

ELECTROD MEMBRANA ION-SELECTIV PENTRU CALCIU

T. Goina, Șt. Hobai, Eugenia Goina, Maria Olariu

Importanța cunoașterii concentrației calciului ionic în lichidele biologice a inspirat multe cercetări urmărind confecționarea unui electrod ion-selectiv pentru Ca^{2+} .

În 1936 *Tendeloo* (1) a utilizat ca senzor pentru calciu, CaF_2 al cărui răspuns era liniar dar nu și nernstian. Ulterior sînt utilizate drept substanțe electrodic active diverse săruri de calciu greu solubile, înglobate în diferite materiale inerte (2, 3, 4, 5). *Shatkay* ș. a. prepară membrana unui electrod pentru calciu dintr-un amestec tri-n-butilfosfat (TBF) și tenoiltrifluoracetonă (TTA) înglobat în matrice de PVC plastifiată cu ciclohexanonă (6). Au fost elaborați electrozi ale căror membrane lichide sînt soluții ale dialchilfosfaților de calciu (grupele alchil avînd 8—10 atomi de carbon) în dioctilfenilfosfonat (7). Firmele Orion Research Inc, Philips comercializează electrozi cu membrane de acest fel, aceștia dovedind cele mai bune caracteristici la ora actuală.

În lucrarea de față ne-am propus elaborarea unui electrod membrană ion-selectiv pentru calciu, utilizabil la dozarea Ca^{2+} din amestecuri de săruri, în special acele săruri pe care le întîlnim în serul sanguin.

Partea experimentală. Rezultate.

În corpul unui electrod de tip Philips am fixat o rondelă de PVC microporoasă (2μ) avînd 10 mm diametru și 0,2 mm grosime. Rondela am îmbibat-o cu lichidul sensibil la ionii de calciu. Drept lichid sensibil am folosit succesiv:

- O-xilen
- Xilen + TBF (20 : 1)
- Xilen + TBF + TTA (20 : 1 : 1)
- p-cimen + TBF (20 : 1)

Electrozii membrană ion-selectivi obținuți astfel i-am introdus alături de electrodul saturat de calomel, ca electrod de referință, în soluții apoase de CaCl_2 cu concentrațiile cuprinse în intervalul 10^{-5} — 10^{-2} m. Am realizat astfel celule electrolitice ale căror forță electromotoare (f.e.m.) am măsurat-o cu pH-metrul MV. 11.

Reprezentînd valorile f.e.m. în raport cu $-\log \text{Ca}^{2+} = \text{pCa}^{2+}$ am obținut graficele funcțiilor electrodice corespunzătoare electrozilor membrane ion-selectivi folosiți (fig. nr. 1).

Pentru o evaluare aproximativă a influenței exercitate de ionii metalelor alcaline, soluțiilor de CaCl_2 cu concentrații cuprinse în intervalul 10^{-5} — 10^{-2} m le-am adăugat NaCl astfel încât fiecare din ele să conțină NaCl 0,2 m. La fel, am preparat o serie de soluții de CaCl_2 conținând și KCl 0,2 m. Am reprezentat graficele funcțiilor electrodice pentru electrodul cu membrana de compoziție o-xilen + TBF (20:1), folosind aceste soluții (fig. nr. 2).

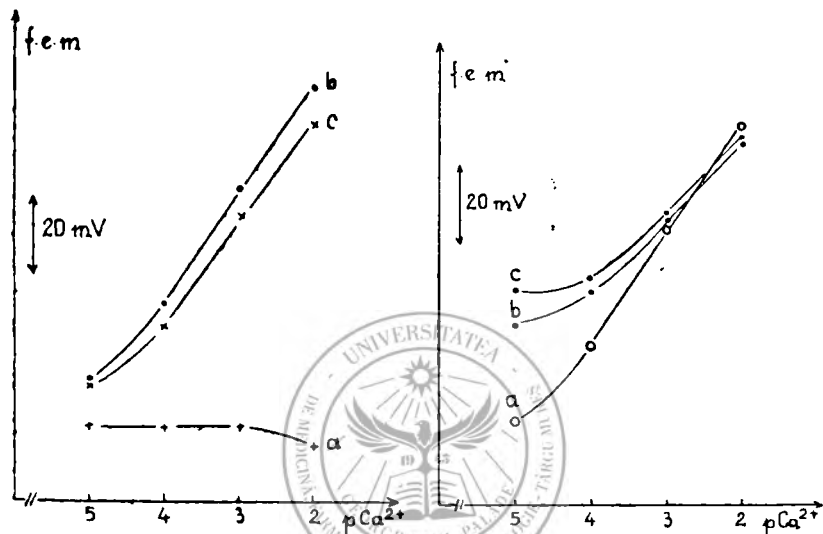


Fig. nr. 1: Graficele f.e.m. — $p\text{Ca}^{2+}$
a. o-xilen; b. o-xilen + TBF (20:1);
c. o-xilen + TBF + TTA (20:1:1).

Fig. nr. 2: Graficele f.e.m. — $p\text{Ca}^{2+}$
pentru electrodul cu membrana: o-xilen + TBF (20:1): a. Soluții de Ca^{2+} pure; b. Ca^{2+} cu adaos de K^+ 0,2 m; c. Ca^{2+} cu adaos de Na^+ 0,2 m.

Influența ionilor metalelor alcalino-pămîntoase am constatat-o reprezentînd graficele funcțiilor electrodice pentru același electrod utilizînd soluții de CaCl_2 conținînd MgCl_2 0,1 m, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 m respectiv BaCl_2 0,1 m (fig. nr. 3).

Graficul funcției electrodice obținut cu electrodul cu membrana de compoziție o-xilen + TBF (20:1) folosind soluții de CaCl_2 conținînd NaCl 0,2 m l-am comparat cu graficul funcției electrodice a electrodului cu membrana de compoziție p-cimen + TBF (20:1) utilizînd aceleași soluții (fig. nr. 4).

În fig. nr. 5 apare graficul funcției electrodice a electrodului cu membrana de compoziție p-cimen + TBF (20:1) utilizînd soluții pure de CaCl_2 la $\text{pH} = 7,5$ adus cu amestecul trietanolină + HCl și graficul funcției electrodice a aceluiași electrod folosind soluții de CaCl_2 conținînd în adaos amestecul: NaCl 0,1 m + KCl 0,005 m + MgCl_2 0,001 m, la același pH (fig. nr. 5.).

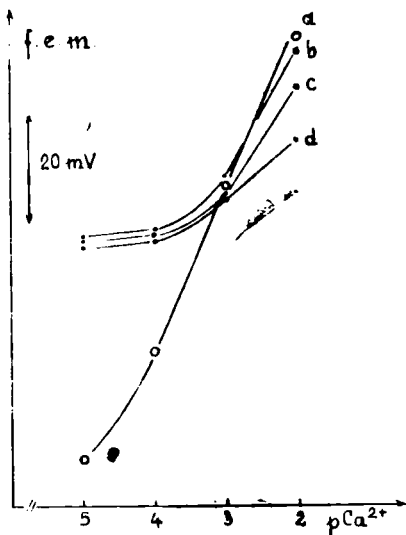


Fig. nr. 3: Graficele f.e.m. — pCa^{2+} pentru electrodul cu membrana: o-xilen + TBF (20:1); a. Soluții de Ca^{2+} pure; Ca^{2+} cu adaos de Mg^{2+} 0,1 m; c. Ca^{2+} cu adaos de Sr^{2+} 0,1 m; d. Ca^{2+} cu adaos de Ba^{2+} 0,1 m.

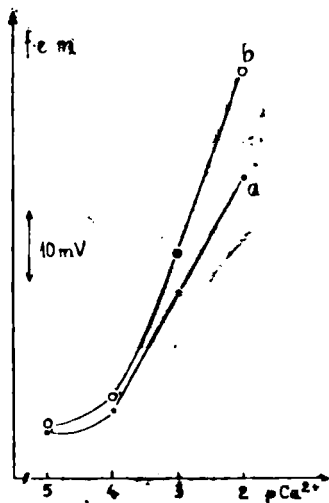


Fig. nr. 4: Graficele f.e.m. — pCa^{2+} cu adaos de Na^{+} 0,2 m; a. o-xilen + TBF (20:1), b. p-cimene + TBF (20:1).

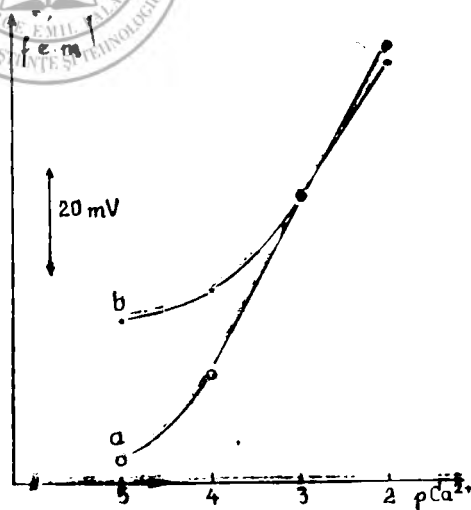


Fig. nr. 5: Graficele f.e.m. — pCa^{2+} pentru electrodul cu membrana p-cimene + TBF (20:1), a. Soluții de Ca^{2+} pure. b. Ca^{2+} cu adaos de Na^{+} 0,140 m + K^{+} 0,005 m + Mg^{2+} 0,001 m.

Discuții

Rezultatul din fig. nr. 1 a dovedește că o-xilenul nu sensibilizează electrodul la ionii de calciu. Prezența TBF conferă electrodui această sensibilitate, el având un răspuns nernstian în intervalul de concentrație 10^{-4} — 10^{-2} m. (fig. nr. 1 b). Prezența în compoziția membranei și a TTA nu îmbunătățește funcția electrodică (fig. nr. 1 c).

Din fig. nr. 2 rezultă că prezența în soluțiile apoase de CaCl_2 a ionilor de Na^+ sau K^+ în concentrații de 0,2 m modifică funcția electrodică mai ales în domeniul corespunzător concentrațiilor de CaCl_2 mai mici de 3.10^{-3} m.

Interferența exercitată de ionii metalelor alcalino-pămîntoase crește în ordinea $\text{Mg}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$, așa cum rezultă din fig. 3. Mg^{2+} nu modifică apreciabil funcția electrodică dacă el se găsește în amestec în concentrații echivalente cu Ca^{2+} .

În fig. nr. 4, constatăm că electrodul a cărui membrană are drept solvent p-cimenul este mai sensibil la ionii Ca^{2+} , chiar în prezența unui exces de ioni Na^+ , decît electrodul cu membrana care are ca solvent o-xilenul. Apreciem că acest lucru se datorește în parte, faptului că p-cimenul are o solubilitate în apă. mai mică decît o-xilenul. Acest electrodul-am folosit în continuare pentru studiul posibilităților de dozare a Ca^{2+} din amestecul corespunzător compoziției în săruri a sêrului sanguin uman, la pH-ul acestuia.

Rezultă din fig. nr. 5 b că funcția electrodică oținută folosind soluțiile cu amestecul de săruri menționat, la $\text{pH} = 7,5$, are în jurul punctului cōrespunzător concentrației 10^{-3} m. a calciului, o pantă suficient de mare pentru ca ionul Ca^{2+} să poată fi dozat la această concentrație, aflată în domeniul valorilor fiziologice în serul uman.

Sosit la redacție: 10 aprilie 1978.

Bibliografie

1. Tendeloo H.J.C.: J. Biol. Chem. (1936), 113, 333;
2. Tendeloo H. J. C., Krips A.: Rec. Trav. Chim. (1957), 76, 703;
3. Tendeloo H.J.C., Van der Voort F. H.: Rec. Trav. Chim. (1960), 79, 639;
4. Cloos P., Fripaat J. J.: Bull. Soc. Chim. Fr. (1960), 423;
5. Gregor H. P., Schonhorn H. J.: J. Am. Chem. Soc. (1959), 81, 3911;
6. Shatkay A.: Anal. Chem. (1967), 39, 1056;
7. Ross J. W. jr.: Science (1967), 156, 3780.

ION-SELECTIVE MEMBRANE ELECTRODE FOR Ca^{2+}

The paper contains the experimental results of producing an ion-selective electrode for ionic calcium, using a fluid membrane based upon tri-n-butyl-phosphate (TBP) dissolved in p-cymene. The membrane was fixed in a prop of microporous PVC and then fitted in a Philips electrode. The electrode made in such a way has a Nernstian response in a wide field of concentration (10^{-1} — 10^{-4} m), for aqueous solutions of CaCl_2 . The presence of Na^+ , K^+ and Mg^{2+} ions in concentrations equivalent to those in human serum does not modify the calibration curves perceptibly, so it is recommended to utilize the electrode in the determination of serum ionic calcium.