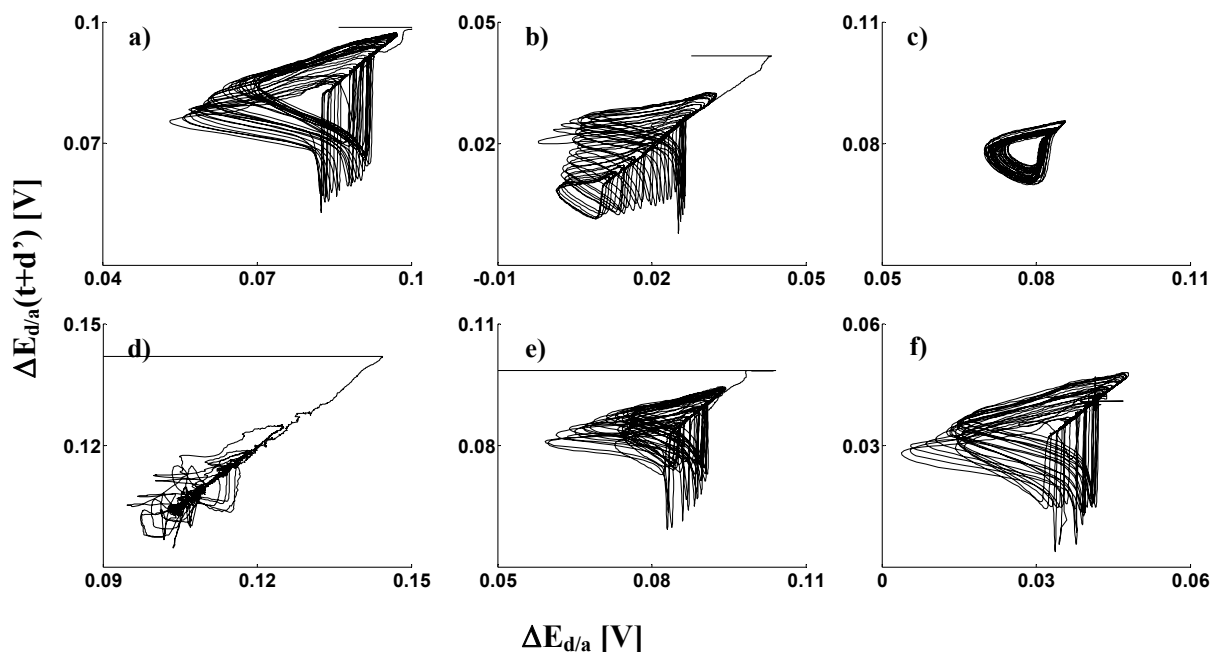
Rys. 3.50. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora IV** o składzie fazy akceptorowej: a) NaCl (0,1 M), b) sacharoza (0,1 M), c) kwas octowy (0,1 M), d) chlorowodorek chininy (0,05 M).

Portrety fazowe uzyskane dla **oscylatora V**

Na podstawie krzywych oscylacyjnych otrzymanych dla nitrometanowego oscylatora powyżej cmc (rys. 3.33), o różnym składzie fazy akceptorowej wyznaczono odpowiednie portrety fazowe (rys. 3.51). Zajmują one znacznie większą powierzchnię w porównaniu do poprzednio omówionych portretów fazowych, gdyż zostały otrzymane na podstawie krzywych oscylacyjnych charakteryzujących się większą częstotliwością i amplitudą pików oscylacyjnych.

Kształt portretu fazowego otrzymanego dla układu z kwasem cytrynowym (rys. 3.51d) odbiega od kształtu pozostałych portretów fazowych. Jest to zrozumiałe, gdyż charakter oscylacji $\Delta E_{d/a}$ w tym układzie odbiega od pozostałych krzywych (rys. 3.33d). Powierzchnia portretu fazowego dla układu, w którym nie występuje substancja smakowa w fazie akceptorowej (rys. 3.51a) jest największa, zaś dla układu z sacharozą najmniejsza (rys. 3.33c). Każdy z przedstawionych portretów fazowych jest charakterystyczny dla danego układu. Wydaje się to zrozumiałe, gdyż badane substancje mają inną budowę chemiczną i należą do różnych klas smaku.

Podobnie jak w przypadku **oscylatora II** omówionego poprzednio sugeruje to możliwość rozróżniania substancji smakowych jako tzw. „odcisk palca” (fingerprint).



Rys. 3.51. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M), f) glutaminian sodu (0,1 M).

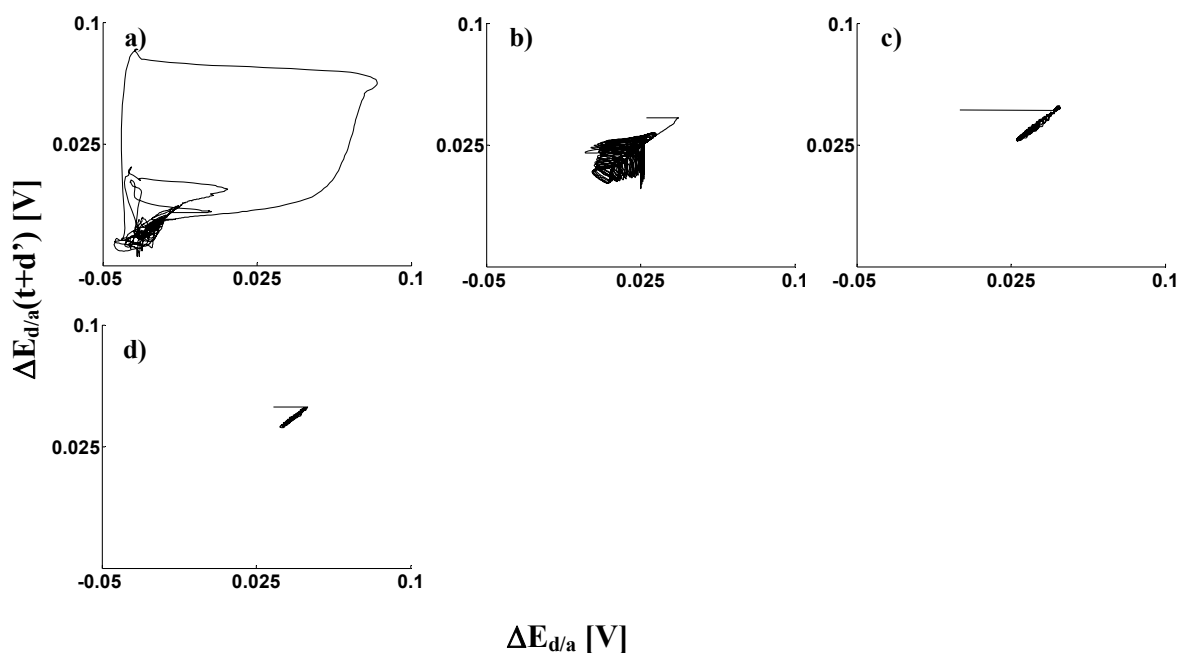
Podsumowując, dla układów w obrębie danego oscylatora (**oscylator II**, **oscylator III**, **oscylator IV** i **oscylator V**) otrzymuje się zbiór portretów fazowych o zbliżonym kształcie. Portrety fazowe dla układów zawierających podstawowe substancje należące do różnych klas smaku w obrębie danego oscylatora różnią się jednak nieco kształtem i zajmują różną powierzchnię. Im większa amplituda i częstotliwość pojawiania się pików, tym powierzchnia zajmowana przez portret fazowy jest większa.

Substancje odpowiedzialne za wrażenia wywołujące smak słony

W ramach badań nad nitrometanowym oscylatorem, zawierającym oleinian sodu powyżej cmc (**oscylator V**) zastosowano w fazie akceptorowej, inne niż NaCl (rys. 3.51b), substancje o smaku słonym: KCl, NH_4Cl i KBr. Uzyskane portrety fazowe przedstawiono na rys. 3.52. Są one w większej skali niż na rys. 3.51, gdyż pozostałe wykresy trzeba było dostosować do dużej powierzchni portretu fazowego otrzymanego dla układu z KBr w fazie akceptorowej (rys. 3.52a).

Najmniejszą powierzchnię zajmuje portret fazowy otrzymany dla układu z NH_4Cl . Jest to substancja charakteryzująca się największym indeksem smaku, 2,5 razy większym od NaCl. Kształt portretu fazowego otrzymanego dla KBr odbiega znacznie od wyznaczonych dotąd portretów fazowych. Jest to spowodowane występowaniem kilku pików na krzywej

oscylacyjnej o niezwykle dużej amplitudzie w porównaniu do pozostałych pików (rys. 3.34). Nie obserwuje się korelacji kształtu, bądź zajmowanej powierzchni przez portret fazowy, z indeksem smaku.



Rys. 3.52. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) KBr (0,1 M), b) NaCl (0,1 M), c) KCl (0,1 M), d) NH_4Cl (0,1 M).

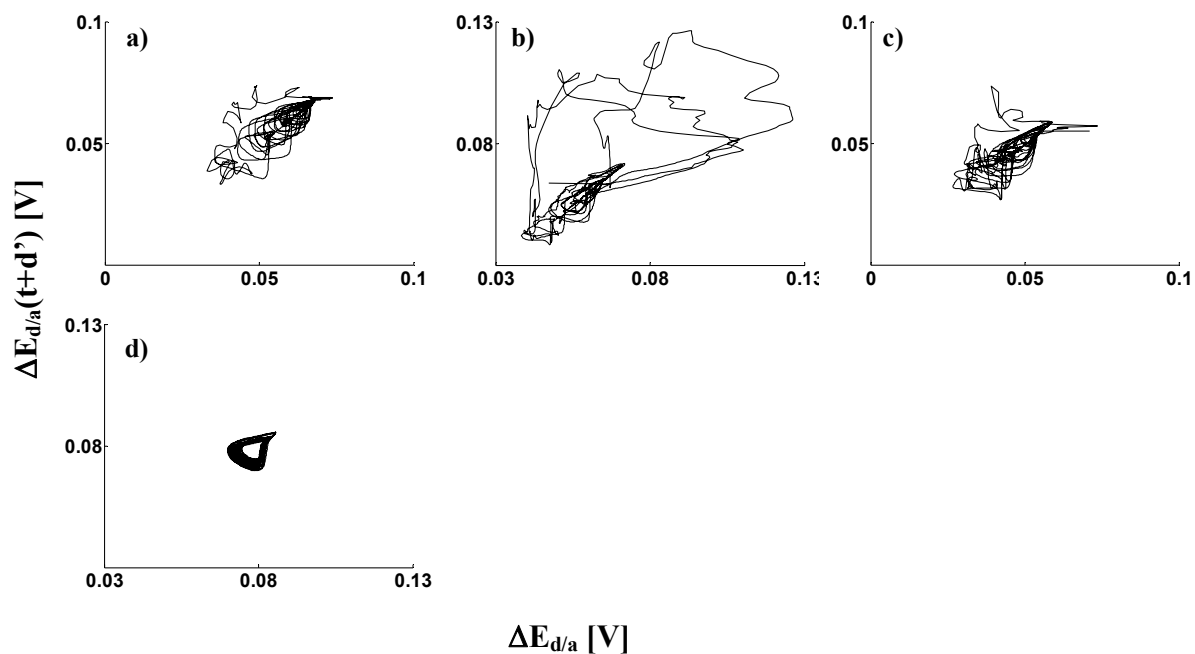
Substancje odpowiedzialne za wrażenia wywołujące smak słodki

Portrety fazowe otrzymane dla układów z następującymi substancjami słodkimi w fazie akceptorowej: glukoza, fruktoza, laktoza, sacharoza przedstawiono na rys. 3.53.

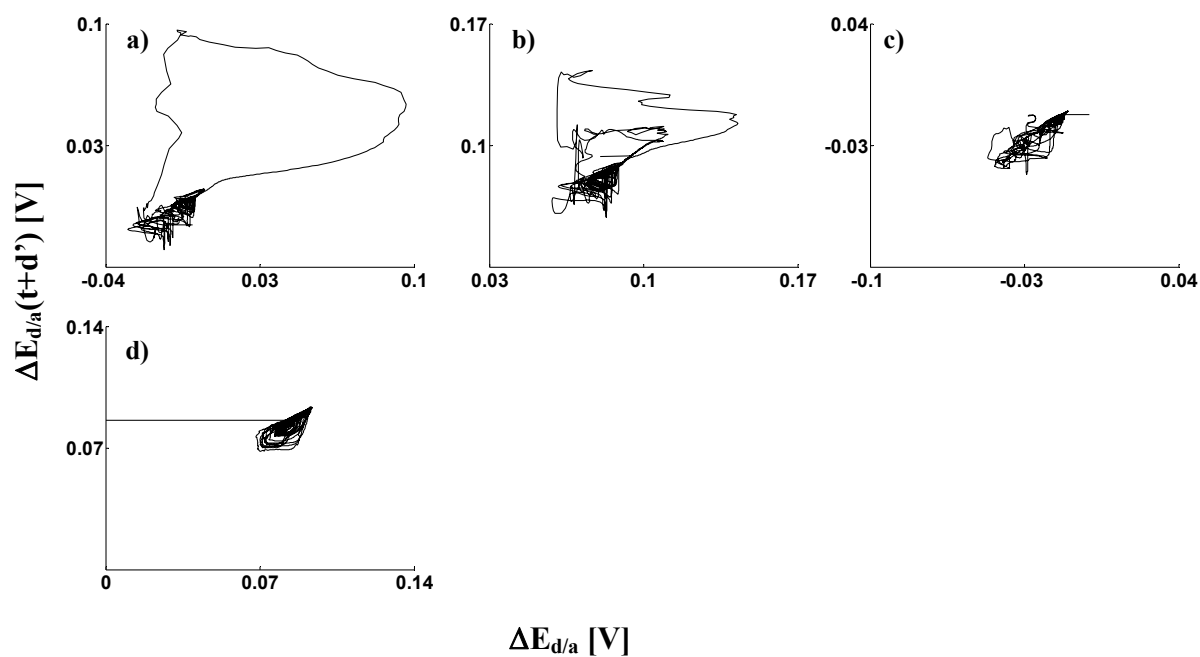
Największą powierzchnię zajmuje układ z fruktozą w fazie akceptorowej (rys. 3.53b) zaś najmniejszą układ z sacharozą (rys. 3.53d). Nie obserwuje się korelacji między kształtem bądź zajmowaną powierzchnią przez portret fazowy a indeksem smaku lub budową cukru (monosacharyd lub disacharyd).

Portrety fazowe wyznaczone dla układów ze sztucznymi słodzikami przedstawiono na rys. 3.54. Dla każdego przypadku kształt i powierzchnia zajmowana przez portret fazowy jest różna. Największą powierzchnię zajmuje portret fazowy otrzymany dla układu z cyklamatem (rys. 3.54a) a najmniejszą portret fazowy układu z sacharyną (rys. 3.54d).

Jak wcześniej wykazano słodziki należą do różnych grup związków chemicznych. Stąd wyznaczone portrety fazowe mają różne kształty. Świadczy to, że znaczący wpływ na kształt i powierzchnię portretu fazowego ma budowa cząsteczek znajdujących się w fazie akceptorowej.



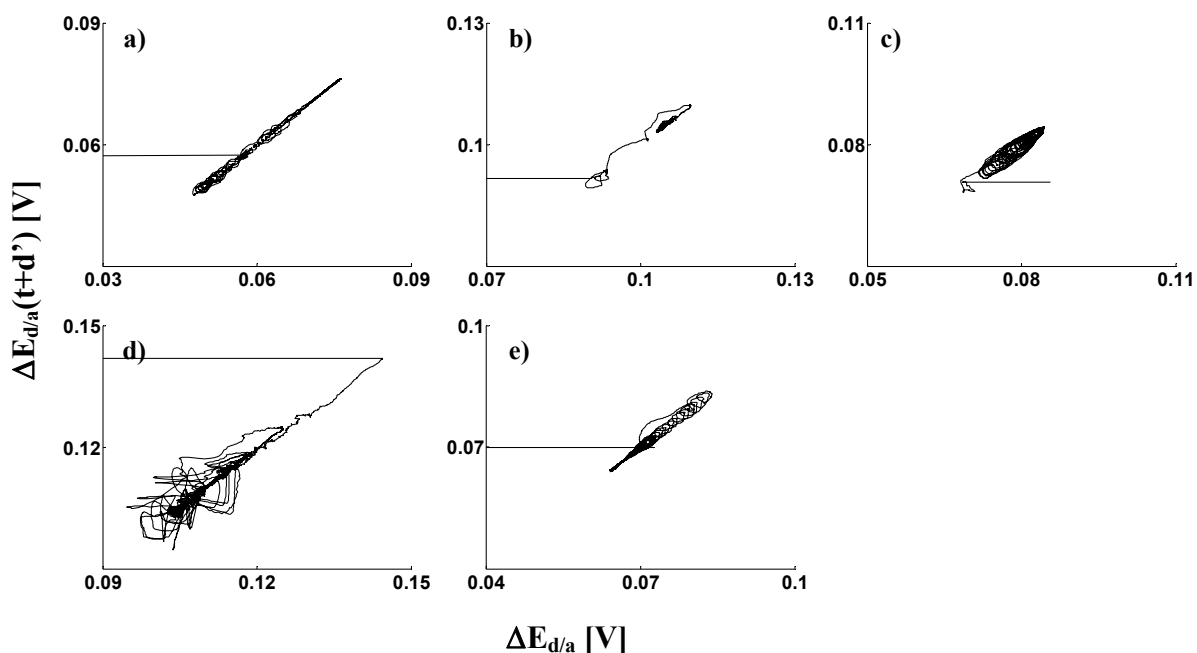
Rys. 3.53. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) glukoza (0,1 M), b) fruktoza (0,1 M), c) laktoza (0,1 M), d) sacharoza (0,1 M).



Rys. 3.54. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) cyklamiat (0,01 M), b) aspartam (0,01 M), c) acesulfam K (0,01 M), d) sacharyna (0,01 M).

Substancje odpowiedzialne za wrażenia wywołujące smak kwaśny

Wyznaczone portrety fazowe dla układów zawierających: kwas szczawiowy, winowy, mlekowy, cytrynowy i octowy przedstawiono na rys. 3.55. Podobnie jak w przypadku poprzednich układów znajdujących się w obrębie danego oscylatora kształt i powierzchnia zajmowana przez portret fazowy jest różna. Największą powierzchnię zajmuje portret fazowy układu z kwasem cytrynowym (rys. 3.55d).

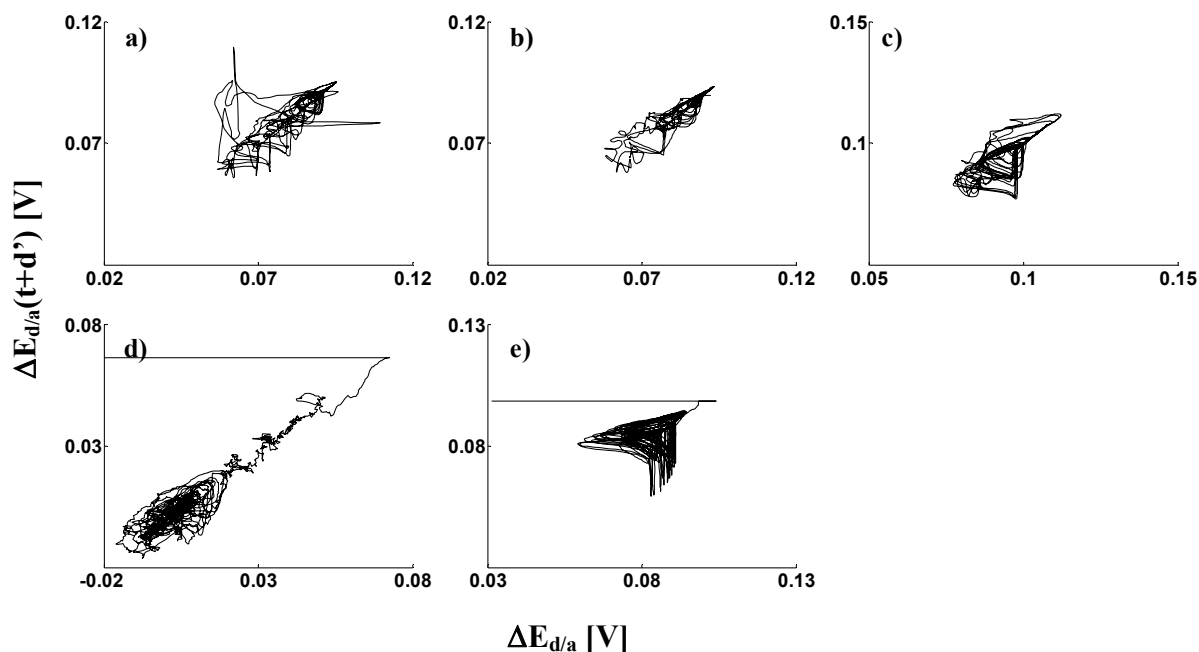


Rys. 3.55. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) kwas szczawiowy (0,1 M), b) kwas winowy (0,1 M), c) kwas mlekowy (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1M), e) kwas octowy (0,1 M).

Podobne kształty mają portrety fazowe układów, w których w fazie akceptorowej znajduje się kwas szczawiowy lub octowy (odpowiednio rys. 3.55a i rys. 3.55e).

Substancje odpowiedzialne za wrażenia wywołujące smak gorzki

Portrety fazowe uzyskane dla różnych substancji wywołujących smak gorzki przedstawiono na rys. 3.56. Kształty portretów fazowych są różne dla każdego z układów przy czym pewne podobieństwo wykazują kształty dla układu z kofeiną (rys. 3.56e) i piperyną (rys. 3.56c). Podobny kształt ma również portret fazowy otrzymany dla układu z naringinem (rys. 3.56a) i $MgSO_4$ (rys. 3.56b). Również i w tym przypadku można wyciągnąć wniosek, że kształt i powierzchnia zajmowana przez portret fazowy jest charakterystyczna dla cząsteczki znajdującej się w fazie akceptorowej.



Rys. 3.56. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) naringin (0,1 mM), b) $MgSO_4$ (0,1 M), c) piperyna (0,5 mM), d) chlorowodorek chininy (0,05 M), e) kofeina (0,05 M).

Podsumowując, nie obserwuje się korelacji między kształtem i zajmowaną powierzchnią portretu fazowego, a budową cząsteczki lub indeksem smaku. Otrzymane portrety fazowe są charakterystyczne dla poszczególnego układu z daną substancją odpowiadającą za wrażenia smakowe.

Wpływ stężenia substancji smakowych na portrety fazowe

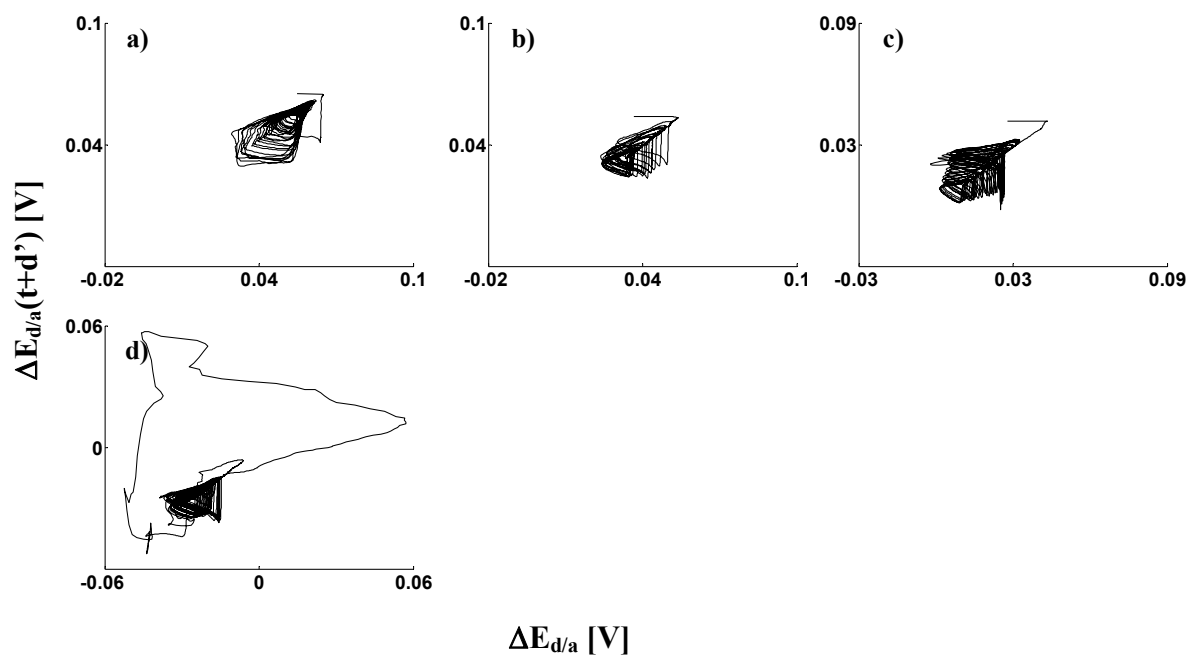
Próbowano znaleźć korelację między powierzchnią zajmowaną przez dany portret fazowy a stężeniem substancji znajdującej się w fazie akceptorowej. Dla substancji słonych przedstawionych na rys. 3.57 wynika, że takiej korelacji się nie obserwuje. Co więcej, w przypadku dużych stężeń NaCl (rys. 3.57d) zmienia się znacząco kształt portretu fazowego.

Zbadano również wpływ stężenia sacharozy na kształt i powierzchnię zajmowaną przez portret fazowy (rys. 3.58). Również i w tym przypadku obserwuje się inny kształt portretu fazowego otrzymanego dla układu z sacharozą o dużym stężeniu (1 M), rys. 3.58d.

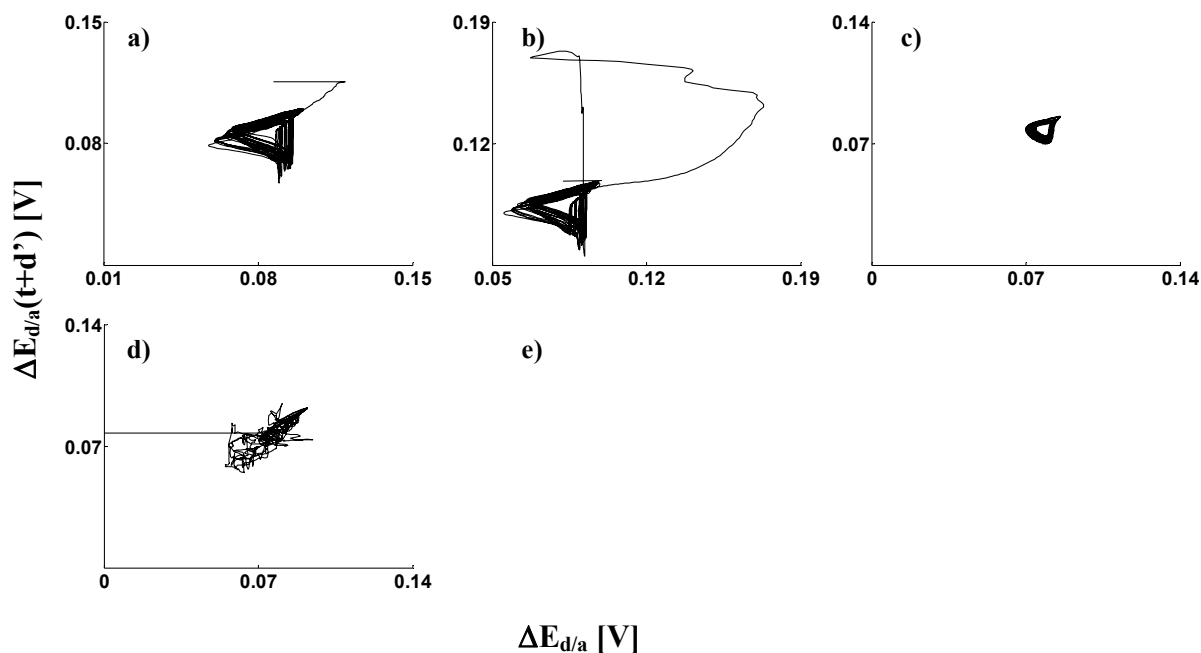
Porównanie portretów fazowych otrzymanych dla układów z kwasem cytrynowym o różnym stężeniu (rys. 3.59) wskazuje, że są one charakterystyczne dla danego układu.

Podobny wniosek można wyciągnąć porównując portrety fazowe otrzymane dla układów o różnym stężeniu kofeiny w fazie akceptorowej (rys. 3.60). Co najwyżej można stwierdzić,

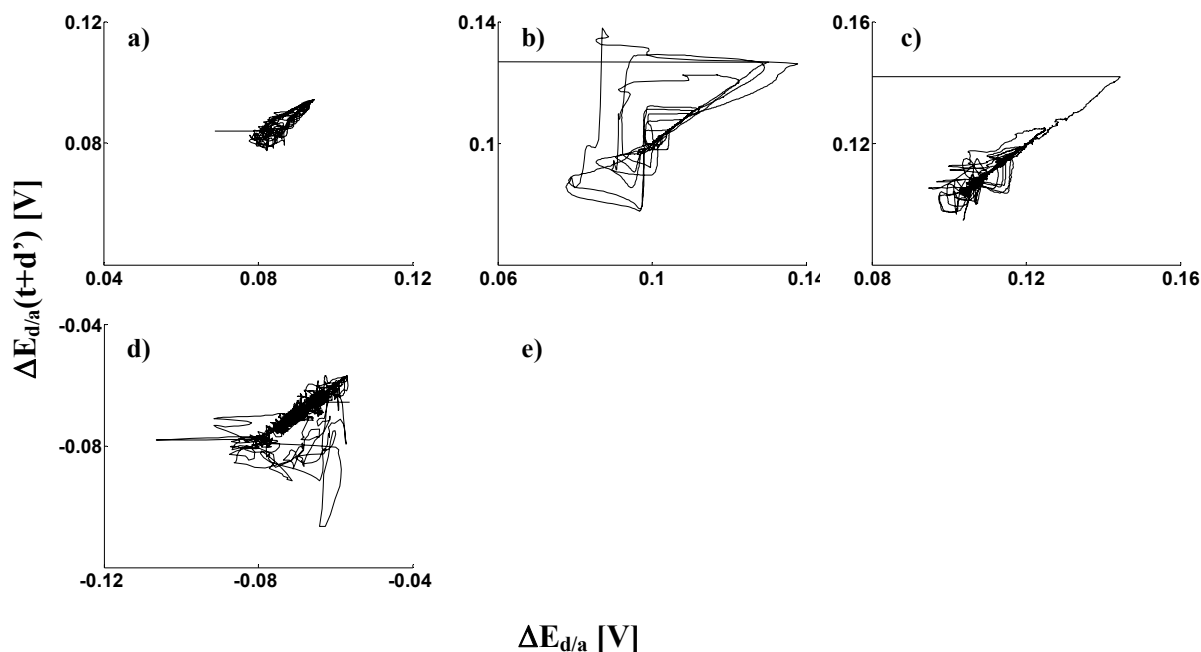
że kształt portretu fazowego dla układu z kofeiną o największym stężeniu (rys. 3.60c) znacznie odbiega od pozostałych.



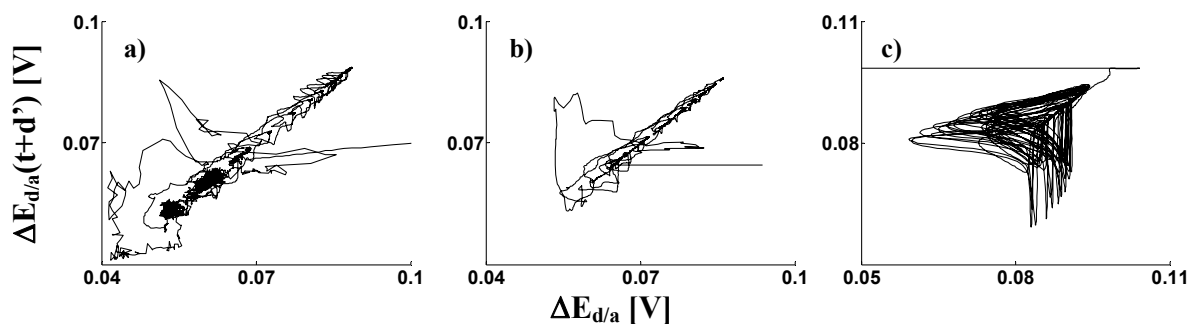
Rys. 3.57. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) NaCl (0,001 M), b) NaCl (0,01 M), c) NaCl (0,1 M), d) NaCl (1 M).



Rys. 3.58. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) sacharoza (0,001 M), b) sacharoza (0,01 M), c) sacharoza (0,1 M), d) sacharoza (1 M).

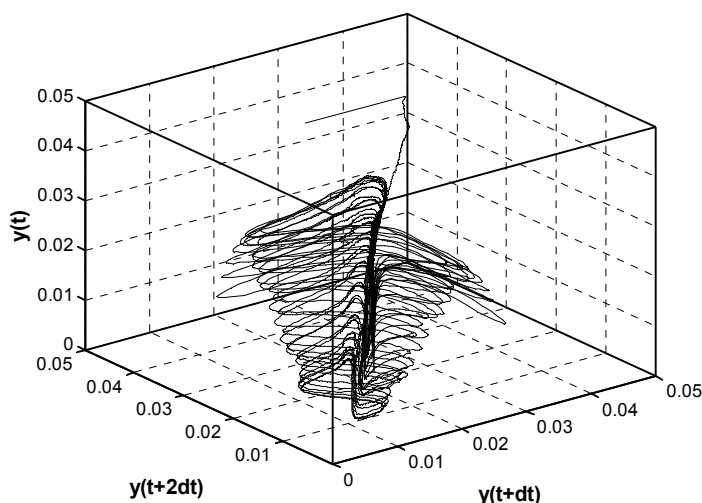


Rys. 3.59. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) kwas cytrynowy (0,001 M), b) kwas cytrynowy (0,01 M), c) kwas cytrynowy (0,1 M), d) kwas cytrynowy (1 M).



Rys. 3.60. Portrety fazowe wyznaczone metodą opóźnienia czasowego ($d'=30$ s) z szeregów czasowych otrzymanych dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) kofeina (0,001 M), b) kofeina (0,01 M), c) kofeina (0,005 M).

Dotychczas przedstawiono zbiór portretów fazowych dwuwymiarowych. Można wszystkie te portrety fazowe przedstawić również w przestrzeni trójwymiarowej. Dla przykładu wygląd takiego portretu fazowego otrzymanego dla **oscylatora V** z NaCl w fazie akceptorowej przedstawiono na rys. 3.61. Odpowiadający mu dwuwymiarowy portret fazowy przedstawiono na rys. 3.51b.



Rys. 3.61. Trójwymiarowy portret fazowy otrzymany na podstawie krzywej oscylacyjnej przedstawionej na rys. 3.44 [65].

Właściwości chaotyczne badanych układów

Wizualna analiza otrzymanych portretów fazowych wskazuje na chaotyczny przebieg badanych oscylatorów. Jednak wniosek ten wymagał analitycznego potwierdzenia poprzez wyznaczenie wykładników Lapunowa. Jeden dodatni wykładnik Lapunowa świadczy o zachowaniach chaotycznych oscylatora z anionowym surfaktantem. W tabeli 3.12 zestawiono wykładniki Lapunowa oraz wymiar Lapunowa obliczone za pomocą programu Matlab dla nitrometanowego oscylatora z surfaktantem powyżej cmc zawierającym kolejne podstawowe substancje smakowe w fazie akceptorowej.

Tabela 3.12. Wartości wykładników Lapunowa i wymiaru Lapunowa w przypadku oscylatora V.

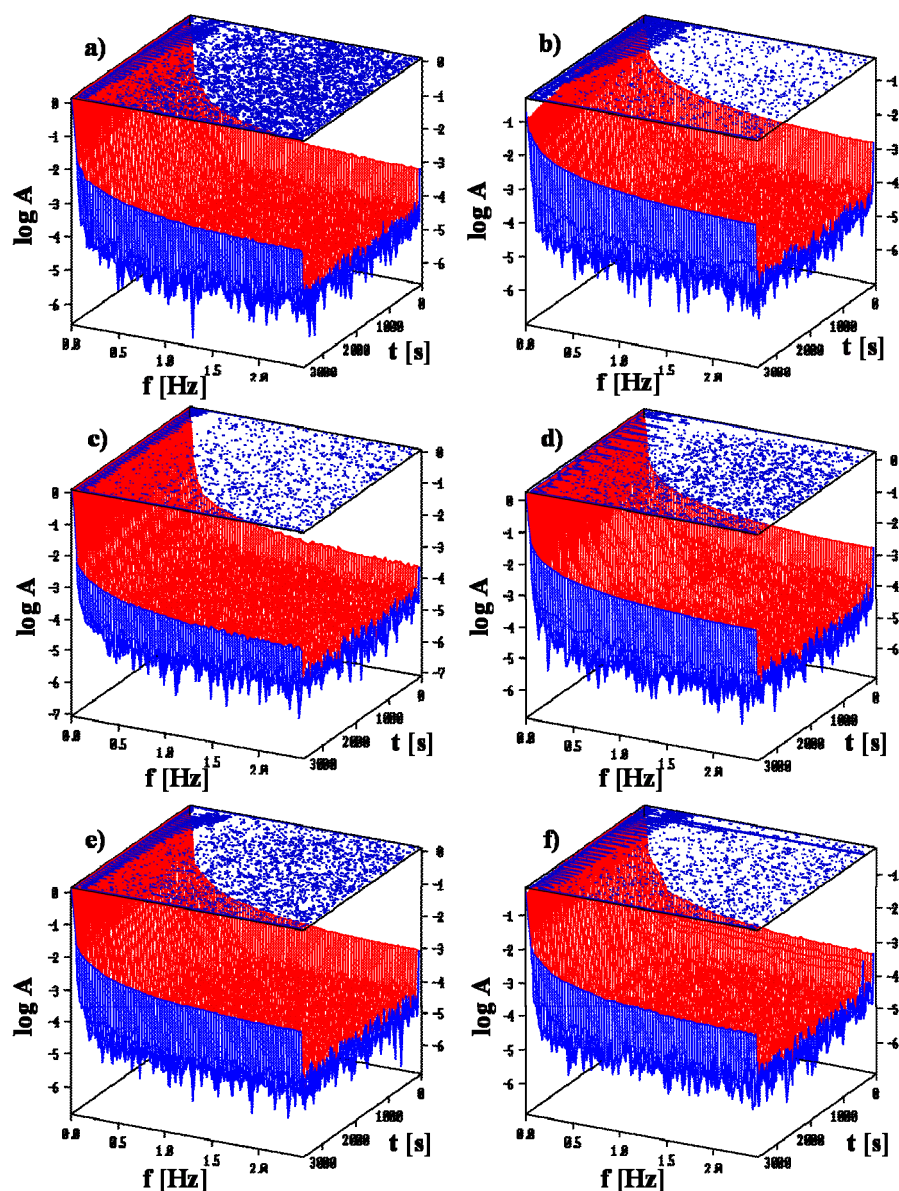
Rodzaj substancji smakowej	Wykładniki Lapunowa			Wymiar Lapunowa
	λ_1	λ_2	λ_3	d_L
NaCl	0,1861	-0,0296	-1,6235	2,0964
Sacharoza	0,2474	-0,0743	-1,4926	2,1159
Kwas cytrynowy	0,7289	-0,0624	-1,3334	2,4999
Kofeina	0,2094	-0,0215	-5,6435	2,0333
Glutaminian sodu	0,6278	-0,0334	-5,9102	2,1006

Otrzymane wyniki wskazują, że w każdym przypadku jeden z wykładników Lapunowa ma wartość dodatnią. Świadczy to o chaotycznym zachowaniu się tych oscylatorów. Kolejnym dowodem na takie zachowanie jest fraktalny wymiar otrzymanych portretów fazowych dla każdego układu z daną substancją smakową.

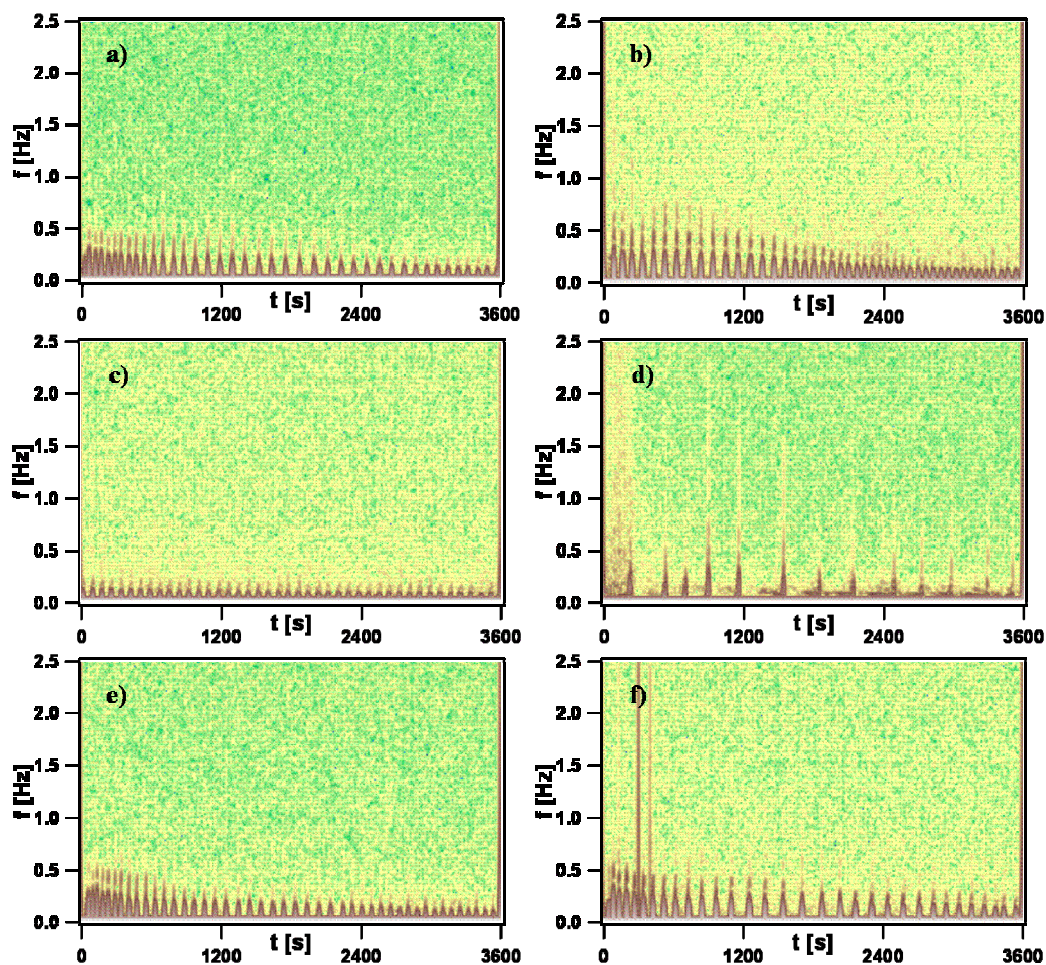
3.9.2. Widma mocy poprzez transformację Gabora

Inną metodą badania zachowań chaotycznych oscylatorów jest wyznaczenie widm mocy poprzez transformację Gabora. Widma mocy wykonano za pomocą programu IGOR PRO w postaci trójwymiarowych diagramów, w których logarytm z amplitudy sygnału jest przedstawiony w funkcji częstotliwości i czasu.

Wyznaczono trójwymiarowe widma mocy (rys. 3.62) oraz przekroje widm mocy (rys. 3.63) dla nitrometanowego **oscylatora V** z oleinianem sodu powyżej cmc, w którym znajdują się substancje należące do różnych klas smaku.



Rys. 3.62. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M), f) glutaminian sodu (0,1 M).



Rys. 3.63. Przekroje widm mocy **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M), f) glutaminian sodu (0,1 M).

Analogiczne wykresy dotyczące pozostałych oscylatorów, a mianowicie: nitrobenzenowego **oscylatora II** z oleinianem sodu poniżej cmc są przedstawione w aneksie 3 (rys. A3.1 i rys. A3.2), nitrometanowego **oscylatora III** z oleinianem sodu poniżej cmc (aneks 3 rys. A3.3 i rys. A3.4), nitrometanowego **oscylatora IV** z wzajemnie wysyconymi fazami z oleinianem sodu poniżej cmc (aneks 3 rys. A.3.5 i rys. A3.6).

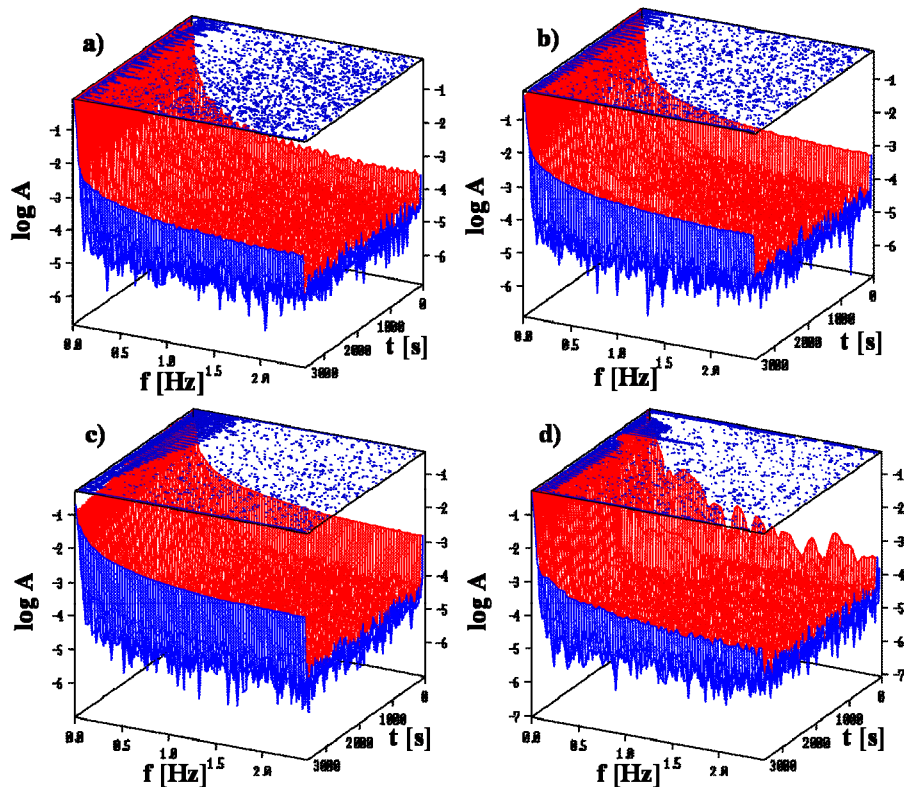
Przeanalizowano trójwymiarowe widma mocy dla **oscylatora V** i stwierdzono występowanie częstotliwości charakterystycznych dla danego układu z substancją smakową (rys. 3.62). Nie zanotowano częstotliwości dominujących, charakterystycznych dla układów stacjonarnych. Stąd uzyskane widma mocy wskazują, że badane układy dynamiczne mają charakter chaotyczny. Pojawiające się różne częstotliwości w czasie, w zależności od rodzaju substancji smakowej znajdującej się w fazie akceptorowej, są charakterystyczne dla danego układu.

W trójwymiarowych widmach mocy trudno zaobserwować występujące różnice. Widma te można przekształcić w widma dwuwymiarowe poprzez przekrój przy stałej amplitudzie. Otrzymuje się zależności częstotliwości od czasu trwania procesu (rys. 3.63). Intensywność pasma częstotliwości w danym czasie oznacza wielkość amplitudy. Im bardziej ciemny jest sygnał, tym amplituda oscylacji jest większa. Z przekrojów widm mocy (rys. 3.63) wynika, że:

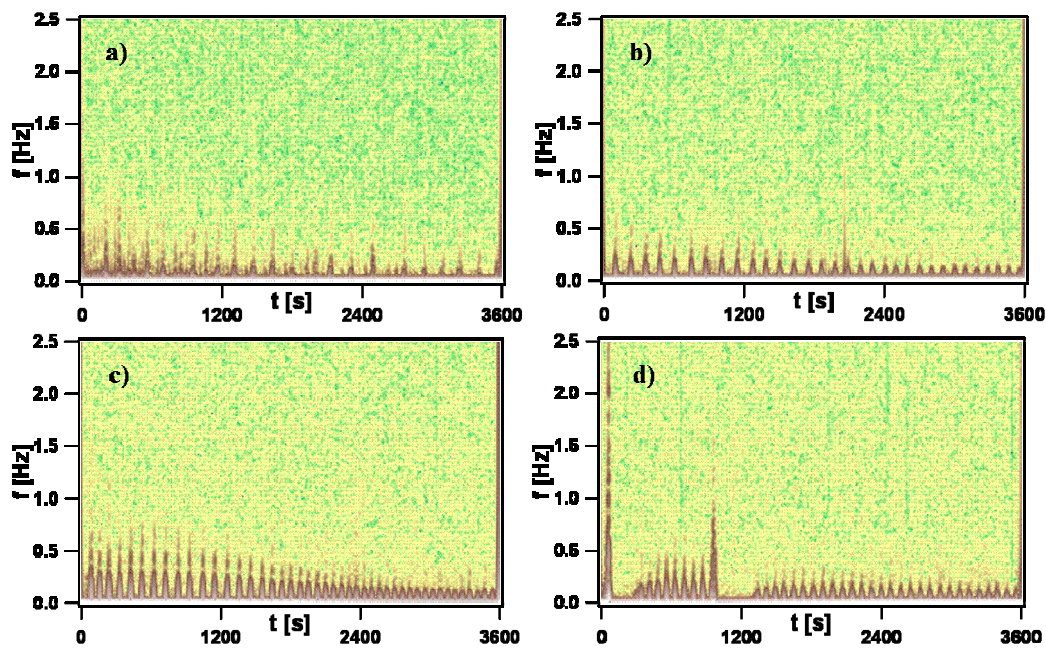
- we wszystkich przypadkach amplituda pików jest znacznie większa w pierwszej fazie procesu niż na końcu procesu; jest to zrozumiałe, gdyż układ jest quasi-stacjonarny;
- ze wzrostem częstotliwości pików maleje ich amplituda; szczególnie jest to widoczne na przekrojach widm mocy otrzymanych dla układów, w których w fazie akceptorowej znajduje się woda (rys. 3.63a) i kwas cytrynowy (rys. 3.63d);
- częstotliwości pojawiające się dla danego czasu procesu są małe i w większości przypadków nie przekraczają 0,5 Hz; wyjątek stanowi widmo mocy układu z kwasem cytrynowym (rys. 3.63d), którego widmo mocy charakteryzuje się występowaniem większych częstotliwości (do 2 Hz) o małej amplitudzie oraz układu z glutaminianem sodu (rys. 3.62f), w którym obserwuje się dwie częstotliwości (2,5 Hz) przy ~ 400 s;
- częstotliwości w widmach mocy układów z NaCl (rys. 3.63b) i kofeiną (rys. 3.63e) częstotliwości znacząco maleją z czasem trwania procesu.

Na podstawie analizy wpływu rodzaju substancji smakowej na widma mocy **oscylatora V** (rys. 3.62 i rys. 3.63) oraz **oscylatorów II, III, IV** (aneks 3 rys. A3.1 – rys. A3.6) można stwierdzić, że każdy układ charakteryzuje się swoim własnym widmem mocy. A zatem rodzaj substancji smakowej znajdującej się w fazie akceptorowej wpływa znacząco na charakter widma mocy.

Zbadano również wpływ stężenia substancji smakowej znajdującej się w fazie akceptorowej na widma mocy. Na rys. 3.64 przedstawiono trójwymiarowe widma mocy uzyskane dla **oscylatora V**, w którym w fazie akceptorowej znajduje się NaCl o różnym stężeniu.



Rys. 3.64. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla oscylatora V o składzie fazy akceptorowej: a) NaCl (0,001 M), b) NaCl (0,01 M), c) NaCl (0,1 M), d) NaCl (1 M).



Rys. 3.65. Przekroje widm mocy dla oscylatora V o składzie fazy akceptorowej: a) NaCl (0,001 M), b) NaCl (0,01 M), c) NaCl (0,1 M), d) NaCl (1 M).

Na podstawie przekrojów widm mocy przy stałej amplitudzie (rys. 3.65) można wyciągnąć następujące wnioski:

- nie obserwuje się dominujących częstotliwości dla badanych układów, co wskazuje że układy są chaotyczne,
- występuje zbiór niskich częstotliwości w zależności od czasu trwania procesu nie przekraczających 0,5 Hz; wyjątek stanowią dwie częstotliwości (2,5 Hz na początku procesu oraz 1 Hz po czasie ~ 1000 s) obserwowane na przekroju widma mocy układu z NaCl o stężeniu 1 M,
- amplituda pików maleje ze wzrostem częstotliwości.

Nie obserwuje się żadnych korelacji pomiędzy amplitudą, częstotliwością a stężeniem NaCl w fazie akceptorowej. Każde widmo mocy jest charakterystyczne dla układu o danym składzie.

Podobny wniosek można wyciągnąć analizując trójwymiarowe i dwuwymiarowe widma mocy układów przedstawione w aneksie 3 (rys. A3.7 - rys. A3.22). Wniosek ten wysunięto w oparciu o analizę 57 trójwymiarowych widm mocy i uzyskanych na ich podstawie 57 przekrojów widm mocy.

Początkowo sądzono, że duży zbiór widm mocy, a zwłaszcza otrzymanych na ich podstawie przekrojów widm mocy, mógłby stanowić bazę danych do rozpoznania układu w którym znajdowałaby się nieznaną substancję smakową o danym stężeniu. Jest to metoda tzw. „odcisku palca” (fingerprint). Byłoby to możliwe w przypadku układów nie chaotycznych. Zaobserwowane, i potwierdzone obliczonymi wykładnikami Lapunowa, właściwości chaotyczne takich oscylatorów wskazują, że nie mogą być one zastosowane do rozróżniania substancji smakowych (molecular recognition) jak to było sugerowane przez naukowców japońskich [29]. Właściwości chaotyczne wpływają na warunki początkowe i powodują, że nie jest możliwe otrzymanie identycznych krzywych oscylacyjnych dla tego samego układu.

A zatem w niniejszej pracy udowodniono, że oscylatory z anionowym surfaktantem (oleinian sodu) nie mogą być stosowane do rozróżniania substancji smakowych, a tym bardziej nie mogą stanowić podstawy sensora smaku, co było sugerowane w literaturze.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wiele procesów w organizmach żywych zachodzi oscylacyjnie. Często mechanizm tych procesów jest bardzo złożony i nie może być rozpoznany bez zastosowania prostszych, sztucznych układów. Jednym z takich układów mogą być sztuczne oscylatory z membraną ciekłą i jonowym surfaktantem, składające się z dwóch faz wodnych przedzielonych fazą organiczną. Sugerowano, że takie układy mogą znaleźć, między innymi, zastosowanie do rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe [29].

W pracy tej badano oscylatory z anionowym surfaktantem (oleinian sodu, stearynian sodu). W porównaniu do oscylatorów z kationowym surfaktantem [28,30,34,36,53,80,85,102,104], prac z oscylatorami z anionowym surfaktantem jest bardzo mało, nie licząc opublikowanych prac autorki tej rozprawy. W literaturze znaleźć można nieliczne prace dotyczące układów ze stearynianem sodu [29], SDS [33,84] oraz oleinianem sodu [29,49]. Dla oscylatorów ze stearynianem sodu zaobserwowano nietrwałość faz wodnych oscylatora w czasie. W przypadku układów z oleinianem sodu ukazała się właściwie jedna praca [29], w której na podstawie jedynie czterech krzywych oscylacyjnych z substancjami odpowiedzialnymi za wrażenia smakowe, dodawanymi do fazy donorowej, sugerowano możliwość zastosowania takich oscylatorów do rozróżniania substancji, a nawet do zastosowania jako podstawa sensora smaku. Wydaje się, że wniosek wyciągnięty na podstawie niewielu badań jest przedwczesny. Sugerowano również mechanizm oscylacji w takich układach, który opierał się na kontrowersyjnych założeniach i nie był oparty na dowodach eksperymentalnych.

W tej pracy wykonano systematyczne badania mające na celu określenie wpływu różnych parametrów na charakterystyki oscylacyjne nitrobenzenowych i nitrometanowych oscylatorów, głównie z oleinianem sodu powyżej i poniżej cmc. Wyznaczono krzywe oscylacyjne dla oscylatorów o różnym składzie trzech faz (**oscylator I do VI**), a także oznaczono metodą spektrofotometryczną UV/VIS i $^1\text{H-NMR}$ skład faz wodnych wybranych oscylatorów (**II i IV**) w poszczególnych okresach procesu oscylacyjnego. Zmierzono zmiany w czasie potencjałów dyfuzyjnych ($\Delta E_{m2/m1}$, $\Delta E_{d2/d1}$, $\Delta E_{a1/a2}$) oraz międzyfazowych ($\Delta E_{d1/m2}$, $\Delta E_{a1/m1}$). Zaproponowano również model mechanizmu oscylacji w oparciu o prawa kinetyki chemicznej, a także przeprowadzono modelowanie matematyczne.

Na podstawie wyznaczonych krzywych oscylacyjnych zmian $\Delta E_{d/a}$ układów różniących się składem poszczególnych faz wyznaczono portrety fazowe dla każdego układu. Krzywe oscylacyjne zostały następnie zinterpretowane poprzez wyznaczenie dwu i trójwymiarowych

widm mocy przy zastosowaniu transformacji Gabora. Wszystkie otrzymane wyniki pozwoliły na przeanalizowanie możliwości zastosowania takich oscylatorów do rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe oraz do ewentualnego zastosowania jako podstawa sensora smaku. Zbadano również właściwości chaotyczne nitrobenzenowego lub nitrometanowego oscylatora z oleinianem sodu poprzez analizę portretów fazowych, widm mocy oraz wyznaczenie wykładników Lapunowa i wymiaru fraktalnego wybranych portretów fazowych.

Na podstawie otrzymanych wyników eksperymentalnych można wysunąć następujące wnioski:

I. Dobór początkowego składu trzech faz oscylatora oraz warunków prowadzenia systematycznych badań. Badano oscylatory o różnym składzie faz (**oscylator I do VI** o składzie podanym w tabeli 3.1) i stwierdzono:

1. Skład trzech faz oscylatora wpływa na charakterystyki oscylacyjne zmian $\Delta E_{d/a}$ w czasie.
2. Stężenie oleinianu sodu i obecność n-butanolu ma bardzo istotny wpływ na amplitudę i częstotliwość powstających pików oscylacyjnych w oscylatorze nitrometanowym i nitrobenzenowym. Zarówno cząsteczki n-butanolu jak i oleinianu sodu odpowiedzialne są za generowanie oscylacji $\Delta E_{d/a}$ (badania przeprowadzone dla **oscylatora III i V**).
3. Stężenie n-butanolu oraz rzędowość alkoholu butylowego mają wpływ na charakterystyki oscylacyjne (badania przeprowadzone w **oscylatorze IV** z wzajemnie wycięzonymi fazami).
4. Temperatura pomiaru w zakresie 18-30°C nie wpływa zasadniczo na charakterystyki oscylacyjne.
5. Wybrany skład początkowy wszystkich trzech faz oscylatora stosowanego do systematycznych badań wpływu rodzaju i stężenia substancji odpowiadających za wrażenia smakowe na charakterystyki oscylacyjne (**oscylator V**) jest następujący:
 - faza donorowa: oleinian sodu (3 mM) rozpuszczony w mieszaninie n-butanolu (0,33 M)+woda,
 - faza akceptorowa: NaCl (0,1 M),
 - membrana ciekła: 2,2'-bipirydyna (10 mM),
 - położenie elektrod chlorosrebrowych: 2 cm,
 - temperatura pomiarów: T=25°C.

II. Zbadano wpływ rodzaju i stężenia substancji odpowiadającej za wrażenia smakowe, należącej do pięciu klas smaku (smak słony: NaCl, KCl, KBr, NH₄Cl; smak słodki: sacharoza, laktoza, glukoza, fruktoza, acesulfam K, aspartam, cyklammat, sacharyna; smak kwaśny: kwas szczawiowy, winowy, octowy, mlekowy, cytrynowy; smak gorzki: naringin, MgSO₄, piperyna, chlorowodorek chininy, kofeina; smak umami: glutaminian sodu) znajdującej się w fazie akceptorowej na charakterystyki oscylacyjne $\Delta E_{d/a}$ (oscylator II – VI) i stwierdzono:

1. Amplituda oscylacji $\Delta E_{d/a}$ w przeważającej większości zarejestrowanych krzywych oscylacyjnych maleje z czasem procesu. Jest to zrozumiałe, gdyż układ jest w warunkach quasi-stacjonarnych.
2. Związki jonowe znajdujące się w fazie akceptorowej (sole, kwasy), a także większe stężenie soli (NaCl), znacząco obniżają amplitudę oscylacji $\Delta E_{d/a}$, w porównaniu do związków niejonowych (cukry, woda). Większe zjonizowanie fazy akceptorowej utrudnia desorpcję sol wotowanego n-butanolem oleinianu sodu i n-butanolu z granicy faz a/m do fazy akceptorowej. W wyniku tego wartość $\Delta E_{a/m}$ jest większa, obniżając tym samym wartość $\Delta E_{d/a}$ (równanie 3.2).
3. Wartości $\Delta E_{d/a}^0$ są w większości przypadków niższe dla układów z substancją jonową, niż dla układów z substancją niejonową, występującą w fazie akceptorowej. Również wzrost stężenia soli słonej w fazie akceptorowej w zakresie stężeń 0,001 M do 1 M obniża wartości $\Delta E_{d/a}^0$. Świadczy to o spełnianiu równania Guya, w którym Ψ_G jest odwrotnie proporcjonalne do pierwiastka ze stężenia elektrolitu (równanie 3.5). Pośrednio wskazuje to, że oscylacje generowane są na granicy faz a/m i największy udział w $\Delta E_{d/a}$ ma potencjał Guya (równanie 3.3).
4. Wartości $\Delta E_{d/a}^0$ są zbliżone dla układów z różnymi cukrami, które są substancjami niejonowymi, zgodnie z równaniem Guy-Chapmana (równanie 3.5).
5. Występuje korelacja między amplitudą pików oscylacyjnych a elektroujemnością wiązania metal-anion i procentowym udziałem wiązania jonowego w związkach słonych (NaCl, KCl, KBr) znajdujących się w fazie akceptorowej oscylatora. Im mniejsza amplituda pików, tym wiązanie pomiędzy kationem i anionem ma charakter bardziej jonowy. Przyczyna tego zjawiska podana jest w punkcie II 2.
6. Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy parametrami krzywych oscylacyjnych a indeksem smaku substancji należących do różnych klas (słodki, słony, gorzki, kwaśny i umami). Parametry krzywych oscylacyjnych (amplituda, częstotliwość)

zależą od budowy chemicznej cząsteczki odpowiedzialnej za wrażenia smakowe, a nie od intensywności smaku.

7. Nie obserwuje się korelacji między budową cukru (mono i dwucukier) znajdującego się w fazie akceptorowej oscylatora a parametrami krzywych oscylacyjnych, tak jak sugerowano dla nitrobenzenowych oscylatorów z kationowym surfaktantem w pracy [28].

III. Rozpoznano mechanizm oscylacji, w którym uwzględniono procesy zachodzące z udziałem n-butanolu i oleinianu sodu, gdyż udowodniono, że:

1. Cząsteczki n-butanolu i oleinianu sodu są odpowiedzialne są za generowanie oscylacji $\Delta E_{d/a}$.
2. Oscylacje $\Delta E_{d/a}$ są generowane na granicy fazy akceptorowej z membraną ciekłą. Wniosek ten wypływa z bezpośrednich pomiarów potencjałów międzyfazowych $\Delta E_{d/m}$ i $\Delta E_{a/m}$ w czasie procesu.
3. Zaproponowano model oparty o prawa kinetyki chemicznej, składający się z trzech etapów, w którym molekuly n-butanolu i solwatowanego n-butanolem oleinianu sodu, dyfundują przez membranę ciekłą, następnie adsorbują się katalitycznie i niekatalitycznie na granicy a/m, po czym desorbują się do fazy akceptorowej. Na podstawie zaproponowanych równań chemicznych, określających procesy zachodzące w każdym etapie, wyprowadzono 7 nieliniowych równań różniczkowych. Równania te rozwiązano używając do modelowania wartości stałych szybkości zgodnych z fizykochemią danego procesu. Okazało się, że oscylacyjnie zmieniają się stężenia solwatowanego surfaktantu i alkoholu przy granicy faz m/a i na tej granicy. Otrzymane modelowane oscylacje mają podobny charakter do oscylacji otrzymanych eksperymentalnie, co potwierdza zaproponowany mechanizm oscylacji.

IV. Badano właściwości chaotyczne oscylatorów z oleinianem sodu i stwierdzono:

1. Na podstawie krzywych oscylacyjnych otrzymanych dla **oscylatorów II – VI** z różną substancją w fazie akceptorowej, odpowiadającą za wrażenia smakowe, wyznaczono portrety fazowe metodą opóźnienia czasowego, których analiza pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:
 - układy z daną substancją smakową w obrębie jednego oscylatora (**oscylator II – VI**) mają podobne kształty portretów fazowych. Jednak dla danego układu, zajmowana powierzchnia portretu fazowego jest różna, a jego kształt nieco inny;
 - nie obserwuje się korelacji pomiędzy kształtem i zajmowaną powierzchnią przez portret fazowy a indeksem smaku danej substancji;

- zbiór portretów fazowych dla układów z substancjami należącymi do pięciu klas smaku o różnym stężeniu tych substancji może stanowić bazę danych do rozpoznawania substancji nieznannej (metoda tzw. „odcisku palca”).
2. Na podstawie krzywych oscylacyjnych dla **oscylatorów II – V** wyznaczono dwu i trójwymiarowe widma mocy:
 - nie obserwuje się dominujących częstotliwości dla badanych układów, co wskazuje że układy są chaotyczne;
 - amplituda pików maleje ze wzrostem częstotliwości;
 - każde widmo mocy jest charakterystyczne dla układu z substancjami należącymi do pięciu klas smaku o różnym stężeniu tych substancji. Zbiór widm mocy może stanowić bazę danych do metody rozpoznawania substancji nieznannej (tzw. „odcisk palca”).
 3. Wyznaczono wykładniki Lapunowa oraz wymiar fraktalny portretów fazowych otrzymanych dla **oscylatora V** z różną substancją smakową w fazie akceptorowej:
 - dodatni wykładnik Lapunowa oraz niecałkowita wartość wymiaru fraktalnego wskazują, że badane układy są chaotyczne.

V. Zbadano możliwość zastosowania oscylatorów z oleinianem sodu do rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe i stwierdzono:

1. Możliwe jest utworzenie bazy danych portretów fazowych lub widm mocy dla układów z substancją odpowiadającą za wrażenia smakowe w fazie akceptorowej, co mogłoby służyć do porównania portretu fazowego bądź widma mocy układu z nieznaną substancją (metoda tzw. odcisku palca, ‘fingerprint’).
2. Wykorzystanie takiej bazy do metody tzw. „odcisku palca” nie jest jednak możliwe, gdyż układy są chaotyczne i przez to bardzo czułe na warunki początkowe. W wyniku tego nie jest możliwe otrzymanie identycznych krzywych oscylacyjnych dla tego samego układu na podstawie których wyznacza się portrety fazowe i widma mocy. Z tych powodów nitrobenzenowe lub nitrometanowe oscylatory z oleinianem sodu nie mogą stanowić podstawy sensora smaku, jak to było sugerowane w literaturze [29].

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy należy:

1. Zaproponowanie mechanizmu oscylacji w oparciu o prawa kinetyki chemicznej zweryfikowanego matematycznym modelowaniem. Mechanizm ten opiera się na procesach adsorpcji cząsteczek oleinianu sodu i n-butanolu do granicy fazy

akceptorowej z membraną ciekłą i desorpcji do fazy akceptorowej, poprzedzonych ich dyfuzją przez membranę ciekłą.

2. Interpretacja krzywych oscylacyjnych w oscylatorach z oleinianem sodu:
 - obserwowane obniżenie $\Delta E_{d/a}$ krzywych oscylacyjnych różnych oscylatorów wraz ze stopniem zjonizowania fazy akceptorowej wskazuje, że największy udział w wartościach $\Delta E_{d/a}$ ma Ψ_G . Wartość tego potencjału, zgodnie z równaniem Guya-Chapmana, powinna być odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka ze stężenia elektrolitu, co zostało potwierdzone eksperymentalnie;
 - obserwowane zmniejszenie amplitudy pików na krzywych oscylacyjnych wraz ze wzrostem stężenia substancji jonowej znajdującej się w fazie akceptorowej, wskazuje na utrudnioną desorpcję cząsteczek solwatowanego n-butanolem oleinianu sodu i n-butanolu do fazy, w której znajdują się jony.
3. Badane oscylatory wykazują właściwości chaotyczne, na co wskazują wyznaczone portrety fazowe, dwu i trójwymiarowe widma mocy wykonane za pomocą transformacji Gabora, a także obliczone wykładniki Lapunowa i wymiary fraktalne. Postępowanie takie po raz pierwszy zostało zaproponowane dla oscylatorów z kationowym surfaktantem w zespole Szpakowskiej [57,61], a dla oscylatorów z anionowym surfaktantem w tej pracy.
4. Systematyczne badania wpływu rodzaju i stężenia substancji odpowiadającej za wrażenia smakowe, znajdującej się w fazie akceptorowej oscylatora z anionowym surfaktantem na krzywe oscylacyjne, na portrety fazowe i na widma mocy wykazały, że takie układy nie nadają się do rozróżniania substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe, co było sugerowane w literaturze przez innych autorów [29]. Tym samym nie można ich zastosować jako podstawa sensora smaku.

STRESZCZENIE

Przedmiotem pracy są nitrobenzenowe i nitrometanowe oscylatory z membraną ciekłą zawierające anionowy surfaktant (oleinian sodu, stearynian sodu). Są to układy trójfazowe, w których wartości wybranych parametrów zmieniają się oscylacyjnie w czasie. Fazy oscylatora ze stearynianem sodu okazały się niestabilne. Przeprowadzono systematyczne badania wpływu różnych parametrów na różnicę potencjału elektrycznego między fazami wodnymi oscylatora z oleinianem sodu.

W części literaturowej omówiono wybrane reakcje oscylacyjne oraz modele matematyczne układów oscylacyjnych. Następnie omówiono rodzaje oscylatorów, ze szczególnym uwzględnieniem oscylatorów z membraną ciekłą i jonowym surfaktantem. Przeanalizowano prace sugerujące wykorzystanie oscylatorów z membraną ciekłą i jonowym surfaktantem do rozróżniania substancji odpowiadających za wrażenia smakowe. Przedstawiono różne mechanizmy oscylacji zaproponowane przez kilka grup badawczych dla oscylatorów z kationowym surfaktantem. Szerzej omówiono mechanizm oscylacji w oscylatorach z anionowym surfaktantem zaproponowany przez grupę badaczy japońskich. Następnie omówiono właściwości składników oscylatora z oleinianem sodu, będącego przedmiotem tej pracy. Biorąc pod uwagę, że oscylator z oleinianem sodu proponowany był jako podstawa sensora smaku, omówiono również metody badań jakości produktów spożywczych, działanie zmysłu smaku oraz sztuczne sensory smaku. Scharakteryzowano pokrótce stosowane w niniejszej pracy techniki badawcze.

W części doświadczalnej przedstawiono systematyczne badania nitrobenzenowych i nitrometanowych oscylatorów z oleinianem sodu dotyczące wpływu różnych parametrów (składu wszystkich faz danego oscylatora, grubości membrany ciekłej i faz wodnych, temperatury pomiaru, ustawienia elektrod w fazach wodnych) na charakterystyki oscylacyjne różnicy potencjału elektrycznego między fazami wodnymi oscylatora. Przeprowadzono szereg badań w kierunku doboru układu podstawowego dla oscylatorów zawierających oleinian sodu poniżej i powyżej c_{mc} . Wyznaczono krzywe oscylacyjne różnicy potencjału elektrycznego między fazami wodnymi dla układów z substancjami smakowymi należącymi do różnych klas smaku, które okazały się charakterystyczne dla danego układu. Stwierdzono, że w większości przypadków amplituda oscylacji maleje z czasem, a także ze stopniem zjonizowania fazy akceptorowej.

Przeprowadzone badania wykazały, że oscylacje generowane są na granicy fazy akceptorowej i membrany ciekłej. Zbadano również zmiany stężeń wybranych składników

oscylatora w fazach wodnych w czasie procesu oscylacyjnego. Zaproponowano mechanizm oscylacji oparty na prawach kinetyki chemicznej, który został zweryfikowany poprzez matematyczne modelowanie. Stwierdzono, że oscylacje są spowodowane nagłą adsorpcją i desorpcją cząsteczek oleinianu sodu solwatowanego n-butanolem oraz cząsteczek n-butanolu. Procesy te poprzedzone są dyfuzją tych cząsteczek przez membranę ciekłą.

Przeprowadzono analizę matematyczną krzywych oscylacyjnych poprzez wyznaczenie portretów fazowych oraz dwu i trójwymiarowych widm mocy otrzymanych za pomocą transformacji Gabora. Na ich podstawie stwierdzono, że badane układy nie nadają się do rozróżniania substancji odpowiadających za wrażenia smakowe. Wyznaczone wykładniki Lapunowa jak i wymiar fraktalny wykazały, że badane układy mają właściwości chaotyczne

BIBLIOGRAFIA

- [1] Franck U. F., Chemical oscillations, *Angew. Chem. Ed. Engl.*, 17 (1978) 1–15.
- [2] Larter R., Oscillations and spatial nonuniformities in membranes, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 355-381.
- [3] Orlik M., Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos, WNT, Warszawa 1996.
- [4] Szpakowska M., Sztuczne oscylatory membranowe, *Membrany, Teoria, Praktyka*, z. II, R. Wódzki (red). Fundacja rozwoju Wydziału Chemii UMK, Toruń 2006, 147-187.
- [5] Kawczyński A. L., Reakcje chemiczne - od równowagi przez struktury dyssypatywne do chaosu, WNT, Warszawa 1990.
- [6] Gumiński K., Termodynamika procesów nieodwracalnych, PWN, Warszawa 1982.
- [7] Ceynowa J., Zarys liniowej termodynamiki nierównowagowej układów ciągłych i membranowych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń 1997.
- [8] Prigogine I., Stengers I., Z chaosu ku porządkowi, PIW, Warszawa 1990.
- [9] Gray P., Scott S.K., Chemical Oscillations and Instabilities, Non-Linear Chemical Kinetics, Oxford University Press, New York 1994.
- [10] Rastogi R. P., Srivastava R. C., Kumar S., Oscillatory phenomena at liquid-liquid interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 283 (2005) 139-143.
- [11] Sha S., Abatti P. J., Iko K., Nakamoto T., Moriizumi T., Stable potential oscillation of lipid membrane supported by a micropore, *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991) 1435-1437.
- [12] Yoshikawa K., Fujimoto T., Shimooka T., Terada H., Kumazawa N., Ishii T., Electrical oscillation and fluctuation in phospholipid membranes. Phospholipidscan form a channel without protein, *Biophysical Chemistry* 29 (1988) 293-299.
- [13] Mueller P., Rudin D. O., Action potentials induced in biomolecular lipid membranes, *Nature* 217 (1968) 713-719.
- [14] Iiyama S., Toko K., Hayashi K., Yamafuji K., Effect of several sweet substances on the electrical characteristics of a dioleoyl phosphate-milipore membrane, *Agric. Biol. Chem.*, 53 (1989) 675-681.
- [15] Teorell T., Membrane processes in relation to properties of excitable tissues: I. Experiments on oscillating transport phenomena in artificial membranes, *J. Gen. Physiol.*, 42 (1959) 831-845.

-
- [16] Yoshikawa K., Nakata S., Yamanaka M., Waki T., Amusement with a salt-water oscillator, *J. Chem. Educ.*, 66, 3 (1989) 205-207.
- [17] Koryta J., Electrochemistry of liquid membranes: interfacial aspects, *Electrochimica Acta* 32 (1987) 419-424.
- [18] Sha S., Nakamoto T., Moriizumi T., Self-excited potential oscillation of lipid across a micropore controlled by hydrostatic pressure, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L151-L154.
- [19] Karvaly B., Oscillatory electrochemical reactions at bimolecular lipid membrane – redox electrolyte interfaces, *Nature* 244 (1973) 25–26.
- [20] Yoshikawa K., Ohnishi T., Omochi T., Ota T., Spontaneous oscillations of electrical potential in a polymer membrane between equimolar aqueous solutions of KCl and NaCl, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 6 (1985) 733–736.
- [21] Urabe K., Sakaguchi H., Electric current induced self-sustained oscillation of electric potential across a membrane filter impregnated with triolein, *Chemical Physics Letters* 176 (1991) 361–365.
- [22] Yoshikawa K., Makino M., Self-pulsing at an oil/water interface in the presence of phospholipid, *Chemical Physics Letters* 160 (1989) 623–626.
- [23] Toko K., Tsukiji M., Iiyama S., Yamafuji K., Self-sustained oscillations of electric potential in a model membrane, *Biophysical Chemistry* 23 (1986) 201-210.
- [24] Cucu D., Mihailescu D., Spontaneous electrical potential oscillation on a filter impregnated with soybean lecithin placed between identical solutions of alanine, *Biophysical Chemistry* 85 (2000) 41–47.
- [25] Urabe K., Sakaguchi H., Stable self-sustained potential oscillations across a membrane filter impregnated with triolein, *Biophysical Chemistry* 47 (1993) 41–45.
- [26] Takagi S., Toko K., Wada K., Hamada H., Toyoshima K., Detection of suppression of bitterness by sweet substance using a multichannel taste sensor, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 5 (1998) 552-555.
- [27] Suzuki H., Tsuchiya Y., Kawakubo T., A short period oscillation in water/oil/water system, *Biophysical Chemistry* 40 (1991) 149-153.
- [28] Yoshikawa K., Omochi T., Matsubara Y., Chemoreception of sugars by an excitable liquid membrane, *Biophysical Chemistry* 23 (1986) 211-214.

-
- [29] Yoshikawa K., Shoji M., Nakata S., Maeda S., Kawakami H., An excitable liquid membrane possibly mimicking the sensing mechanism of taste, *Langmuir* 4 (1988) 759-762.
- [30] Arai K., Kusu F., Takamura K., Characteristics of potential oscillation cross a water/octanol/water liquid membrane containing a surfach active substance, *Electrochemical Soc Japan* 65 (6) (1997) 452–456.
- [31] Arai K., Electrochemical behavior of drugs at immiscible oil water interface, *Japan Soc Analytical Chem.*, 45 (1) (1996) 41-53.
- [32] Arai K., Fukuyama S., Kusu F., Takamura K., Role of surfactant in the electrical potential oscillation across a liquid membrane, *Electrochim. Acta* 18 (1995) 2913-2920.
- [33] Arai K., Kusu F., Takamura K., A novel explantion for the mechanism of electrical oscillation across a liquid membrane, *Chem. Lett.*, 9 (1990) 1517-1520.
- [34] Yoshikawa K., Matsubara Y., Chemoreception by an excitable liquid membrane: characteristics effects of alcohols on the frequency of electrical oscillation, *J.Am.Chem.Soc.*, 106 (1984) 4423-4427.
- [35] Yoshikawa K., Nakata S., Omochi T., Colacicco G., Novel liquid membrane oscillator with anionic surfactant, *Langmuir* 2 (1986) 715-717.
- [36] Yoshikawa K., Omochi T., Matsubara Y., Kourai H., A possibility to recognize chirality by an excitable artificial liquid membrane, *Biophys. Chem.*, 2 (1986) 111-119.
- [37] Kihara S., Maeda K., Membrane oscillations and ion transport, *Prog. Surf. Sci.*, 47 (1994) 1-55.
- [38] Arai K., Fukuyama S., Kusu F., Takamura K., Effect of biologically important substances on spontaneous electrical potential oscillation across a liquid membrane of a water/octanol/water system, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 33 (1994) 159-163.
- [39] Toko K., Yoshikawa K., Tsukiji M., Nosaka M., Yamafuji K., On the oscillatory phenomenon in an oil/water interface, *Biophysical Chemistry* 22 (1985) 151-158.
- [40] Arai K., Kusu F., Takamura K., Electrical potential oscillation across a liquid membrane of water – octanol – water system, *Analytical Sciences* 7 (1991) 599-600.
- [41] Arai K., Kusu F., Takamura K., Electrical potential oscillation across a water/octanol/water liquid membrane in the presence of two taste substances, *Analytica Chimica Acta* 365 (1998) 279-284.

-
- [42] Sutou S., Yoshihisa H., Miyamura K., Gohshi Y., Correlation between oscillation modes and penetration rate of protons in the three-phase liquid membrane oscillation system, *J. Colloid Interf. Sci.*, 187 (1997) 544-546.
- [43] Yoshihisa H., Sutou S., Miyamura K., Gohshi Y., Effect of the boundary of the interface on the oscillation mode in the three-phases liquid membrane system, *Anal. Sci.*, 14 (1998) 133-136.
- [44] Yoshidome T., Takahama J., Mitsushio M., Higo M., Observation of self-oscillation of electrical potential difference in organic phase of water-oil-water liquid membrane system, *Chem. Lett.*, 4 (2002) 446-447.
- [45] Takahashi T., Yui H., Sawada T., Direct observation of dynamic molecular behaviour at a water/nitrobenzene interface in a chemical oscillation system, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2314-2318.
- [46] Rastogi R.P., Srivastava R.C., Interface – mediated oscillatory phenomena, *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (2001) 1-75.
- [47] Rastogi R. P., Srivastava R.C., Agraval Y.K., Dynamic instability at liquid/vapor interface farfrom equilibrium, *Jornal of Colloid and Interface Science* 297 (2006) 711-714.
- [48] Araki T., Tsukube H., Liquid membranes: chemical applications, CRC PressBoca Raton, Florida 1990.
- [49] Suzuki H., Kawakubo T., Convective instability and electric potential oscillation in a water-oil-water system, *J. Phys. Chem.*, 45 (1992) 153-159.
- [50] Szpakowska M., Czaplicka I., Szwacki J., B. Nagy O., Oscillatory phenomena in system with bulk liquid membranes, *Chem. Pap.*, 56 (2002) 20-23.
- [51] Szpakowska M., Czaplicka I., Płocharska-Jankowska E., B. Nagy O., Contribution to the mechanism of liquid membrane oscillators involving cationic surfactant, *J. Coll. & Interface Sci.*, 261 (2003) 451-455.
- [52] Szpakowska M., B. Nagy O., Czaplicka I., Węglarz A., Liquid membrane oscillators, *Pol. J. Environ. Studies* 8 (1999) 287.
- [53] Shaw P., Coddington J.M., Possible prediction of taste quality using a liquid membrane, *Biophys. Chem.*, 55 (1995) 209-213.
- [54] Cucu D., Mihailescu D., Mihailescu G., Nikoleis D. P., Flonta M. L., Frangopol P. T., Fourier analysis of potential oscillations of a liquid membrane for the descrimination of taste substances, *Biophys. Chem.*, 63 (1996) 47-54.

-
- [55] Li H., Wang M., Design of oscillations across the artificial liquid membrane between water and oil phases, *Chem. Phys. Lett.*, 330 (2000) 503-508.
- [56] 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, *J. Electroanal. Chem.*, 496 (2001) 124-130.
- [57] Szpakowska M., Płocharska-Jankowska E., Matefi S., B. Nagy O., On the possibility of molecular recognition of taste substances studied by Gabor analysis of oscillations. *Biophys. Chem.*, 114 (2005) 85-93.
- [58] Szpakowska M., Płocharska-Jankowska E., B. Nagy O., On the new possibility of applying oscillating liquid membrane systems for molecular recognition substances responsible for taste, *Desalination* 173 (2005) 61-67.
- [59] Szpakowska M., Magnuszewska A., Szwacki J., On the possibility of using liquid or lipid, lipid like-polymer membrane systems as taste sensor, *Journal of Membrane Science* 273 (2006) 116-123.
- [60] Szpakowska M., Czaplicka I., B. Nagy O., On the mechanism of nitrobenzene liquid membrane oscillators containing hexadecyltrimethylammonium bromide, *Biophys. Chem.*, 120 (2006) 148-153.
- [61] Płocharska-Jankowska E., Szpakowska M., Matefi-Tempfli S., B. Nagy O., A new approach to the spectral analysis of liquid membrane oscillators by Gabor transformation. *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 289-296.
- [62] Szpakowska M., Magnuszewska A., Płocharska-Jankowska E., Influence of sour substances on the oscillation characteristics of liquid membrane oscillators with an ionic surfactant, *Desalination* 198 (2006) 353-359.
- [63] Szpakowska M., Czaplicka I., B. Nagy O., Mechanism of a four-phase liquid oscillator containing hexadecyltrimethylammonium bromide. *J. Phys. Chem. A.*, 110 (22) (2006) 7286-7292.
- [64] Szpakowska M., Magnuszewska A., Czaplicka I., Oscillating water-oil-water liquid membrane systems for molecular recognition of substances belonging to different taste classes, *Fresen. Environ. Bull.*, 15 (2006) 7.
- [65] Szpakowska M., Magnuszewska A., B. Nagy O., Mechanism of nitromethane liquid oscillator containing sodium oleate, *J. Coll. & Interface Sci.*, 325 (2008) 494-499.

-
- [66] Szpakowska M., Czaplicka I., B. Nagy O., Badania oscylatora z membraną ciekłą zawierającego kationowy surfaktant: bromek heksadecylotrimetyloamonowy, *Zesz. Nauk. P. Śl. nr 1536 Inżynieria Środowiska*, 46 (2002) 437-443.
- [67] Szpakowska M., Płocharska-Jankowska E., Szwacki J., Wpływ stężenia etanolu na charakterystyki oscylacyjne oscylatorów z membraną ciekłą, *Zesz. Nauk. P. Śl. nr 1537, Inżynieria Środowiska*, 47 (2002) 299-306.
- [68] Płocharska-Jankowska E., Szpakowska M., Możliwość zastosowania oscylatora zawierającego kationowy surfaktant do rozpoznawania cząsteczek substancji smakowych, *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 4 (37) (2003) 115-121.
- [69] Szpakowska M., Czaplicka I., Spectrophotometric investigations of nitrobenzene liquid membrane oscillator with hexadecyltrimethylammonium bromide, *Ars Sep. Acta* 2 (2003) 64-70.
- [70] Szpakowska M., Magnuszewska A., Oscillators with anionic surfactants as systems for molecular recognition of taste substances, *Forum Ware Inter.*, 2 (2004) 37-42.
- [71] Szpakowska M., On the mechanism of oscillations in three phase systems containing cationic surfactant and nitrobenzene liquid membrane, *Ars Sep. Acta* 3 (2004) 98-104.
- [72] Szpakowska M., Wielofazowe oscylatory z kationowym surfaktantem, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 45 (6s) (2006) 232-233.
- [73] Szpakowska M., Czaplicka I., Możliwość wykorzystania kationowego oscylatora jako sensora smaku, *Edukacja menedżerska w nowej gospodarce*, Cetniewo 2001, 171-176.
- [74] Szpakowska M., Płocharska E., Sensory smaku w towaroznawstwie, *Gospodarka Polski w okresie transformacji, Katedra Ekonomii i Zarządzania Przedsiębiorstwem, WZiE PG*, (2001) 265-270.
- [75] Szpakowska M., Czaplicka I., Oscylacje różnicy potencjału elektrochemicznego między fazami oscylatora z membraną ciekłą zawierającego bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Gliwice*, 22 (2004) 455-460.
- [76] Szpakowska M., Magnuszewska A., Płocharska-Jankowska E., Rozróżnianie substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe za pomocą oscylatorów z membraną ciekłą, w: *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Gliwice*, 22 (2004) 323-330.

-
- [77] Szpakowska M., B. Nagy O., Modelowanie procesów oscylacyjnych w układach z membraną ciekłą i kationowym surfaktantem, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Gliwice, 36 (2006) 239-245.
- [78] Szpakowska M., Liquid Membrane Oscillators, *Desalination* 241 (2009) 349-356.
- [79] Ogawa T., Shimazaki H., Aoyagi S., Sakai K., Novel modeling of electrical potential oscillation across a water/octanol/water liquid membrane, *Journal of Membrane Science* 285, (2006) 120–125.
- [80] Pimienta V., Etchenique R., Buhse T., On the Origin of Electrochemical Oscillations in the Picric Acid/CTAB Two – Phase System, *J. Phys. Chem. A.*, 105, 44 (2001) 10037-10044.
- [81] Ikezoe Y., Ishizaki S., Yui H., Fujinami M., Sawada T., Chemical Oscillation with Periodic Adsorption and Desorption of Surfactant Ions at a Water/Nitrobenzene Interface, *Analytical Sciences* 20 (2004) 1509–1514.
- [82] Ikezoe Y., Ishizaki S., Yui H., Fujinami M., Sawada T., Direct Observation of Chemical Oscillation at a Water/Nitrobenzene Interface with a Sodium – alkyl –sulfate System, *Analytical Sciences* 20 (2004) 435-440.
- [83] Ikezoe Y., Ishizaki S., Takahashi T., Yui H., Fujinami M., Sawada T., Hydrodynamically induced chemical oscillation at a water/nitrobenzene interface, *J. Colloid Interf. Sci.*, 275 (2004) 298–304.
- [84] Srivastava R.C., Agarwala V., Das A.K., Upadhyay S., Mimicking sensing mechanism of taste through salt – water oscillator and its non – electrolyte analogues – Experiments with compounds belonging to different taste categories, *Indian Journal of Chemistry* 33A (1994) 978-984.
- [85] Miyamura K., Yoshihisa H., Hirai K., Gohshi Y., Solvent Composition dependence of the voltage generation and the electric pulse formation in the water- nitrobenzene-water liquid membrane system, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(5) (1995) 895-897.
- [86] Yoshidome T., Higashi T., Mitsushio M., Kamata S., Detection of zinc (II) ion by using self-oscillation of the electrical potential across the water - oil water liquid membrane, *Chemistry Letters* 27 (8) (1998) 855-856.
- [87] Yoshidome T., Higashi T., Kamata S., Application of self-oscillation of the electrical potential across the water-oil-water liquid membrane to quantitative analysis of aluminum nitrate, *Chemistry Letters* 5 (2000) 550–551.

-
- [88] Yoshihisa H., Miyamura K, Gohshi Y., Construction of a novel chemical model for the nerve transmission system using self – oscillating multi-phases liquid membrane system, *Chemistry Letters* 26 (10) (1997) 1031-1032.
- [89] Gao J., Wang L., Yang W., Yang F., Electrical potential oscillations in an anionic surfactant system with barbitone in octanol as an oil phase, *Journal of the Iranian Chemical Society* 2 (2005) 71-77.
- [90] Kovalchuk N. M., Vollhardt D., Instability and spontaneous oscillations by surfactant transfer through a liquid membrane, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 309 (2007) 231-239.
- [91] Kovalchuk N. M., Vollhardt D., *J. Phys. Chem. B* 110(20) (2006) 9774–9778.
- [92] Kovalchuk N. M., Vollhardt D., Marangoni instability and spontaneous non – linear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant, *Adv. ColloidInterface Sci.*, 120 (2006) 1-37.
- [93] Lavabre D., Pradines V., Micheau J-C., Pimienta V., Periodic Marangoni instability in surfactant (CTAB) liquid/liquid mass transfer, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7582-7586.
- [94] Szpakowska M., Plocharska-Jankowska E, Investigation of nitrobenzene liquid membrane oscillator containing benzyldimethyltetradecylammonium chloride, *Ars separatoria Acta* 5 (2007) 7-18.
- [95] Pimienta V., Lavabre D., Buhse T., Micheau J.C., *J.Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 7331.
- [96] Szpakowska M., Magnuszewska A., Plocharska – Jankowska E., Molecular recognition of taste substances by liquid membrane oscillators with ionic surfactants, *Current Trends in Commodity Science*, V. 2. Ed. R. Zieliński. Coed D. Wieczorek. Poznań: Univ. Ekon. Publ. House (2002) vol. 2 s. 854 - 859, Proc. of the 7th International Commodity Science Conference. Poznań, Poland.
- [97] Ogawa T., Shimazaki H., Aoyagi S., Sakai K., Electrical oscillation at water/octanol interface a hydrophobic container, *Journal of Colloid and Interface Science* 305 (2007) 195-197.
- [98] Maeda K., Hyogo W., Nagami S., Kihara S., Oscillations of membrane current or membrane potential and voltametric elucidation of their mechanisms, *Chemical Society of Japan* 70 (1997) 1505–1515.

-
- [99] Arai K., Watanabe K., Kusu F., Design of a cell for measuring the electrical potential oscillation cross an octanol liquid membrane, *Japan. Soc. Analytical Chem.*, 12 (1997) 1093–1097.
- [100] Odashima K., Sugawara M., Umezawa Y., Biomembrane mimetic sensing chemistry, *Trends In Analytical Chemistry* 7 (1991) 207–215.
- [101] Franck U. F., A quantitative treatment of oscillatory phenomena in coarse-gradient ion-exchanger membranes, *Electrochimica Acta* 23 (1978) 1081–1091.
- [102] Takahashi S., Tsuyumoto I., Kitamori T., Sawada T., Monitoring of molecular behavior of a chemical oscillation system at a liquid/ liquid interface using a time-resolved quasi – elastic laser scattering method, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 165-169.
- [103] Dupeyrat M., Nakache E., Direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil water interface, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 5 (1978) 134-141.
- [104] Yoshikawa K., Matsubara Y., Spontaneous oscillation of pH and electrical potential in an oil-water system, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (19) (1983) 5967-5969.
- [105] Yoshikawa K., Maeda S., Kawakami H., Various oscillatory regimes and bifurcations in a dynamic chemical system at an interface, *Ferroelectrics* 86 (1998) 281-298.
- [106] Svirschevsky S., Iordache O., Frangopol P. T., Liquid – membranes mimicking biological taste sensors: transmembrane potential oscillations, *Rev. Roum. Biochim.*, 28 (1991) 11-20.
- [107] Szpakowska M., Czaplicka I., Magnuszewska A., E. Płocharska, Szwacki J., B. Nagy O., Proc. of using membranes to assist in cleaner processes, Noworyta A. (editor), Trusek-Hołownia A. (co-editor), XVIII EMS Summer School, Łądek Zdrój, 9-14.09. (2001), Agencja Wydawnicza ARGi, Wrocław, Poland, 223
- [108] Bray W. C., *J. Am. Chem. Soc.* 43 (1921) 1262-1267.
- [109] Żabotyński A. M., *Dokł. Akad. Nauk. SSSR* 157 (1964) 392.
- [110] Tłaczała T., *Wiadomości chemiczne* 38 (1984) 219.
- [111] Lotka A., *J. Phys. Chem.*, 14 (1910) 271.
- [112] Runge F.F., Liesegang R.E., Bielousow B.P., Żabotyński A.M., *Selbstorganisation chemischer strukturen*, Akademische Verlagsgesells, Geest &Portig, Leipzig (1987).
- [113] Scott S. K., *Chemical Chaos*, Clarendon Press Oxford (1994).
- [114] Molski A., *Wprowadzenie do kinetyki chemicznej*, WNT, Warszawa (2001).
- [115] Gray B. F., *Reaction Kinetics* 1 (1975) 309.

-
- [116] Ree Chay T., *Biochemistry* 78 (1981) 2204.
- [117] Urabe K., Sakagoushi H., *Jpn J. Appl. Phys.*, 30 (1991) 1435.
- [118] Narębska A., Membrany i membranowe techniki rozdzielania, ZPW POZKAL, (1997) Toruń.
- [119] Mueller P., Rudin D. O., Action potential phenomena in experimental bimolecular lipid membranes, *Nature* 11 (1967) 603-604.
- [120] Yagisawa K., Naito M., Gondaira K. I. Kambara T., A model for self-sustained potential oscillation of lipid bilayer membranes induced by the gel – liquid crystal phase transitions, *Biophysical Society* 64 (1993) 1461–1475.
- [121] Early J.L., *J. Chem. Educ.*, 70 (1993) 491.
- [122] Nakache E., Dupeyrat M., Vignes- Adler M., Experimental and theoretical study of an interfacial instability at some oil-water interfaces involving a surface active agent, *J. Colloid and Interface Science* 94 (1983) 187.
- [123] Teorell T., *Exp. Cell. Res., Suppl.*, 5 (1958) 83.
- [124] Zhi-Xim Q., Shou-Xiang W., Xiao-Dong H., Hui-Zhong Q., Oscillations of electrical potential across a liquid membrane in a new system 50 (1992) 1169-1172.
- [125] Szpakowska M., Wydzielanie jonów miedzi (II) z roztworów wodnych za pomocą membrane ciekłych z przenośnikami oksymowymi aldehydu nonylosalicylowego w wybranych rozpuszczalnikach organicznych, rozprawa habilitacyjna, Gdańsk 1997.
- [126] Mulder M., Basis principles of membrane technology, Kluwer Acad. Publ., London 1991.
- [127] Wódzki R., Reakcyjno-dyfuzyjne techniki rozdzielania w: Narębska A., Membrany i membranowe techniki rozdzielania, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, wyd. I, (1997) 357-426.
- [128] Wieczorek P., Membrany ciekłe w wydzielaniu i zateżaniu aminokwasów i ich pochodnych, Uniwersytet Opolski 2001.
- [129] Riggs J. A., Smith B. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2765.
- [130] Matsumoto M., Takagi T., Kondo K., *J. Ferment. Bioeng.*, 85 (1998) 483.
- [131] Kozłowski C.A., Kozłowska J., Pellowski W., Walkowiak W., Separation of cobalt-60, strontium-90, and cesium-137 radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organophosphorous acids, *Dessalination* 198 (2006) 141-148.

-
- [132] Nakache E., Dupeyrat M., Chemical reactions and oscillating potential difference variations at an oil-water interface, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 9 (1982) 583-590.
- [133] Nakache E., Dupeyrat M., Vignes- Adler M., The contribution of chemistry to new Marangoni mass transfer instabilities at the oil/water interface, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 77 (1984) 189-196.
- [134] Nakata S., Yoshikawa K., Novel method for the recognition of molecular chirality from the frequency modulation of nonlinear electrochemical oscillator, *Journal of Molecular Electronics* 6 (1990) 95–98.
- [135] Colacicco G., Electrical potential at an oil/water interface, *Nature* 207 (1965) 936-938.
- [136] Kovalchuk N. M., Vollhardt D., Spontaneous nonlinear oscillation produced by alcohol transfer through water/alkane interface: an experimental study, *Colloids and surfaces A: Physicochem., Eng. Aspects* 291 (2006) 101–109.
- [137] Ostrovsky M. V., Ostrovsky R.M., Dynamic interfacial tension in binary systems and spontaneous pulsation of individual drops by their dissolution, *Journal of Colloid and Interface Science* 2 (1983) 392–401.
- [138] Sterling C. V., Scriven L. E., Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect, *A.I. Ch. E. Journal* 4 (1959) 514–523.
- [139] Rabinovich L. M., Vyazmin A., V., Buyevich Yu. A., Chemo – Marangoni convection, *Journal of Colloid and Interface Science* 173 (1995) 1–7.
- [140] Maeda K., Kihara S., Suzuki M., Matsui M., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 295 (1995) 183.
- [141] Kai S., Ooishi E., Imasaki M., Experimental study of nonlinear waves on interface between two liquid phases with chemical reaction, *Journal of the Physical Society of Japan* 54 (1985) 1274-1281.
- [142] Colacicco G., Reversal of potential across a liquid non-aqueous membrane with regard to membrane excitability, *Nature* 5001 (1965) 1045–1047.
- [143] Davies J. T., Rideal E., Interfacial potentials, *Can. J. Chem.*, 33 (1955) 947–960.
- [144] Nakata S, Ukitsu M, Morimoto M, Yoshikawa K., Electric current oscillation in a liquid membrane under voltage clamp conditions, *Materials Science and Engineering C3* (1995) 191-195.
- [145] Yoshikawa K., Nakato M., Self-pulsing at an oil/water interface in the presence of phospholipid, *Chem. Phys. Lett.*, 160 (1989) 623-626.

-
- [146] Czaplicka I., Badania oscylatorów z nitrobenzenową i nitrometanową membraną ciekłą zawierających kationowy surfaktant bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, praca doktorska, Gdańsk, **2005**
- [147] Szpakowska M., On the mechanism of oscillations in three-phase systems containing cationic surfactant nitrobenzene liquid membrane, *Ars Sep Acta* 3 (**2004**) 98-104.
- [148] Arai K., Fukuyama S., Kusu F., Takamura K., Electrical response of a water/octanol/water liquid membrane to taste substances, *Electrochemical Soc Japan* 63 (12) (**1995**) 1183–1188.
- [149] Yoshikawa K., Shoji M., Ishii T., Characteristic effects of taste-compounds on the dynamic behavior of oleate-monolayer, *Biochem. & Biophys. Research Comm.*, 160 (**1989**) 699-704.
- [150] Drzymała J., Właściwości wodnych roztworów i emulsji oleinianowych, Politechnika Wrocławska, Wrocław **1990**.
- [151] Zimmels Y., Lin I. J., Stepwise association properties of some surfactant aqueous solutions, *Colloid and Polymer. Sci.*, 252 (**1974**) 594–612.
- [152] Shan D. O., Bansal V. K., Chan K., Hsieh W. C., The structure, formation and phase-inversion of microemulsions, *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press, New York (**1977**) 293–337.
- [153] Zieliński R., Surfaktanty, towroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu **2000**.
- [154] Wung P. T. T., Mantsch H. H., Temperature-induced phase transition and structural changes in micellar solutions of sodium oleate observed by Raman scattering, *J. Phys. Chem.*, 87 (**1983**) 2436-2443.
- [155] Kuhna A., *Chemia Koloidów*, PWN, Warszawa **1957**.
- [156] Curat J. L., Perron R., Diagramme de phases du systeme oleate de sodium/esu, *Actes Congr. Mond-Soc. Int. Etude Corps.Gras.*, 1976, Sec.F., Naudet, M.Ucoiami, K. Uzzan A. Interg., Paris (**1976**) 51-63.
- [157] Mizerski W., *Tablice Chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa **1997**.
- [158] Hart H., *Organic chemistry. A short course*, Houghton Mfflin Company, Ed. 7. Boston **1987**.
- [159] Tanford C., *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*, John Wiley & Sons, New York **1980**, 90-95.

-
- [160] Zana R., Yiv S., Strazielle G., Lianos P., Solubility of alcohols in micellar solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 80 (1981) 208-223.
- [161] Gyenes I., Titrationen in nichtwässrigen medien, Ferdinand Enre Verlag, Stuttgart, 1970.
- [162] Produits Chimiques et Reactifs, Merck, 2002.
- [163] Słownik chemii praktycznej, Wydawnictwo Wiedza Powszechna Warszawa 1992.
- [164] Kołodziejczyk A., Naturalne związki organiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004.
- [165] Schuster H.G., Chaos deterministyczny, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
- [166] Takahashi K., Yasukawa H., Sugimura T., The strange attractor of chaotic voltage oscillation water-oil-water liquid membrane containing cationic surfactant, *Chemistry Letters* (1994) 2085–2088.
- [167] Ott E., Chaos w układach dynamicznych, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1997.
- [168] Hilborn R., Chaos and Nonlinear Dynamics, Oxford University Press 2000.
- [169] Scott S.K., Oscillations, waves and chaos in chemical kinetics, Oxford University Press 1995.
- [170] Strogatz S.T., Nonlinear dynamics and chaos, Persus Books Reading, Massachusetts 1994.
- [171] Nagashima H., Baba Y., Introduction to Chaos, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 1999.
- [172] Shen P., Kim J.T., Larter R., Lipkowitz K., Chaos in membrane oscillator, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 1571–1575.
- [173] Uemura T., Ishii T., Chaotic oscillation observed on the electric potential in artificial membranes with triolein and Span 80, *Materials Science and Engineering* 4 (1996) 115–119.
- [174] Elwakil A. S., Kennedy M. P., Three-phase oscillator modified for chaos, *Microelectronics Journal* 30 (1999) 863–867.
- [175] Berezowski M., Chaos w reaktorach chemicznych, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 22 (2001) 200–500.

-
- [176] Albahadily F.N., Schel M., An experimental investigation of periodic and chaotic electrochemical oscillations in the dissolution of copper in phosphoric acid, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4312–4319.
- [177] Schel M., Albahadily F. N., Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. II. A periodic-chaotic sequence, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 822–828.
- [178] Argoul F., Arneodo A., Richetti P., Roux C., Chemical chaos: from hints to confirmation, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 436–442.
- [179] Gollub J. P., Benson S.V., Many router to turbulent convection, *J. Fluid Mech.*, 3 (1980) 449–470.
- [180] Żebrowski J. J., Chaos a medycyna: fizyka w diagnostyce zaburzeń rytmu serca, Materiały XXXVI Zjazdu Fizyków Polskich – Toruń 2001.
- [181] Baker G. L., Gollub J. P., Wstęp do dynamiki układów chaotycznych, PWN, Warszawa 1998.
- [182] Stewart I., Czy Bóg gra w kości? Nowa matematyka chaosu, PWN, Warszawa 2001.
- [183] Kaplan D., Glass L., Understanding nonlinear dynamics, Springer-Verlag New York 1995.
- [184] Życzykowski K., Łoziński A., Materiały konferencyjne FOTON 80, 2003.
- [185] Addison P.S. Fractals and chaos, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 1997.
- [186] Bequette B. W., Process dynamics, Modelling, Analysis and Simulation, Rensselaer Polytechnic Institute 1998.
- [187] Kosiński R. A., Sztuczne sieci neuronowe: dynamika nieliniowa i chaos, WNT, Warszawa 2004.
- [188] Darowicki K., Krakowiak A., Zieliński A., *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) 233.
- [189] Qiu S., The undersampled discrete Gabor transform, *Transactions on Signal Processing* 5 (1998) 1221-1228.
- [190] Qian S., Chen D., Joint time-frequency analysis methods and applications, Prentice Hall PTR, 1996
- [191] PN-ISO 8402:1994 - Zarządzanie jakością i zapewnienie jakości. Terminologia.
- [192] Baryłko – Pikielna N., Zarys analizy sensorycznej żywności, WNT, Warszawa 1975.
- [193] Świdorski F., Żywność wygodna i żywność funkcjonalna, WNT, Warszawa 2003.

-
- [194] Ładoński W., Podstawy towaroznawstwa ogólnego, Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego, Wrocław **1994**.
- [195] Sudół S., Szymczak J., Haffer M., Marketingowe testowanie produktów, PWE, Warszawa **2000**.
- [196] Świdorski F., Towaroznawstwo żywności przetworzonej, Wyd. SGGW, Warszawa **1999**.
- [197] Krełowska-Kułas M., Badanie jakości produktów spożywczych, PWE, Warszawa **1993**.
- [198] PN-66/A-04020 - Analiza sensoryczna. Zasady ogólne.
- [199] Lempka A., Towaroznawstwo produktów spożywczych, PWE, Warszawa **1970**.
- [200] PN – EN 28402:**1993** Jakość. Terminologia.
- [201] PN – ISO 5496 : **1997** – Analiza sensoryczna. Metodologia. Wprowadzenie i szkolenie oceniających w wykrywaniu i rozpoznawaniu zapachów.
- [202] Toko K., Biomimetic sensor technology, Cambridge University Press, New York **2005**.
- [203] Szpakowska M., Marjańska E., Sztuczny sensor smaku, a zmysł smaku, *Chemik* 12 (**2007**) 576–580.
- [204] Torbicz W., Brzózka Z., Czujniki chemiczne i biochemiczne, Polskie Towarzystwo Techniki Sensorowej, Warszawa **1995**.
- [205] Holm F., Food Quality Sensors, FoodGroup Denmark, Denmark **2003**.
- [206] Bednarski W., Repsa A., Biotechnologia żywności, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa **2001**.
- [207] Schaertel B. J., Firstenberg-Eden R., Biosensors in the food industry: present and future, *J. Food Protectio* 10 (**1988**) 811-820.
- [208] Przybyt M., Zastosowanie biosensorów w analizie środków spożywczych, *Przemysł Spożywczy* 6 (**1999**) 28-35.
- [209] Leman J., Biosensory: potencjalne przyrządy pomiarowe w przemyśle mleczarskim, *Przemysł Mleczarski* 5 (**1994**) 122-125.
- [210] Filipiak M., Cholewo M., Anioła J., Wykorzystanie bioczujników do oznaczania mono- i disacharydów, *Przemysł spożywczy* 5 (**1993**) 134-135.
- [211] Thevenot D. R., Toth K., Durst R. A., Wilson G. S., Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification, *Biosensors & Bioelectronics* 16 (**2001**) 121-131.

-
- [212] Luong J.H.T.; Bouvrette P.; Male K.B., Developments and applications of biosensors in food analysis, *Trends in Biotechnology* 9 (1997) 369-377.
- [213] Guyton A. C., Text Book of Medical Physiology, W. B. Saunders and Company, Philadelphia 1981 613.
- [214] Margolskee R. F., The biochemistry and molecular biology of taste transduction, *Current Opinion in Neurobiology* 3 (1993) 526-531.
- [215] Smith D. V., Margolskee R.F., Poznać zmysł smaku, *Świat Nauki* 5 (2001) 46-53.
- [216] Bednarska A., Kostyra H., Smakowitość żywności, *Przemysł Spożywczy* 9 (1997) 55-62.
- [217] Praffman C., Handbook of physiology, neurophysiology, Oxford University Press, American Physiological Society, Washington 1959.
- [218] Lindeman B., Taste reception, *Physiological Reviews* 3 (1996) 719-765.
- [219] Bigiani A., Ghisaroni V., Fieni F., Channels as taste receptors In vertebrates, *Progress in Biophysics & Molecular Biology* 83 (2003) 193-225.
- [220] PN – ISO 3972 : 1998 – Analiza sensoryczna. Metodologia. Metoda sprawdzania wrażliwości smakowej.
- [221] Akiyama H., Toko K., Yamafuji K., Detection of taste substances using impedance change of phospholipid Langmuir-Blodgett membrane, *Jpn. J Appl Phys.*, 35 (1) (1996) 5516-5521.
- [222] Wilska-Jeszka J., Sikorski Z. (red.), Monosacharydy i oligosacharydy. Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności, WNT, Warszawa 1996.
- [223] Mojet J., Hazelhof E., Heidema J., Taste perceptron with age: generic Or specific losses in threshold sensitivity to the five Basic tastes?, *Chem. Senses* 26 (2001) 845-860.
- [224] Coultate T. P., Food the chemistry of its components, *The Chemical Educator* 1 (1998) 1-2.
- [225] Schallenberger R. C., Handbook of sensory physiology, Springer-Verlag, Berlin 1982.
- [226] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 23 kwietnia 2004r. (Dz. U. nr 94 poz. 933) w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu.
- [227] Schweizer-Berberich P. M., Vaihinger S., Göpel W., Characterisation of food freshness with sensor arrays, *Sensors and Actuators B* 18-19 (1994) 282-290.
- [228] Pecul M., Elektroniczne nosy, *Wiedza i Życie* 7 (1998) 21-26.

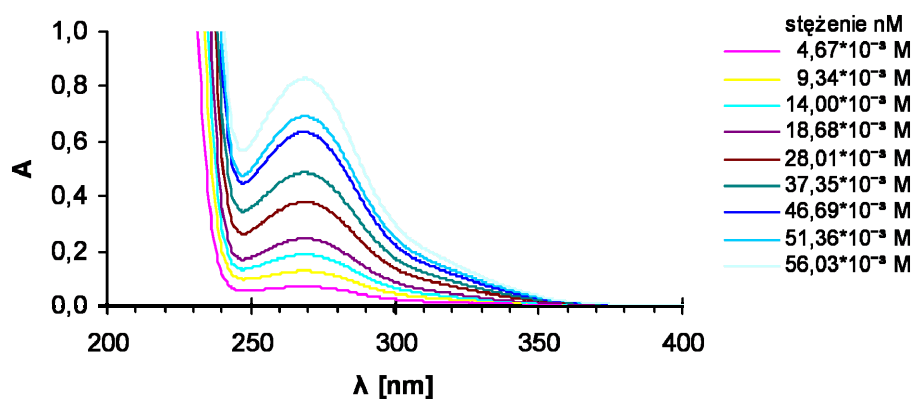
-
- [229] Pecul M., Elektroniczny język?, *Wiedza i Życie* 11 (1998).
- [230] Arlett P. N., Elliot J. M., Gardner J. W., Electronic noses and their application in the food industry, *Food Technology* 12 (1997) 44-48.
- [231] Gardner J. W., Bartlett P. N., A brief history of electronic noses, *Sensors and Actuators B* 18-19 (1994) 211-220.
- [232] Tan T., Schmidt V., Isz S., Electronic tongue: a new dimension in sensory analysis, *Food Technology* 10 (2001) 44-50.
- [233] Toko K., Murata T., Matsuno T., Kikkawa Y., Yamafuji K., Taste map of beer by a multichannel taste sensor, *Sensor Mater* 4 (1992) 145-151.
- [234] Hayashi K., Toko K., Yamanaka M., Yoshihara H., Yamafuji K., Ikezaki H., Toukubo R., Sato K., Electric characteristics of lipid-modified monolayer membranes for taste sensors, *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 55-61.
- [235] Baldacci S., Matsuno T., Toko K., Stella R., Rossi D., Discrimination of wine using taste and smell sensors, *Sensors and Materials* 3 (1998) 185-200.
- [236] Hayashi K., Yamafuji K., Toko K., Ozaki N., Yoshida T., Iiyama S., Nakashima N., Effect of taste substances of electric characteristics of a lipid cast membrane with a single pore, *Sensors and Actuators B* 16 (1989) 25-42.
- [237] Toko K., Electronic sensing of tastes. In *Sensors Update.*, eds. Baltes, H., Gopel, W. and Hesse, J. Wiley VCH, Weinheim. 3 (1998) 131-160.
- [238] Toko K., Taste sensor with global sensitivity, *Mat. Sci. Eng. C* 4 (1996) 69-92.
- [239] Toko K., Matsuno T., Yamafuji K., Hayashi K., Ikezaki H., Sato K., Kawarai S., Multichannel Taste Sensor Using Electric Potential Changes in Lipid Membranes *Biosens Bioelectron.*, 9 (1994) 359-364.
- [240] Kalinowski S., Elektrochemia membran lipidowych: od błon komórkowych do biosensorów, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińskiego – Mazurskiego, Olsztyn 2004.
- [241] Toko K., A taste sensor, *Meas. Sci. Technol.*, 9 (1998) 1919-1936.
- [242] Iiyama S., Miyazaki Y., Hayashi K., Toko K., Yamafuji K., Ikezaki H., Sato K., Highly sensitive detection of taste substances using monolayer lipid membrane, *Sensors and Materials* 1 (1992) 21-27.
- [243] Hayashi K., Matsuki Y., Toko K., Murata T., Yamafuji Ke., Yamafuji Ka., Sensing of “umami” taste and synergistic effects with synthetic lipid membrane, *Sensor and Materials* 1-6 (1989) 321-334.

-
- [244] Fukunaga T., Toko K., Mori S., Nakabayashi Y., Kanda M., Quantification of taste of coffee using sensor with global selectivity, *Sensors and Materials* 1 (1996) 47–56.
- [245] Arikawa Y., Toko K., Ikrzaki H., Shinha Y., Ito T., Ogumi I., Baba S., Analysis of sake taste using multielectrode taste sensor, *Sensors and Materials* 4 (1995) 261-270.
- [246] Iiyama S., Yashiro M., Toko K., Quantitative sensing of mineral water with multichannel taste sensor, *Sensors and Materials* 7 (1995) 191-201.
- [247] Toko K., Electronic sensing of the taste of beer and other foodstuffs, *Electron. Devices Meeting* (1995) 143-148.
- [248] Szwacki J., Lsowska – Oleksiak A., Szpakowska M., Polymer membranes loaded with lipids for taste sensing: electrochemical impedance spectroscopy studies, *Desalination* 198 (2006) 1-7.
- [249] Szpakowska M., Szwacki J., Badania nad potencjometrycznymi sensorami smaku *Chemik* 7/8 (2005) 425-428.
- [250] Szwacki J., Badania układów z membraną ciekłą lub pseudociekłą w aspekcie potencjometrycznych czujników smaku, *Rozprawa doktorska* 2006.
- [251] Vlasov Y.G., Legin A. V., Rudnitskaya A. M., D’Amico A., Di Natale C., Electronic tongue – new analytical tool for liquid analysis on the basis of non-specific sensors and methods of pattern recognition, *Sensor Actuat B* 6 (2000) 235-236.
- [252] Legin A. V., Rudnitskaya A. M., Vlasov Y.G., Di Natale C., D’Amico A., The features of the electronic tongue in comparison with the characteristics of the discrete ion-selective sensors, *Sensor Actuat B* 58 (1999) 464-468.
- [253] Legin A. V., Rudnitskaya A. M., Vlasov Y.G., Di Natale C., Mazzone E., D’Amico A., Application of electronic tongue for qualitative and quantitative analysis of complex liquid media, *Sensor Actuat B* 65 (2000) 232-234.
- [254] Legin A. V., Rudnitskaya A. M., Vlasov Y.G., Di Natale C., Davide F., D’Amico A., Tasting of beverages using an electronic tongue, *Sensor Actuat B* 44 (1997) 291-296.
- [255] Lvova L., Legin A., Vlasov Y., Sig Cha G., Nam H., Multicomponent analysis of Korean green tea by means of disposable all-solid-state potentiometric electronic tongue microsystem, *Sensor Actuat B* 95 (2000) 391-399.
- [256] Lvova L., Kim S.S, Legin A., Vlasov Y., Yang J.S., Cha G.S., Nam H., All-solid-state electronic tongue and its application for beverage analysis, *Anal Chim Acta* 468 (2002) 303–314.

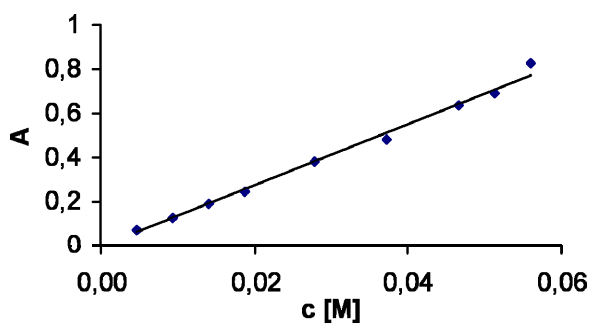
-
- [257] Martynez-Manez R., Soto J., Garcia-Breijo E., Gil L., Ibanez J., Llobet E., An “electronic tongue” design for the qualitative analysis of natural waters, *Sensor Actuat B* 104 (2005) 302–307.
- [258] Llobet E., Hines E., Garden J., Bartlett P., Mottram T., Fuzzy ARTMAP based electronic nose data analysis, *Sensor Actuat B* 61 (1999) 183–190.
- [259] Szpakowska M., Szwacki J., Lisowska-Oleksiak A., Investigation of some taste substances using a set of electrodes with lipid-modified membranes, *Desalination* 163 (2004) 55-59.
- [260] Holmin S., Spangeus P., Krantz-Rulcker C., Winqvist F., Compression of electronic tongue data based on voltammetry – a comparative study, *Sensor Actuat B* 76 (2001) 455-464.
- [261] Winqvist F., Lundstrom I., Wide P., A hybrid electronic tongue, *Anal Chim Acta* 406 (2000)147-157.
- [262] Winqvist F., Krantz-Rulcker C., Wide P., Lundstrom I., The combination of an electronic tongue and an electronic nose, *Sensor Actuat B* 58 (1999) 512-517.
- [263] Winqvist F., Wide P., Lundstrom I., Monitoring of freshness of milk by an electronic tongue on the basis of voltammetry, *Meas Sci Technol.*, 9 (1998) 1937-1946.
- [264] Kanai Y., Shimizu M., Uchida H., Nakahara H., Zhou C. G., Maekawa H., Integrated taste sensor using surface photovoltage technique, *Sensors and Actuators B* 20 (1994) 175-179.
- [265] Winqvist F., Wide P., Lundström I., An electronic tongue based on voltammetry, *Analytica Chimica Acta* 357 (1997) 21-31.
- [266] Arrieta A., Rodriguez-Mendez M.L., de Saja J.A., Langmuir-Blodgett film and carbon paste electrodes based on phthalocyanines as sensing units for taste, *Sensor Actuat B* 95 (2003) 357-365.
- [267] Ivarsson P., Kikkawa Y., Winqvist F., Krantz – Rülcker C., Höjer N. E., Hayashi K., Toko K., Lundström I., Comparison of a voltammetric electronic tongue and a lipid membrane taste sensor, *Anal. Chim. Acta* 449 (2001) 59-68.
- [268] Riul Jr A., Malmergrim R.R., Fonesca F.J., Mattoso L. H. C., An artificial taste sensor based on conducting polymers, *Biosens. Bioelectron.*, 18 (2003) 1365-1369.
- [269] Riul A., Gallardo A.M., Mello S.V., Bone S., Taylor D.M., Mattoso L.H.C., An electronic tongue using polypyrrole and polyanilina, *Synth. Met.*, 132 (2003) 109–116.

-
- [270] Iiyama S., Toko K., Yamafuji K., A highly sensitive frequency change by odorants in the electric oscillation of a lipid membrane, *Sen. Mat.*, 3 (1991) 1-7.
- [271] Saida Y., Matsuno T., Toko K., Yamafuji K., Nonlinear dynamice In a theoretical model of excitable lipid membrane, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 62 (1993) 2934-2941.
- [272] Cygański A., Podstawy metod elektroanalitycznych, WNT, Warszawa 1999.
- [273] Atkins P, Chemia fizyczna , Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [274] Dutkiewicz E. T., Fizykochemia powierzchni, WNT, Warszawa 1998.
- [275] Kęcki Z., Podstawy spektroskopii molekularnej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
- [276] C. N. R. Rao: Spektroskopia elektronowa związków organicznych, PWN, Warszawa 1982.
- [277] Zieliński W., Rajca A., Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1995.
- [278] Nowicka – Jankowska T, Wieteska E, Gorczyńska K, Michalik A., Spektrofotometria UV/VIS w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 1988.
- [279] Anastasiu S., Jelescu E., Środki powierzchniowo czynne, Warszawa 1973.
- [280] Szpakowska M., Płocharska-Jankowska E., B. Nagy O., Molecular mechanizm and chemical kinetic description of nitrobenzene liquid membrane oscillator containing benzyldimethyltetradecylammonium chloride surfaktant, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 15503–15512.
- [281] Phillips J. P., Nachod F. C., Organic electronic spectral data, A Division of John Wiley & Sons, New York 1959.
- [282] Atlas Absorbtion spectra in the ultraviolet an visible region, vol. II, Publishing house of the Hungeryan Academy of Sciences, Budapest 1961 369
- [283] Cussler E. L., Diffusion Mass transfer in fluid systems, Cambridge University Press 1984.

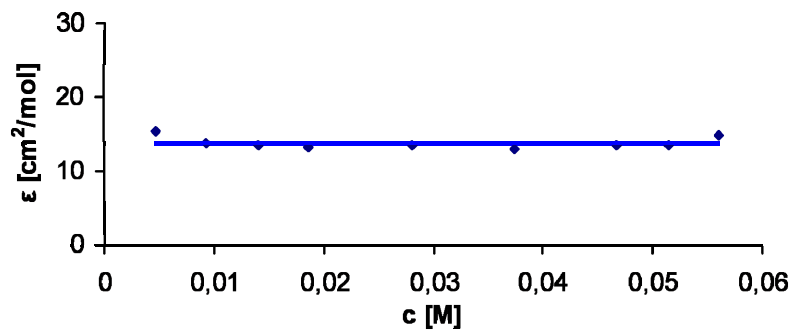
ANEKS NR 1. WIDMA SPEKTROFOTOMETRYCZNE NITOMETANU I 2,2'-BIPIRYDINY W WODZIE



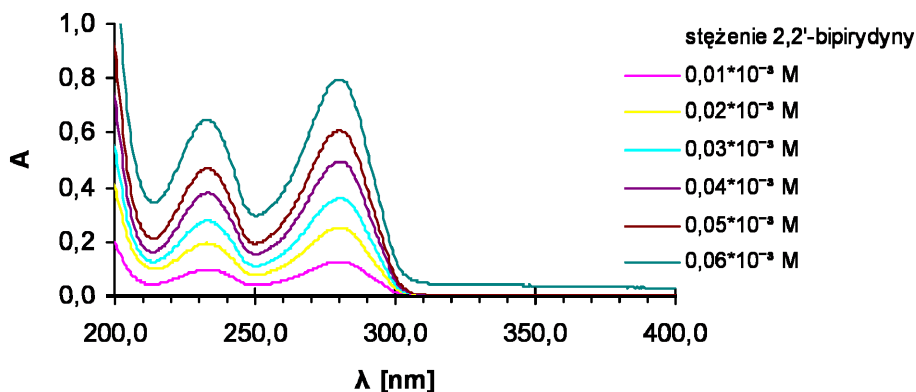
Rys. A1.1. Widma absorpcyjne nitrometanu w roztworze wodnym



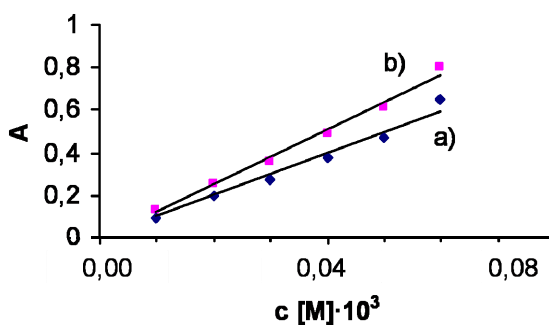
Rys. A1.2. Zależności absorpcji od stężenia nitrometanu w roztworze wodnym.



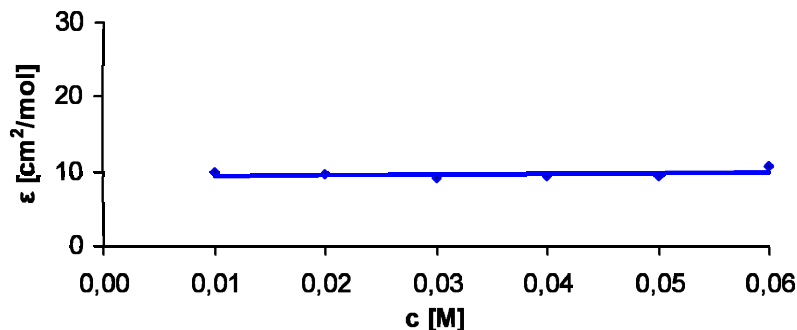
Rys. A1.3. Zależność współczynnika absorpcji od stężenia nitrometanu w wodzie przy $\lambda_{\text{max}} = 268,5$ nm.



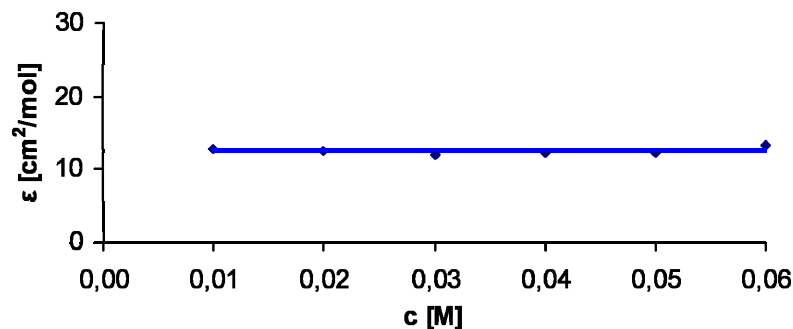
Rys. A1.4. Widma absorpcyjne 2,2'-bipirydyny rozpuszczonej w wodzie.



Rys. A1.5. Zależności absorpcji od stężenia 2,2'-bipirydyny w roztworze wodnym; a) $\lambda_{\max} = 233,0$ nm b) $\lambda_{\max} = 280,0$ nm; odnośnik – woda, $l=1$ cm.

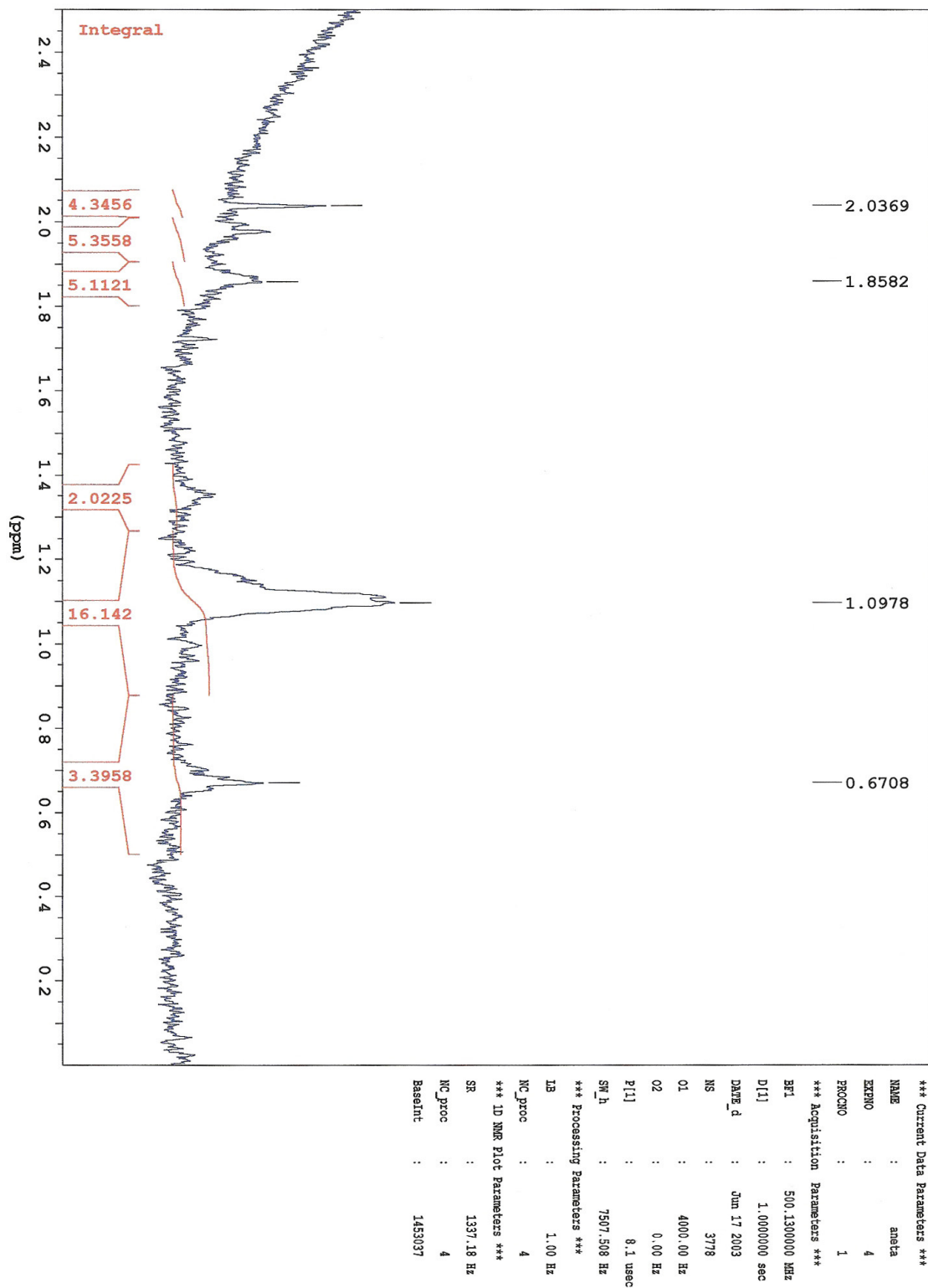


Rys. A1.6. Zależność współczynnika absorpcji od stężenia 2,2'-bipirydyny w wodzie przy $\lambda_{\max} = 233$ nm; odnośnik woda, ($l=1$ cm).

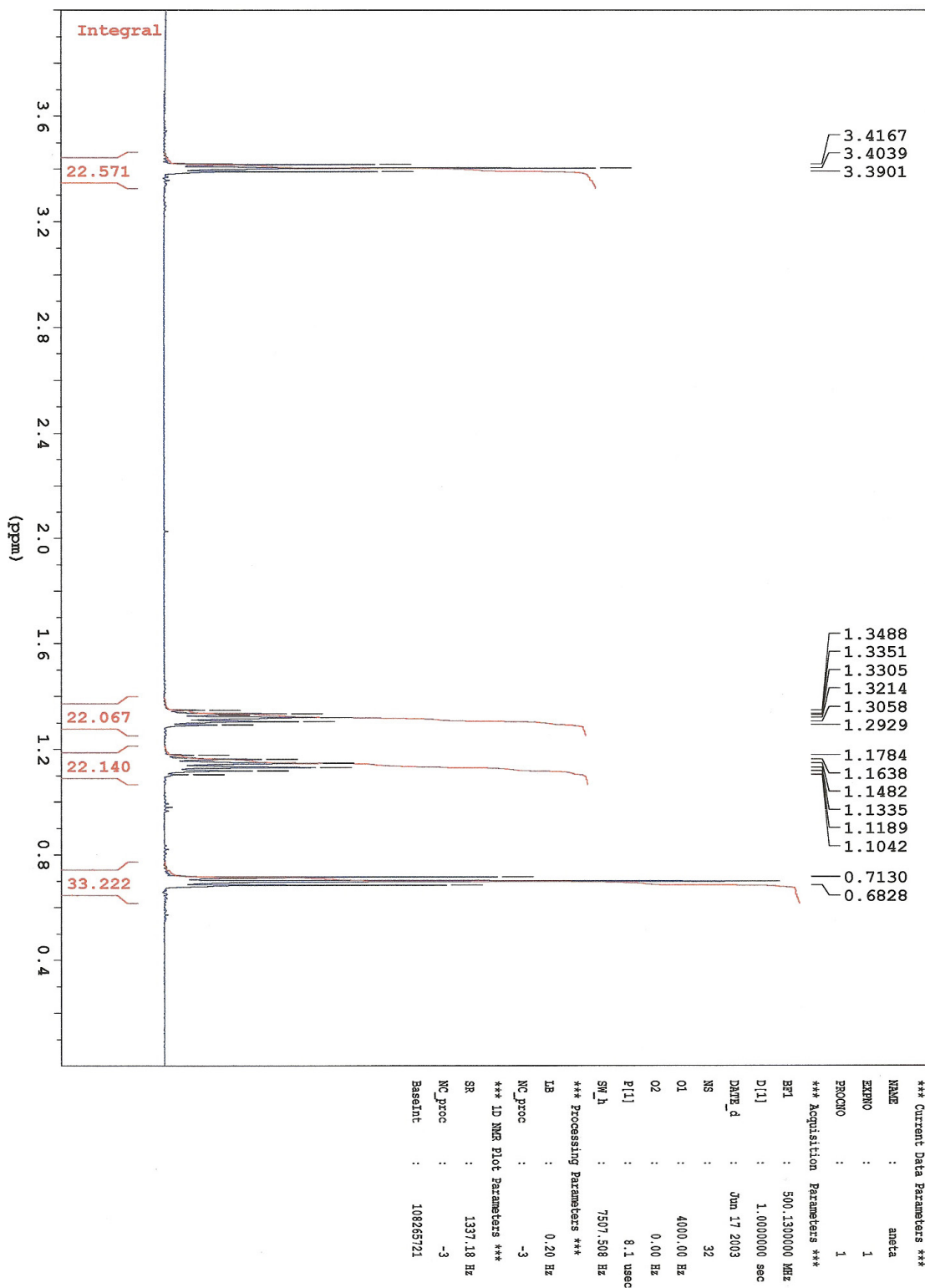


Rys. A1.7. Zależność współczynnika absorpcji od stężenia 2,2'-bipirydyny w wodzie przy $\lambda_{\max} = 280$ nm; odnośnik woda, ($l=1$ cm).

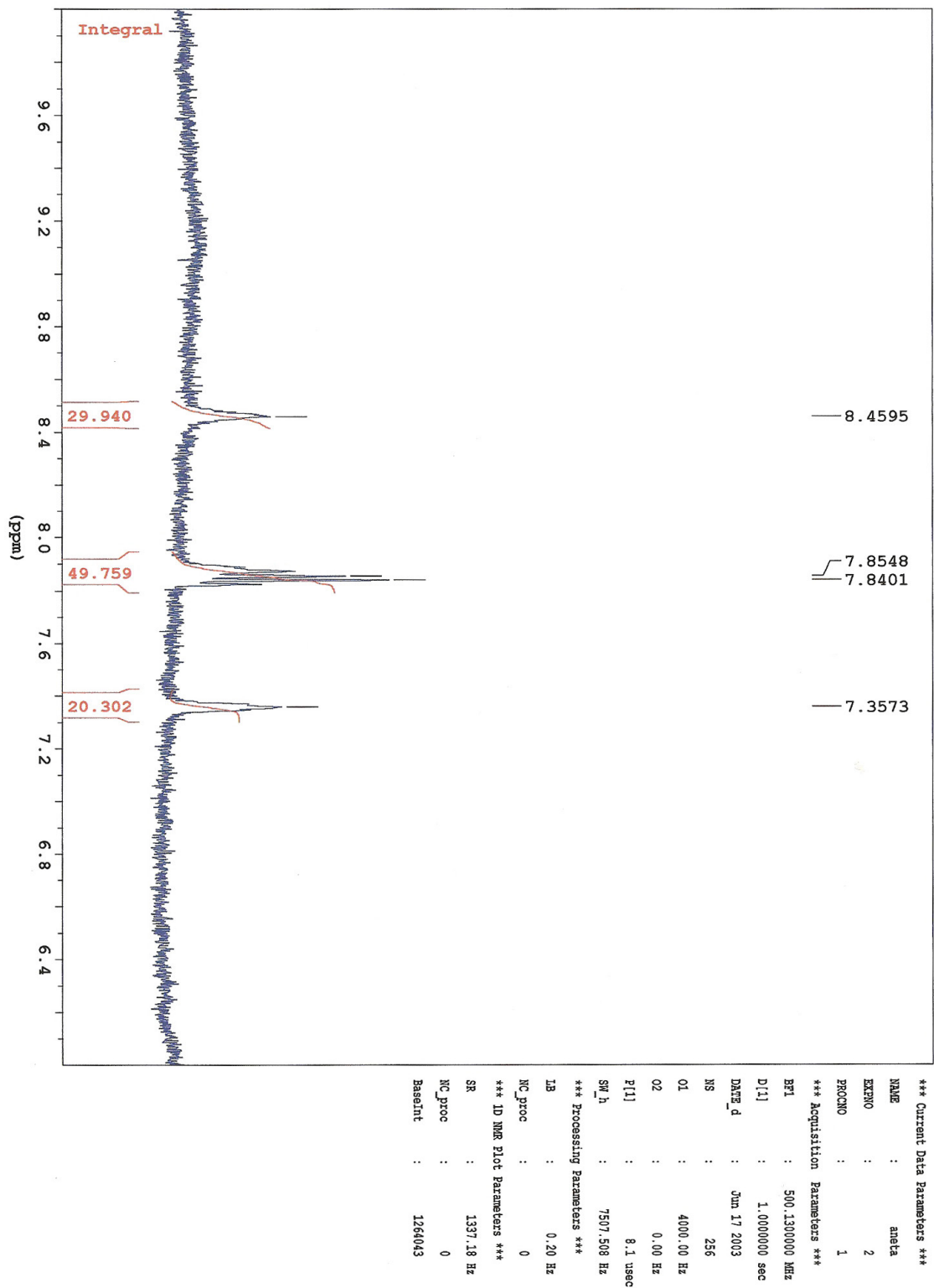
ANEKS NR 2. WIDMA ¹H-NMR WYBRANYCH SKŁADNIKÓW FAZ OSCYLATORA IV



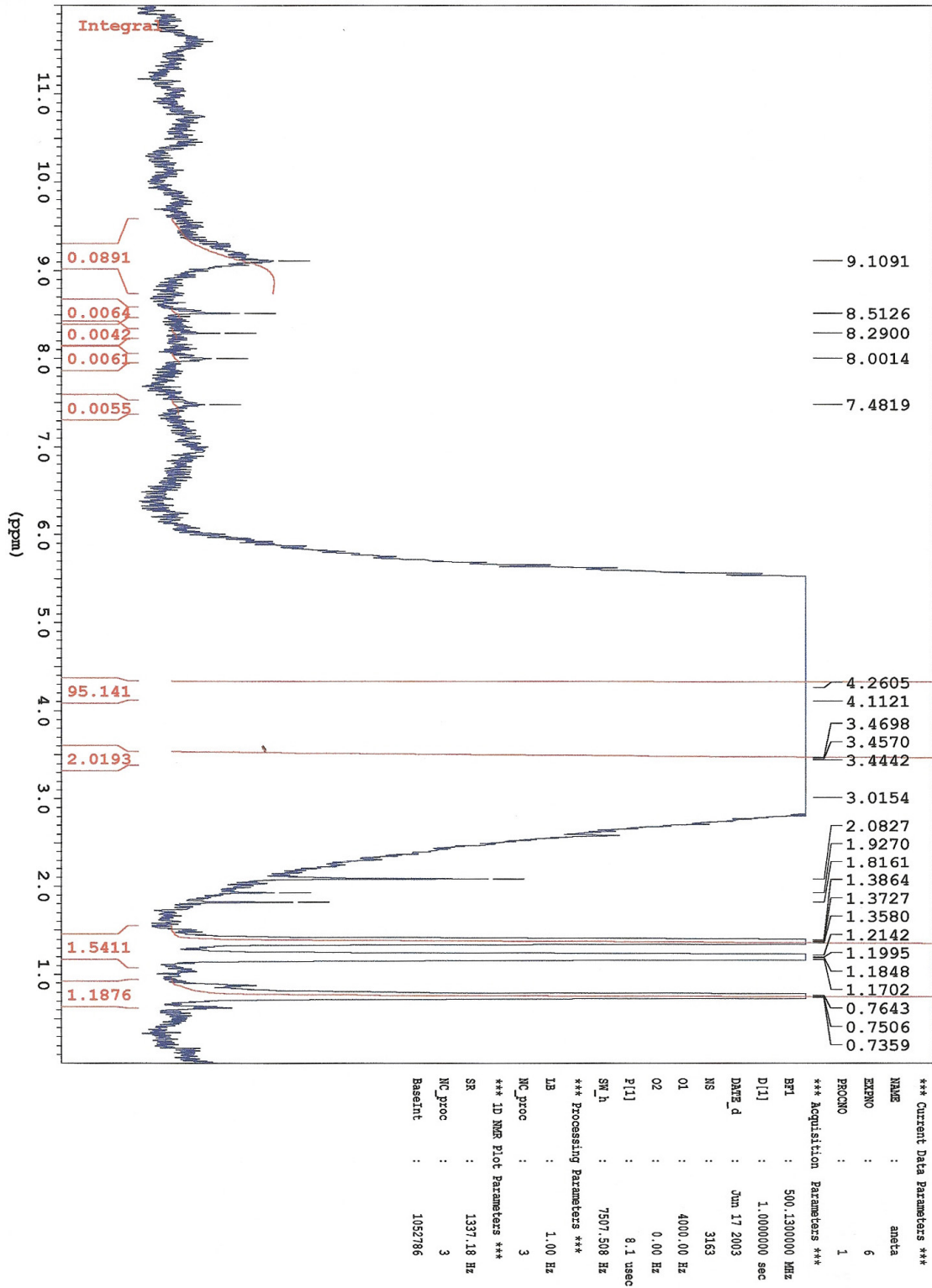
Rys. A2.1. Widmo ¹H-NMR próbki wzorcowej oleinian sodu rozpuszczonego w wodzie wysyczonej nitrometanem.



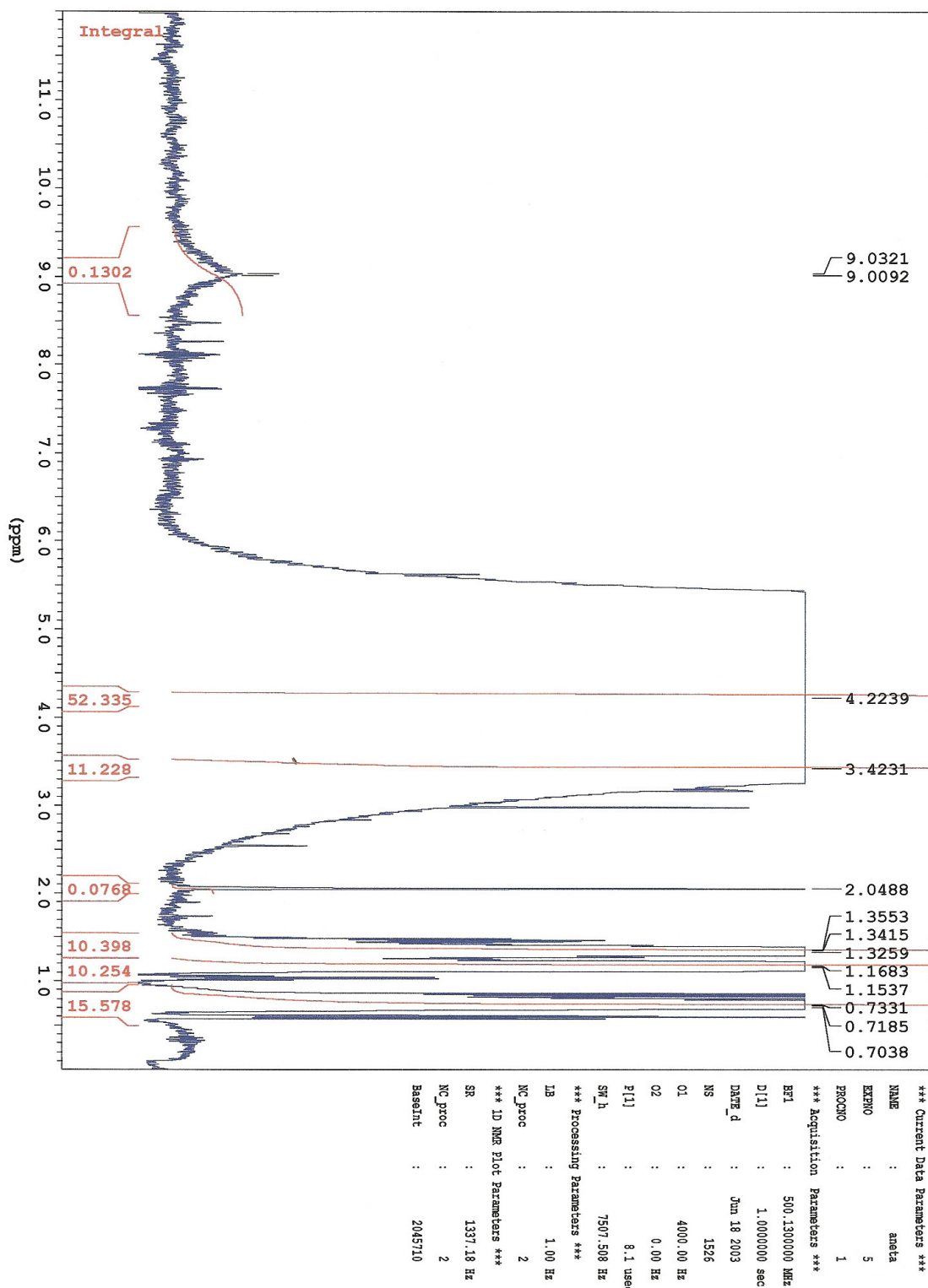
Rys. A2.2. Widmo ^1H -NMR próbki wzorcowej n-butanolu rozpuszczonego w wodzie wysyczonej nitrometanem.



Rys. A2.3. Widmo ^1H NMR próbki wzorcowej 2,2'-bipirydyny rozpuszczonej w nitrometanie wysyconym wodą.

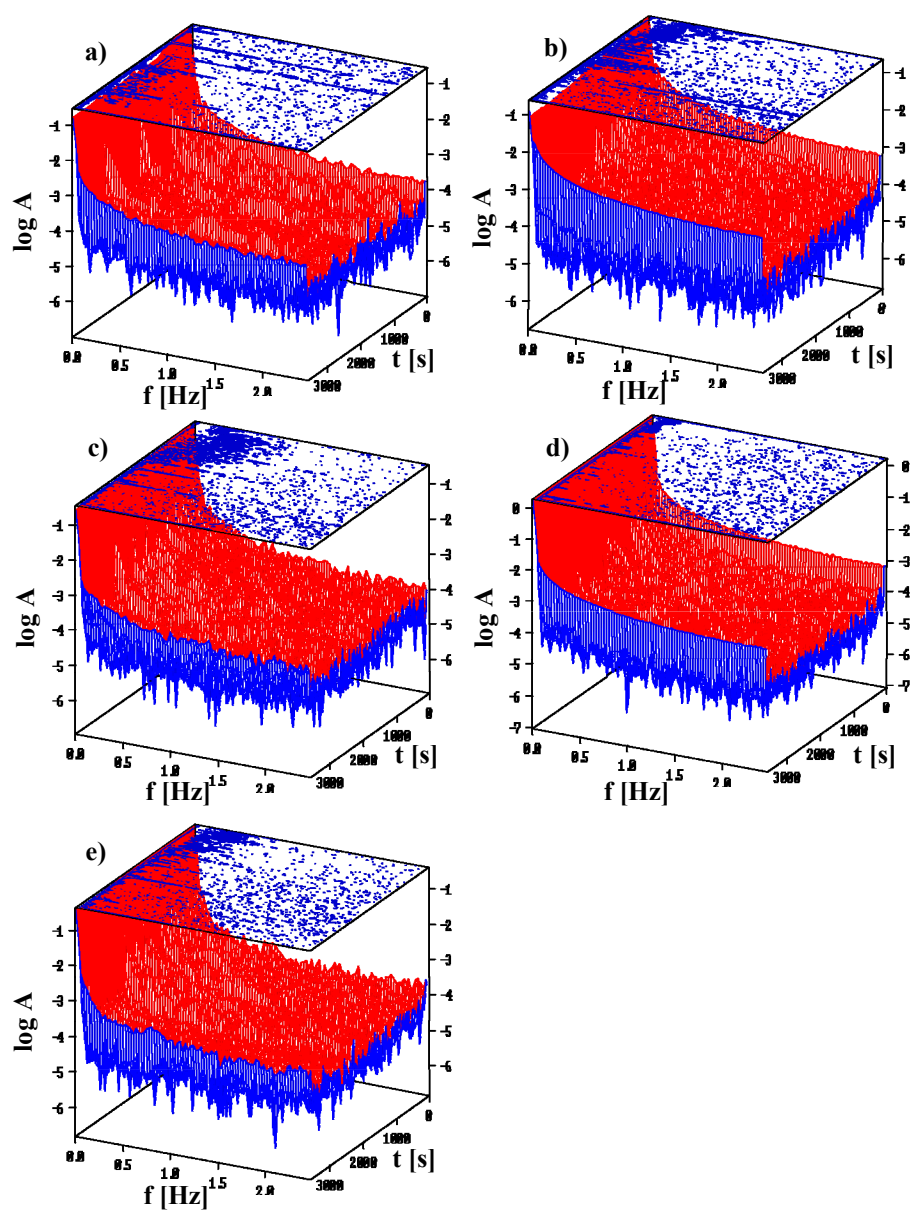


Rys. A2.4. Widmo ^1H -NMR fazy akceptorowej oscylatora IV po czasie 3600 s.

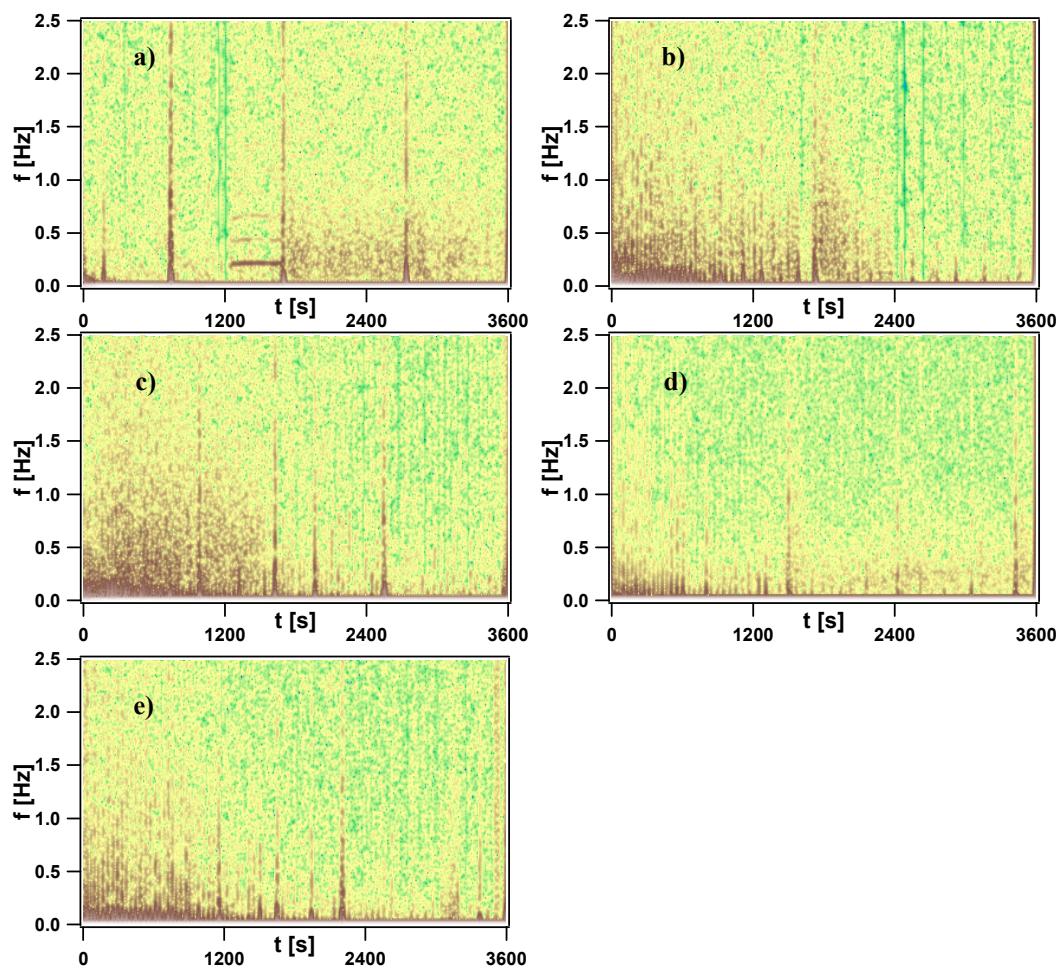


Rys. A2.5. Widmo ^1H NMR fazy donorowa oscylatora IV po czasie 3600 s.

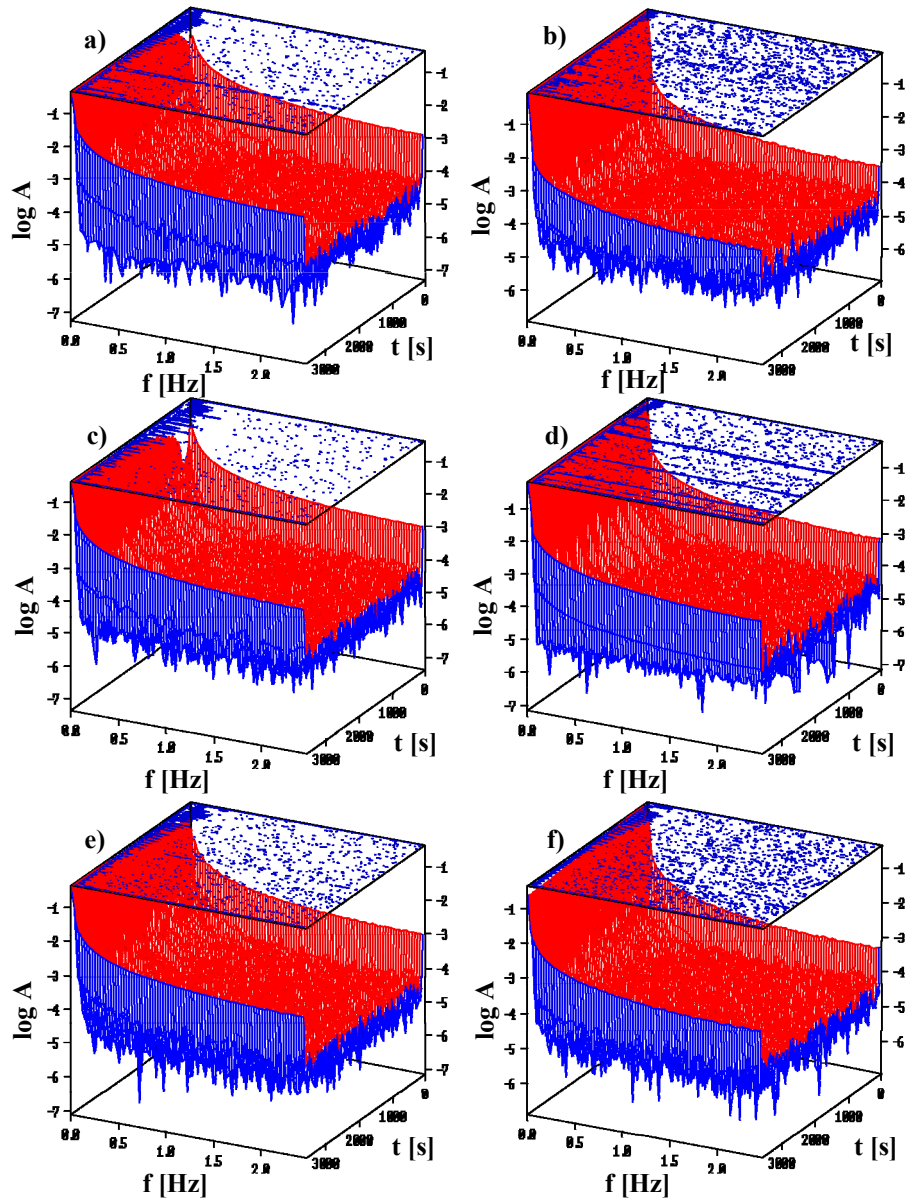
ANEKS NR 3. WIDMA MOCY I PRZEKROJE WIDM MOCY OSCYLATORÓW II - V



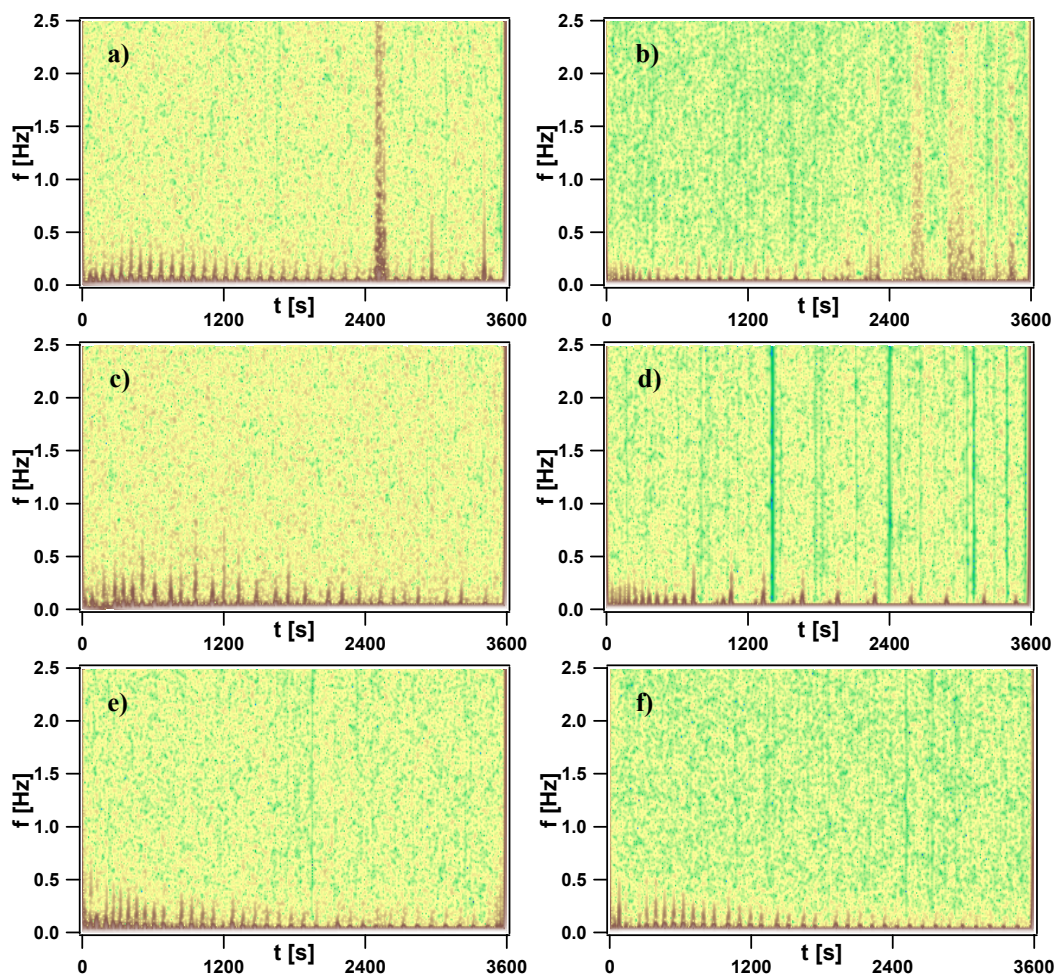
Rys. A3.1. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla oscylatora II o składzie fazy akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M).



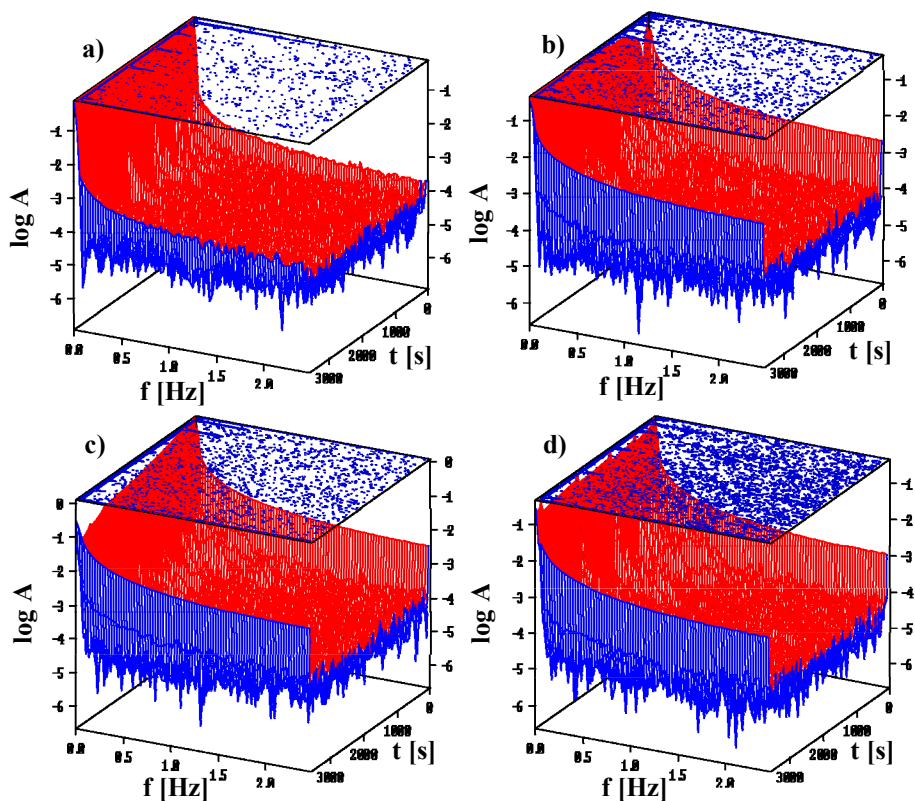
Rys. A3.2. Przekroje widm mocy dla **oscylatora II** o składzie fazy akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M).



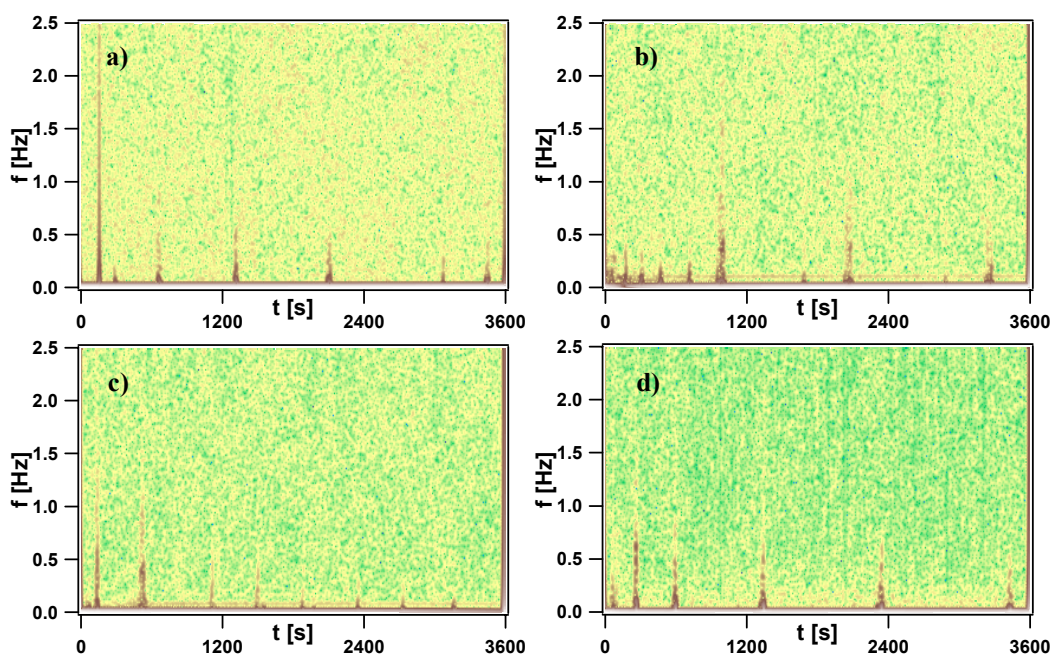
Rys. A3.3. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla oscylatora III o składzie fazy akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M), f) glutaminian sodu (0,1 M).



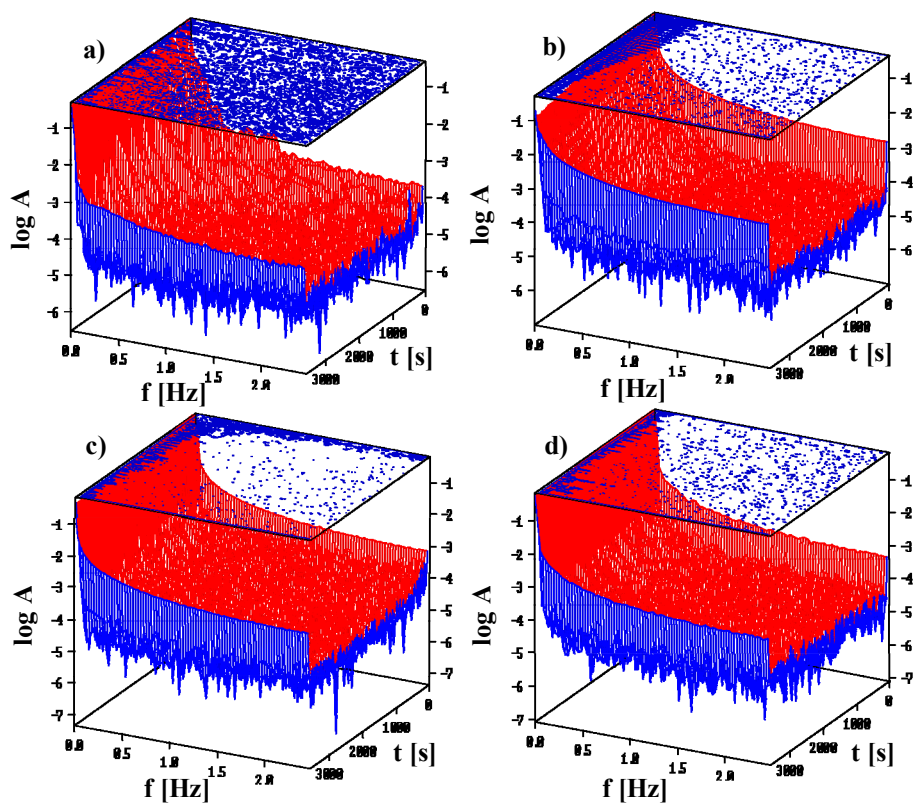
Rys. A3.4. Przekroje widm mocy dla **oscylatora III** o składzie fazy akceptorowej: a) woda, b) NaCl (0,1 M), c) sacharoza (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1 M), e) kofeina (0,05 M), f) glutaminian sodu (0,1 M).



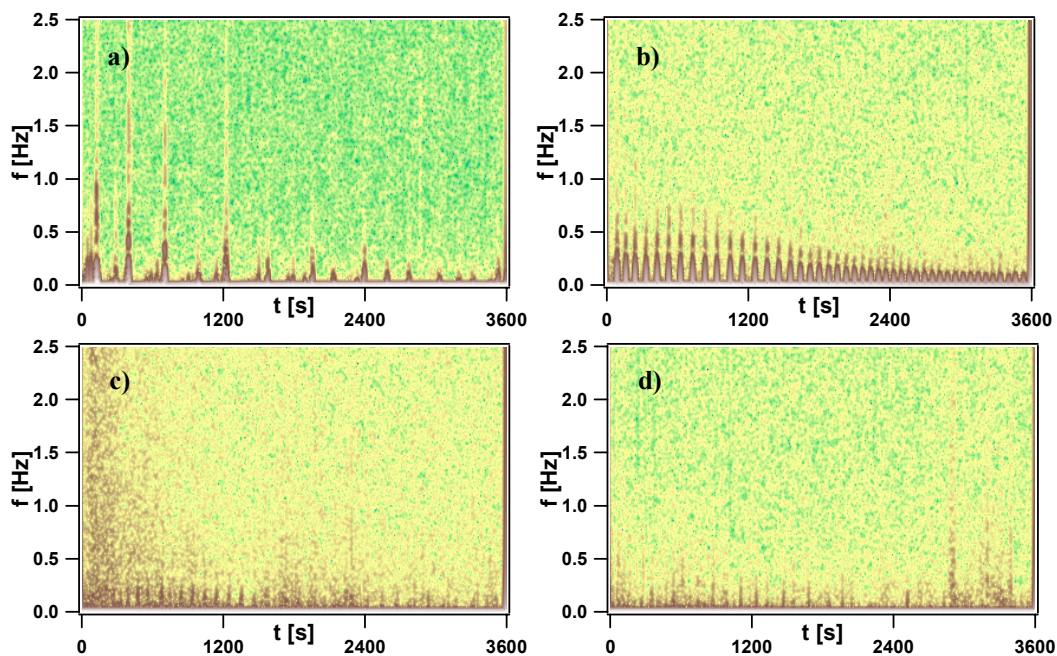
Rys. A3.5. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla **oscylatora IV** o składzie fazy akceptorowej: a) NaCl (0,1 M), b) sacharoza (0,1 M), c) kwas octowy (0,1 M), d) chlorowodorek chininy (0,05 M).



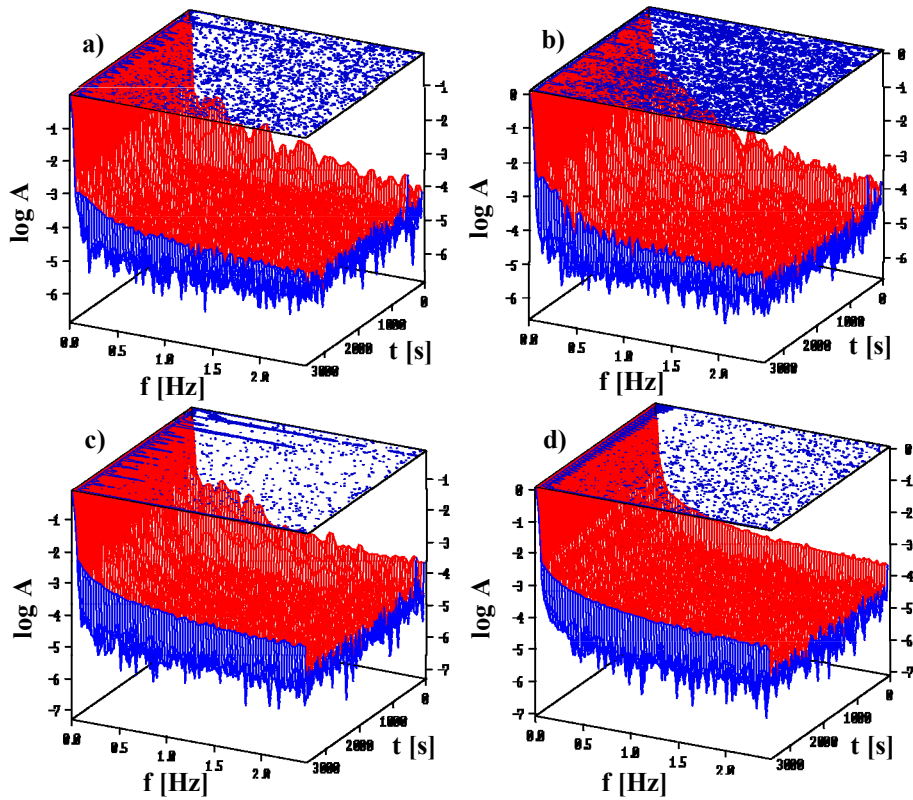
Rys. A3.6. Przekroje widm mocy dla **oscylatora IV** o składzie fazy akceptorowej: a) NaCl (0,1 M), b) sacharoza (0,1 M), c) kwas octowy (0,1 M), d) chlorowodorek chininy (0,05 M).



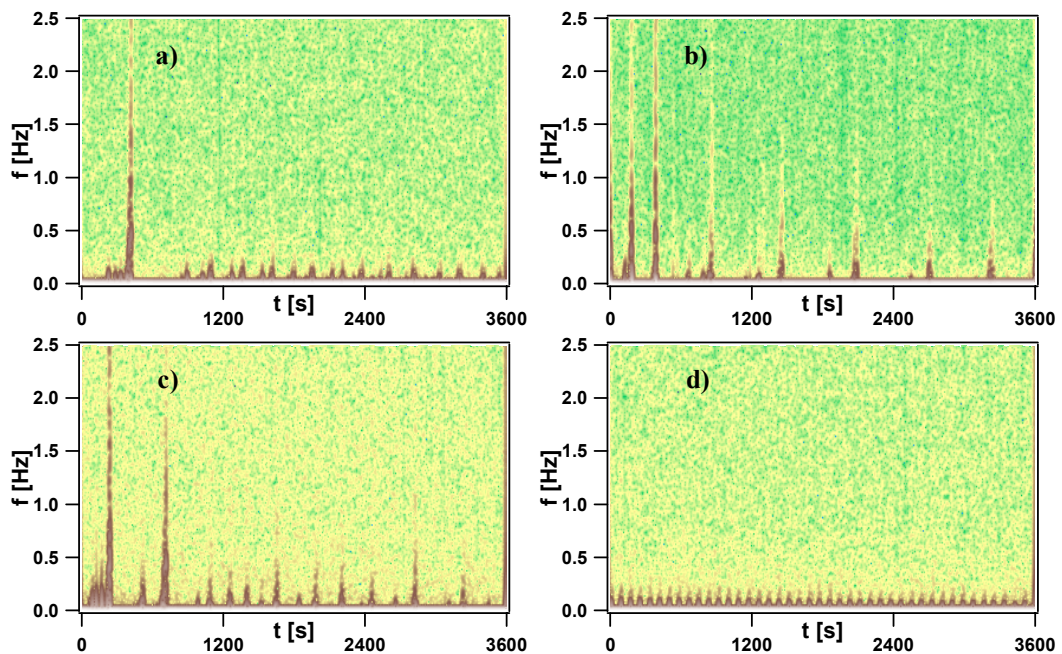
Rys. A3.7. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) KBr (0,1 M), b) NaCl (0,1 M), c) KCl (0,1 M), d) NH₄Cl (0,1 M).



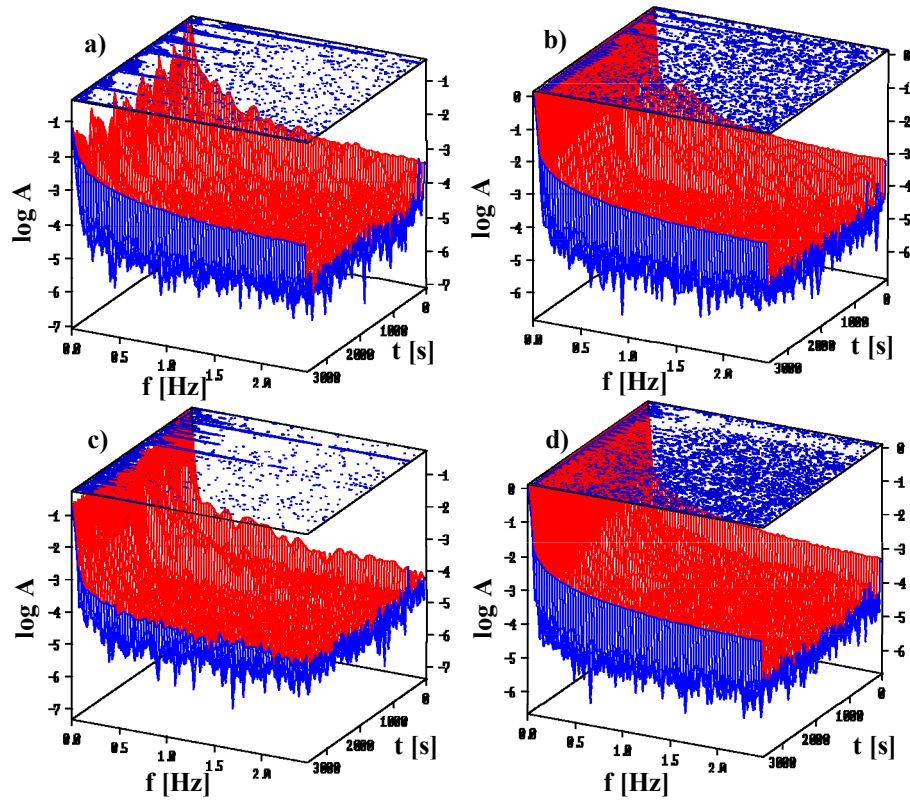
Rys. A3.8. Przekroje widm mocy dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) KBr (0,1 M), b) NaCl (0,1 M), c) KCl (0,1 M), d) NH₄Cl (0,1 M).



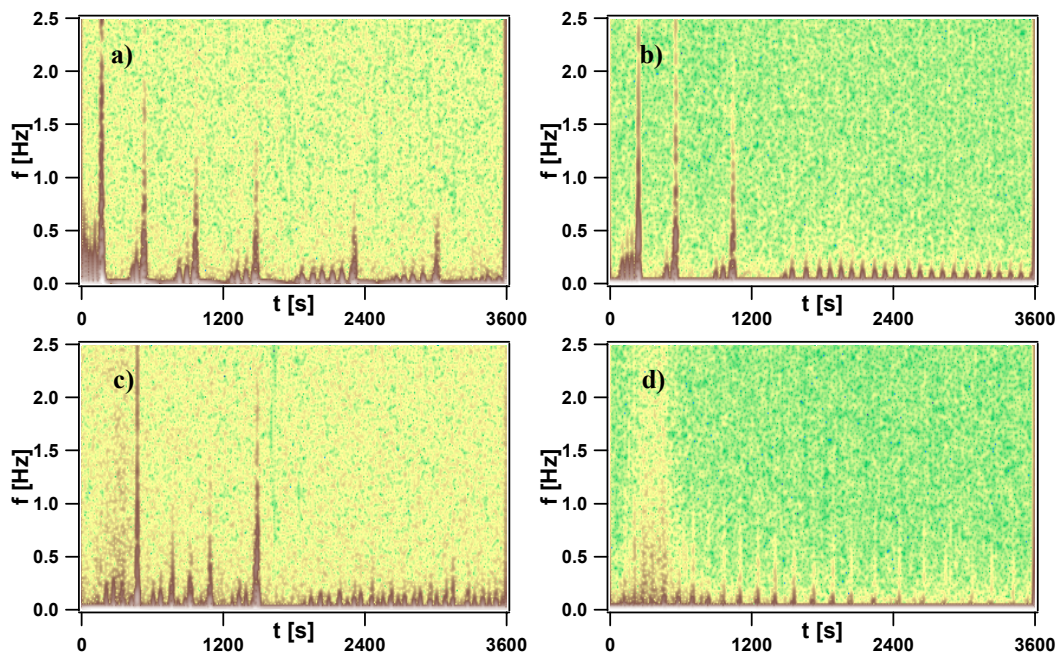
Rys. A3.9. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) glukoza (0,1 M), b) fruktoza (0,1 M), c) laktoza (0,1 M), d) sacharoza (0,1 M).



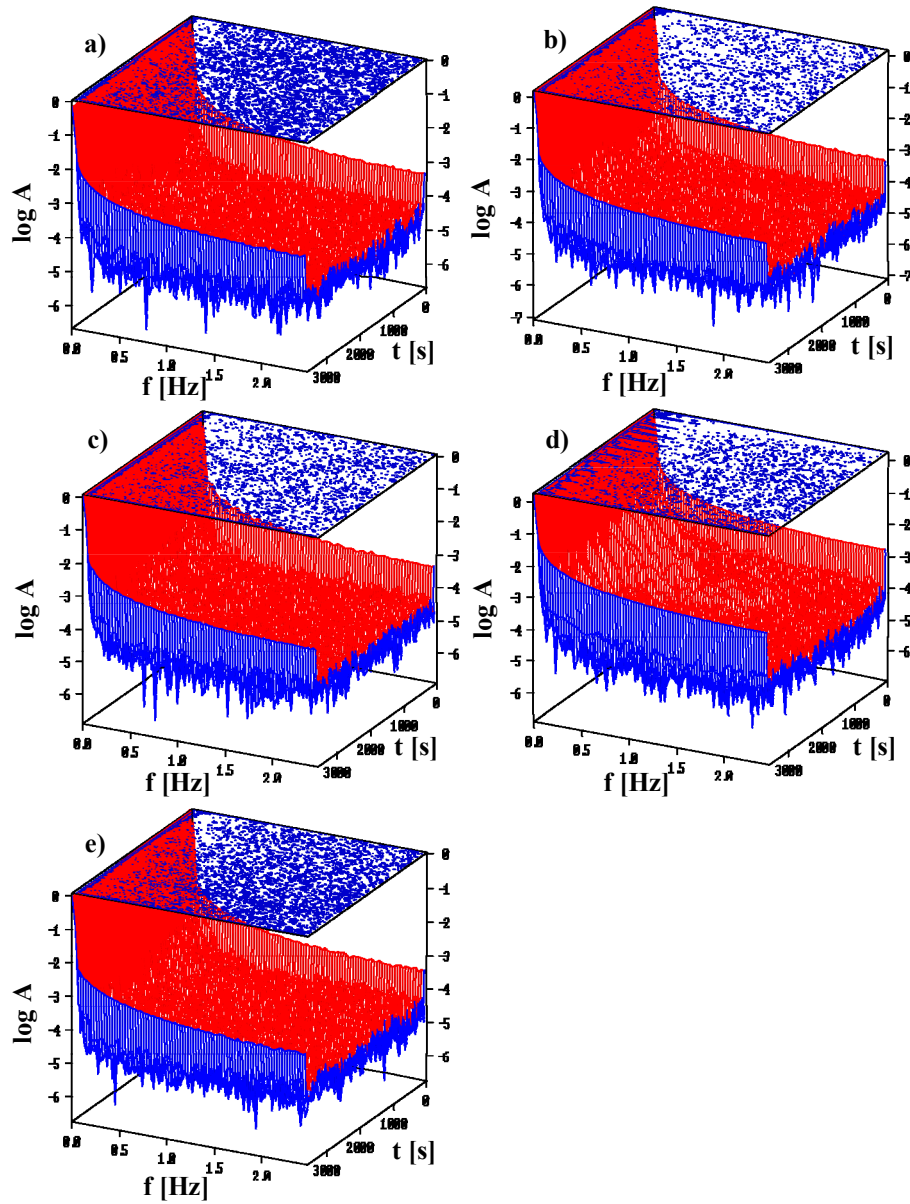
Rys. A3.10. Przekroje widm mocy dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) glukoza (0,1 M), b) fruktoza (0,1 M), c) laktoza (0,1 M), d) sacharoza (0,1 M).



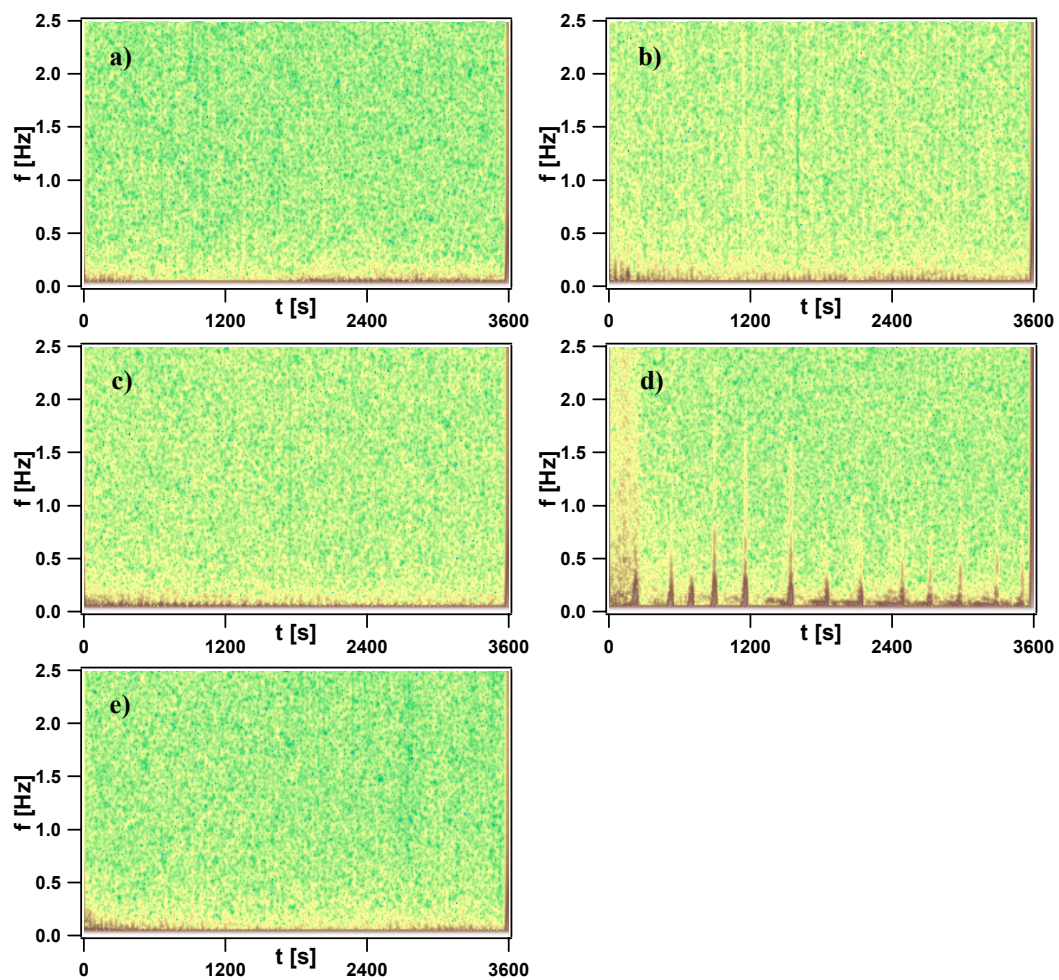
Rys. A3.11. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) cyklamat (0,01 M), b) aspartam (0,01 M), c) acesulfam K (0,01 M), d) sacharyna (0,01 M).



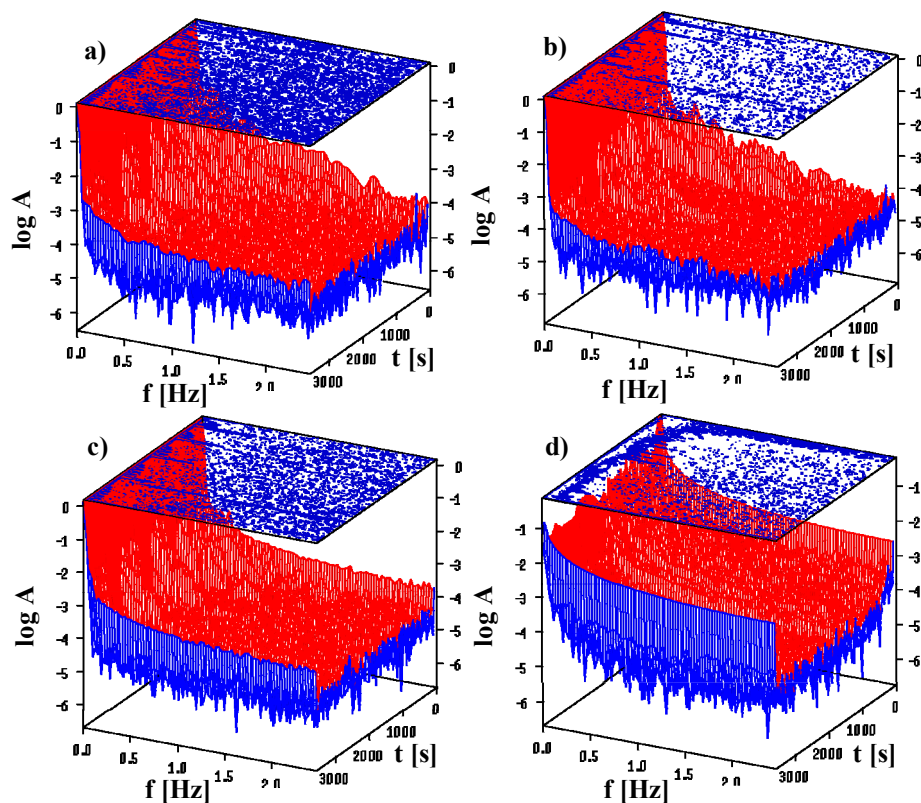
Rys. A3.12. Przekroje widm mocy dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) cyklamat (0,01 M), b) aspartam (0,01 M), c) acesulfam K (0,01 M), d) sacharyna (0,01 M).



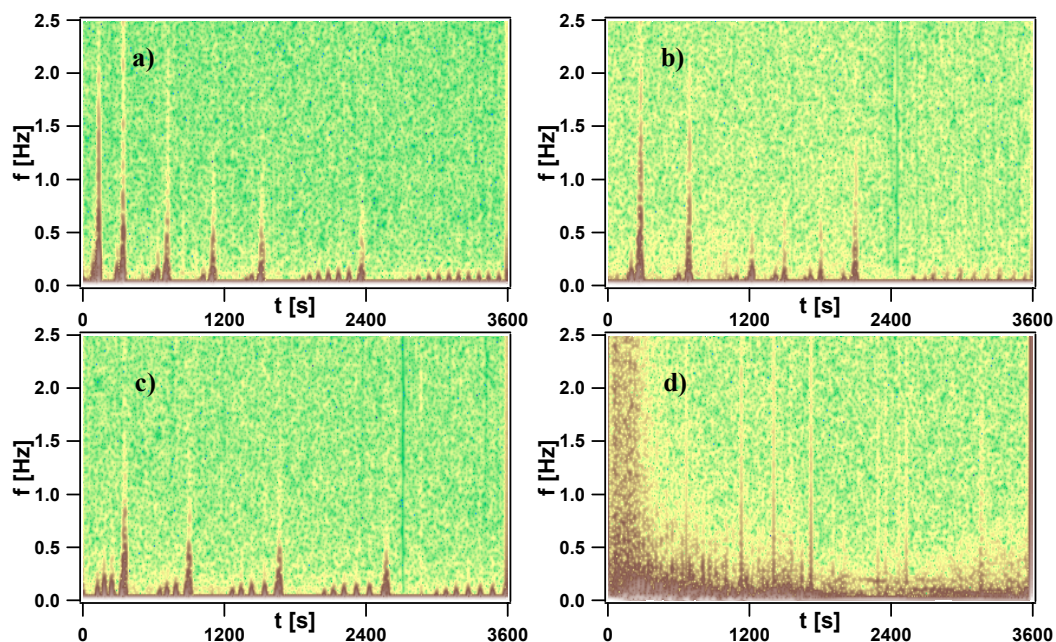
Rys. A3.13. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla oscylatora V o składzie fazy akceptorowej: a) kwas szczawiowy (0,1 M), b) kwas winowy (0,1 M), c) kwas mlekowy (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1M), e) kwas octowy (0,1 M).



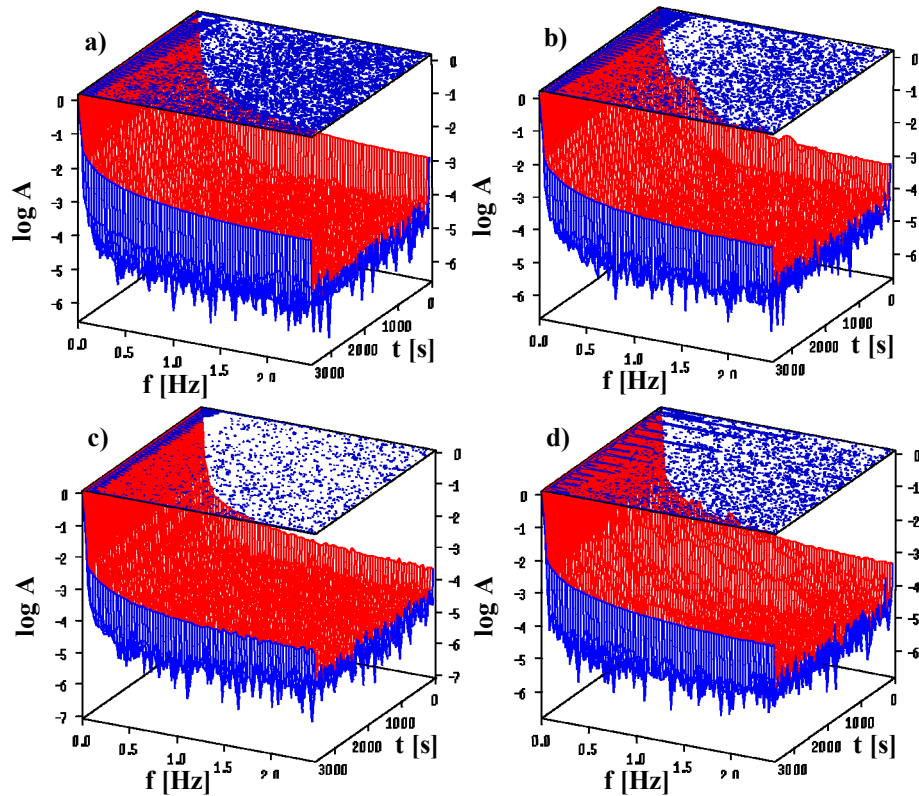
Rys. A3.14. Przekroje widm mocy dla oscylatora V o składzie fazy akceptorowej: a) kwas szczawiowy (0,1 M), b) kwas winowy (0,1 M), c) kwas mlekowy (0,1 M), d) kwas cytrynowy (0,1M), e) kwas octowy (0,1 M).



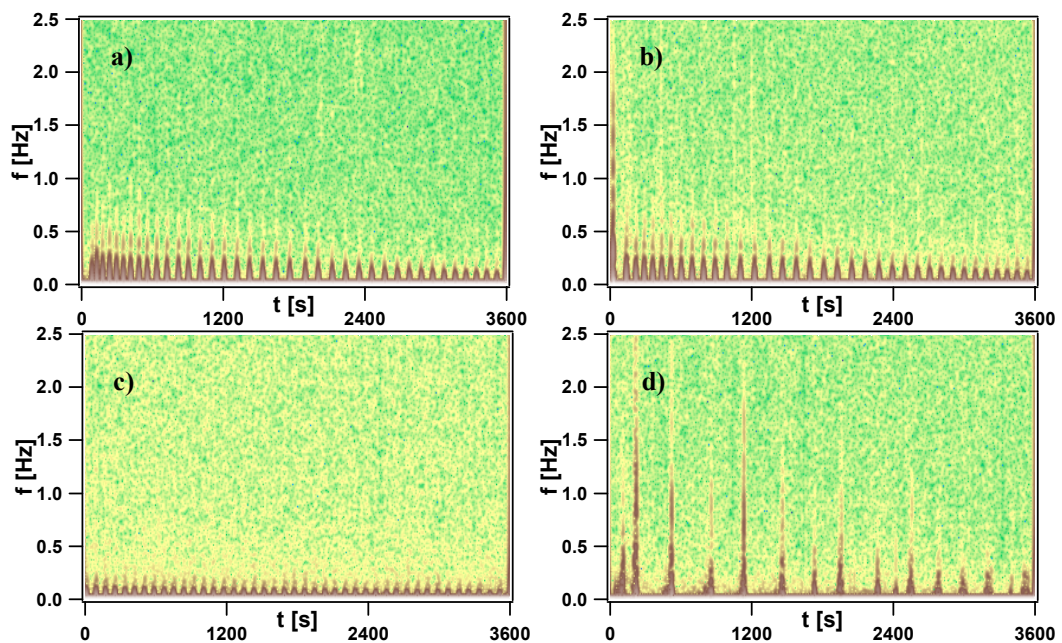
Rys. A3.15. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) naringin (0,1 mM), b) $MgSO_4$ (0,1 M), c) piperyna (0,5 mM), d) chlorowoderek chininy (0,05 M), e) kofeina (0,05 M).



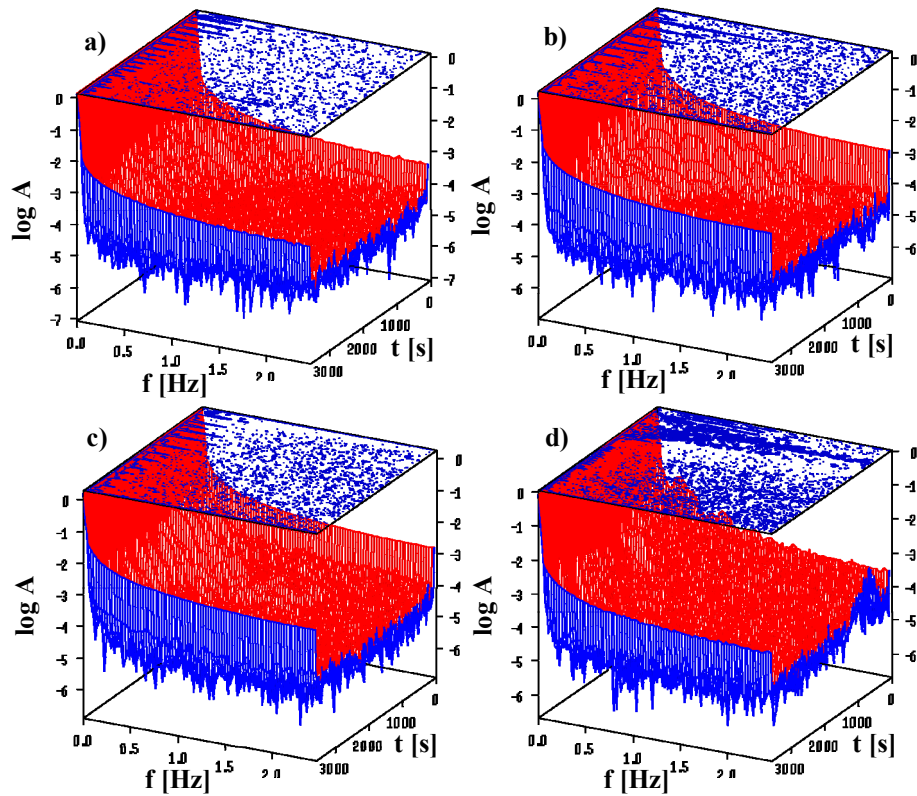
Rys. A3.16. Przekroje widm mocy dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) naringin (0,1 mM), b) $MgSO_4$ (0,1 M), c) piperyna (0,5 mM), d) chlorowoderek chininy (0,05 M), e) kofeina (0,05 M).



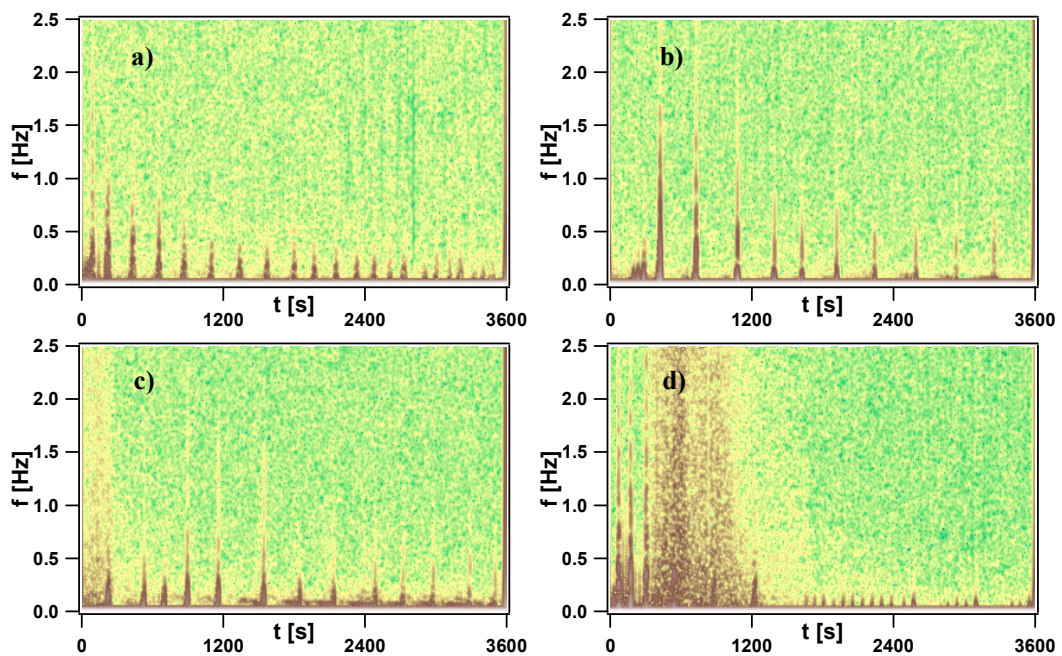
Rys. A3.17. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) sacharoza (0,001 M), b) sacharoza (0,01 M), c) sacharoza (0,1 M), d) sacharoza (1 M).



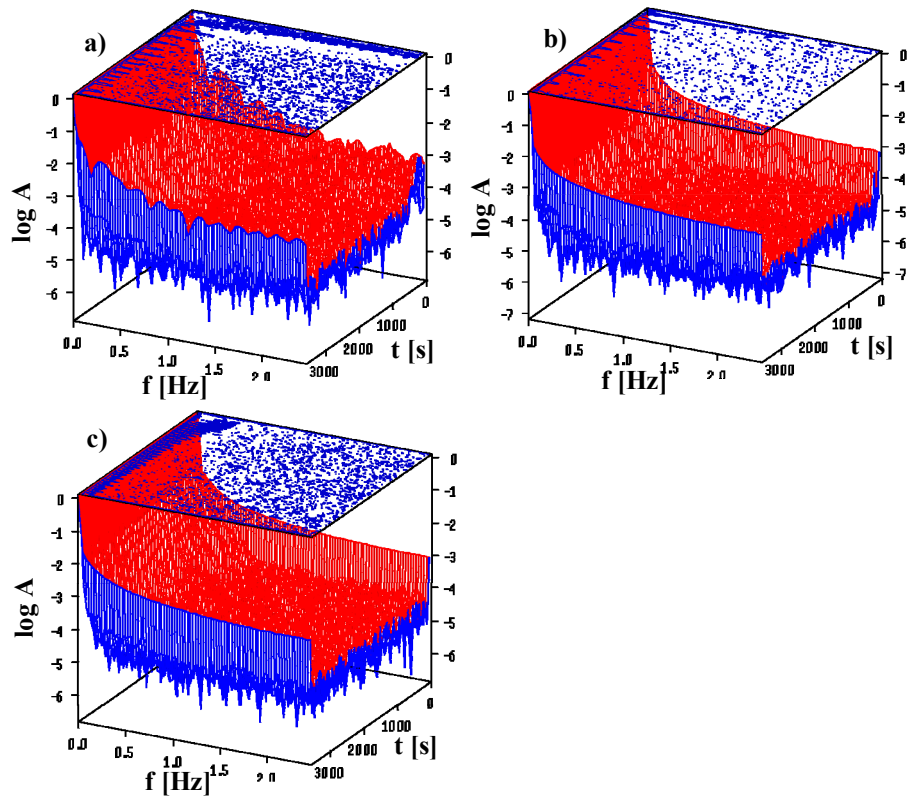
Rys. A3.18. Przekroje widm mocy dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) sacharoza (0,001 M), b) sacharoza (0,01 M), c) sacharoza (0,1 M), d) sacharoza (1 M).



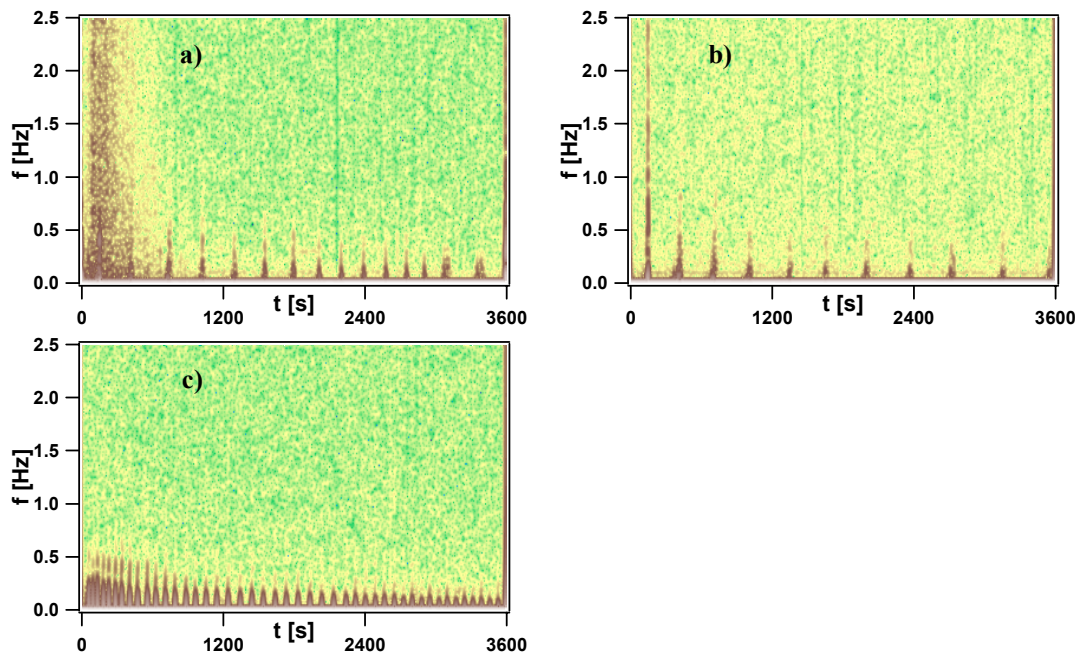
Rys. A3.19. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) kwas cytrynowy (0,001 M), b) kwas cytrynowy (0,01 M), c) kwas cytrynowy (0,1 M), d) kwas cytrynowy (1 M).



Rys. A3.20. Przekroje widm mocy dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) kwas cytrynowy (0,001 M), b) kwas cytrynowy (0,01 M), c) kwas cytrynowy (0,1 M), d) kwas cytrynowy (1 M).



Rys. A3.21. Widma mocy uzyskane przez transformację Gabora dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) kofeina (0,001 M), b) kofeina (0,01 M), c) kofeina (0,005 M).



Rys. A3.22. Przekroje widm mocy dla **oscylatora V** o składzie fazy akceptorowej: a) kofeina (0,001 M), b) kofeina (0,01 M), c) kofeina (0,005 M).

SPIS PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW NA KONFERENCJACH

Publikacje w czasopismach z listy Filadelfijskiego Instytutu Informacji Naukowej

- [1] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Szwacki J., On the possibility of using liquid or lipid-polymer membrane systems as taste sensors, *Int. J. Artif. Organs* 28, 5 (2005) 530.
- [2] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Szwacki J., On the possibility of using liquid or lipid, lipid like-polymer membrane systems as taste sensor, *J. Membrane Sci.* 273 (2006) 116-123.
- [3] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Płocharska-Jankowska E., Influence of sour substances on the oscillation characteristics of liquid membrane oscillators with an ionic surfactant, *Desalination* 198 (2006) 353-359.
- [4] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Czaplicka I., Oscillating water-oil-water liquid membrane systems for molecular recognition of substances belonging to different taste classes., *Fresen. Environ. Bull.*, 15 (2006) 7.
- [5] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, B. Nagy O., Mechanism of nitromethane liquid oscillator containing sodium oleate, *J. Coll. & Interface Sci.*, 325 (2008) 494-499.

Publikacje w innych czasopismach

- [6] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, B.Nagy O., „The oscillatory phenomena in systems with bulk liquid membranes“. [CD-ROM]. 28th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Matliare, Slovakia, 21-25.05.2001, J. Markos, V. Stefuca (Eds), Bratislava: Slovak Univ. of Tech., P 111.
- [7] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Oscillators with anionic surfactants as systems for molecular recognition of taste substances, *Forum Ware Inter.*, 2 (2004) 37-42.
- [8] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Płocharska-Jankowska E., „On the possibility of molecular recognition of sour substances by liquid membrane oscillators“. [CD-ROM]. Membrane Processes in Development of Green Technologies, Water Treatment and Environmental Protection, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countres, PERMEA 2005 Polanica Zdrój, Poland, 18 – 22.09.2005, M. Kabsch-Korbutowicz, I. Kowalska, K. Majewska-Nowak, M. Bryjak (Eds); Czech Society of Chemical Engineering, Section of Membrane Processes.

Rozdziały w monografii

- [9] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Płocharska-Jankowska E., Rozróżnianie substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe za pomocą oscylatorów z membraną ciekłą, w: Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Gliwice, 22 (2004) 323.

Publikacje w materiałach konferencyjnych

- [10] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, B.Nagy O., Rola surfaktantu w oscylatorach z grubowarstwowymi membranami ciekłymi, Prace Naukowe Instytutu Technol. Org. i Tworzyw Sztucznych P. Wroc., Konferencje nr 22 (2000) 329-332.
- [11] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, B.Nagy O., Influence of aqueous phase composition of bulk liquid membrane oscillators on their oscillatory behaviour, Proc. of XVth International Symposium on physico-chemical methods of the mixtures separation, Ars Separatoria 2000, Borówno n. Bydgoszcz (2000) 237-239.
- [12] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, B.Nagy O., Oscillating systems with bulk liquid membranes, Proc. of XVth International Symposium on physico-chemical methods of the mixtures separation, Ars Separatoria 2000, Borówno n. Bydgoszcz (2000) 132-133.
- [13] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, E. Płocharska, Szwacki J., B. Nagy O., Proc. of using membranes to assist in cleaner processes, Łądek Zdrój, 9-14.09. 2000, Noworyta A., Trusek-Hołownia A. (Eds). Agencja Wydawnicza ARGi, Wrocław (2001) 223-226.
- [14] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, B.Nagy O., On the possibility of using liquid membrane oscillators as taste sensors. Proc. of the 13th IGWT Symposium commodity science in global quality perspective: Products, technology, quality and environment. 2-8.09.2001, Maribor, Slovenija, 757-761.
- [15] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Płocharska-Jankowska E., Molecular recognition of taste substances by liquid membrane oscillators with ionic surfactants, w: Current Trends in Commodity Science. V. 2. Ed. R. Zieliński, Coed. D. Wieczorek. Poznań: Univ. Ekon. Publ. House 2002 vol. 2 p.p 854-859. Proc. of the 7th International Commodity Science Conference. Poznań, Poland.
- [16] **Magnuszewska A.**, Szpakowska M., „Oscylatory z anionowym surfaktantem jako układy do rozpoznawania cząsteczek odpowiedzialnych za smak“ materiały konferencyjne Pracowni Towaroznawstwa. dotyczące Konferencji Wydziałowej

- "Gospodarka i społeczeństwo w obliczu zmian". Gdańsk - Sobieszewo, 18-21.09.2003, s. 26-34.
- [17] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, Płocharska-Jankowska E., B.Nagy O., Influence of taste substances on oscillation characteristics of oscillators with surfactants. Proc. of 14th IGWT Symposium: Focusing New Century Commodity Trade Environment, 25-29.08.2004, Beijing, China. China Agriculture Press, vol. 1, **2004**, 260-263.
- [18] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Szwacki J., Cationic or anionic surfactant oscillators for molecular recognition of taste substances, w: Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice: Scientific Conference SURUZ 2005, Polanica Zdrój, 31.05-02.06.2005. K. A. Wilk (Ed). Faculty of Chemistry Wrocław University of Technology – Wrocław: Korporacja Biznesowa, **2005**, 417-420.
- [19] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Czaplicka I., Oscillating water-oil-water liquid membrane systems for molecular recognition of substances belonging to different taste classes, w: Oils and Environment. Proc. of 4th International Conference AUZO 2005, Gdańsk University of Technology, Gdańsk, Poland 20-23.06.2005, J. Hupka, R. Aranowski (Eds). Chemical Faculty Gdańsk University of Technology, POMCERT, Gdańsk, **2005** 159-164.

Publikacje w postaci streszczeń

- [20] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, B. Nagy O., „The oscillatory phenomena in systems with bulk liquid membranes“. Proc. of 28th Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Matliare, 21-25.05.2001, p. 110
- [21] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, Płocharska-Jankowska E., B.Nagy O., „On the possibility of using liquid membrane systems as taste sensor“. Proc. of Ist Conference of the Interfood Network. Olsztyn, 12-14.09.2002 83-84.
- [22] Szpakowska M., Czaplicka I., **Magnuszewska A.**, Płocharska-Jankowska A., B.Nagy O., „On the possibility of using liquid membrane systems as taste sensor“. Proc. of Ist Conference of the Interfood Network. Olsztyn, 12-14.09.2002 p. 83-84.
- [23] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Płocharska-Jankowska E., „On the possibility of molecular recognition of sour substances by liquid membrane oscillators“. Proc. of PERMEA 2005: Membrane Processes in Development of Green Technologies, Water Treatment and Environmental Protection, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, 18 –22.09.2005, Polanica Zdrój, Poland, Marek

Bryjak et al. (Eds), Wrocław University of Technology et al., Wrocław : Ofic. Wydaw. P. Wrocł., **2005** 34.

- [24] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, „Badania układów trójfazowych z anionowym surfaktantem (oleinianem sodu) i substancją odpowiedzialną za wrażenia smakowe“. Materiały V Kongresu Technologii Chemicznej, sekcja XII, Poznań 11-15.09.**2006** 345.

Komunikaty ustne na krajowych konferencjach

- [25] **Magnuszewska A.**, Szpakowska M., „Oscylatory z anionowym surfaktantem jako układy do rozpoznawania cząsteczek odpowiedzialnych za smak“. Konferencja Wydziałowa: Gospodarka i społeczeństwo w obliczu zmian. Gdańsk-Sobieszewo, 18-21.09.**2003**.
- [26] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, Płocharska-Jankowska E., „Rozróżnianie substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe za pomocą oscylatorów z membraną ciekłą“. V Konferencja Naukowa Inżynierii Środowiska: Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska, Ustroń, 16-19.06.**2004**.
- [27] Szpakowska M., **Magnuszewska A.**, „Badania układów trójfazowych z anionowym surfaktantem (oleinianem sodu) i substancją odpowiedzialną za wrażenia smakowe“. V Kongres Technologii Chemicznej, sekcja XII, Mikrosymposium sieci naukowej, SURUZ, Poznań, 11-15.09.**2006**.