

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XLIV/XLV, 1

SECTIO AA

1989/1990

Wydział Chemii UMCS
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Ryszard DUMKIEWICZ, Kazimierz SYKUT,
Anna KUSAK

**Elektroda z pseudociekłą fazą membranową
o funkcji streptomycynowej**

Membrane Electrode with a Pseudoliquid Phase
for the Streptomycin Determination

Wykorzystując doświadczenia zebrane przy konstrukcji i badaniu właściwości elektrod selektywnych względem antybiotyków z grupy penicylin [1, 2] i cefalosporyn [3, 4] postanowiono zbadać przydatność ciekłego kationitu sulfonowego kwasu dwunonylnaftalenosulfonowego (DNNS) jako substancji aktywnej pseudociekłej fazy membranowej elektrody selektywnej względem kationu streptomycyny.

Cząsteczka streptomycyny wskutek obecności dwóch reszt guanidynowych oraz ugrupowania metyloaminowego ma charakter zasadowy i tworzy z kwasem DNNS połączenia mogące spełniać rolę substancji aktywnej fazy membranowej elektrody jonoselektywnej.

Elektrody o funkcji streptomycynowej nie są dotychczas opisane w literaturze dotyczącej elektrod jonoselektywnych.

KONSTRUKCJA ELEKTRODY

Konstrukcja elektrody z pseudociekłą fazą membranową opisana została we wcześniejszych pracach [1, 3, 5]. Istotnym elementem elektrody o funkcji streptomycynowej jest pseudociekła faza membranowa znajdująca się w teflonowym czujniku z wprowadzoną do niej elektrodą odniesienia Ag/AgCl. Faza membranowa składa się z plastyfikatu PCW zawierającego ciekły wymiennicz jonowy — kwas dwunonylnaftalenosulfonowy (DNNS) w formie kompleksu ze streptomycyną (STRM).

FAZA MEMBRANOWA

Kompleks STRM—DNNS przygotowano metodą ekstrakcji jonowymiennej. Fazę organiczną stanowił kwas DNNS, a fazę wodną — świeżo przygotowany 0,1 M roztwór wodorotlenku streptomycyny. Gdy rozdzielono fazy, fazę organiczną suszono i przechowywano w temperaturze $+5^{\circ}\text{C}$.

Fazę membranową z optymalnym składem wagowym: 0,2 g kompleksu STRM—DNNS; 0,6 g PCW; 1,18 g ftalanu dwubutyłowego oraz 0,02 g fosforanu trójbutylowego przygotowano odważając odpowiednie ilości składników. Mieszaninę odpowietrzano i napełniano nią teflonowy czujnik z elektrodą Ag/AgCl.

Mieszaninę żelowano w temperaturze $+80^{\circ}\text{C}$ w czasie 30 min.

Elektrodę kondycjonowano w 10^{-1} M roztworze siarczanu streptomycyny.

POMIARY SEM

Pomiary SEM układu elektroda streptomycynowa—elektroda odniesienia (Orion 90-01) wykonywano w temperaturze pokojowej za pomocą miernika Orion Research Microprocessor Ionalizer 901. Wszystkie pomiary prowadzono stosując mieszanie roztworów.

CZAS ODPOWIEDZI

Czas odpowiedzi elektrody wyznaczono metodą wstrzyknięcia stężonego standardu do roztworu podstawowego, a następnie rozcieńczenia tego roztworu w stosunku 1:1. Zmiany SEM badanej elektrody w czasie rejestrowano za pomocą rejestratora Muszar-Meresztechnika, Hungary. Stężenie i objętość próbki ze standardu spełniały następujące warunki:

$$v_p : v_s = 20:1 \quad c_p : c_s = 1:100.$$

WSPÓŁCZYNNIKI SELEKTYWNOŚCI

Współczynniki selektywności elektrody streptomycynowej wyznaczono metodą roztworów oddzielnych, obliczając je z zależności:

$$\log K_{\text{STRM/N}}^{\text{pot}} = \frac{E_2 - E_1}{S},$$

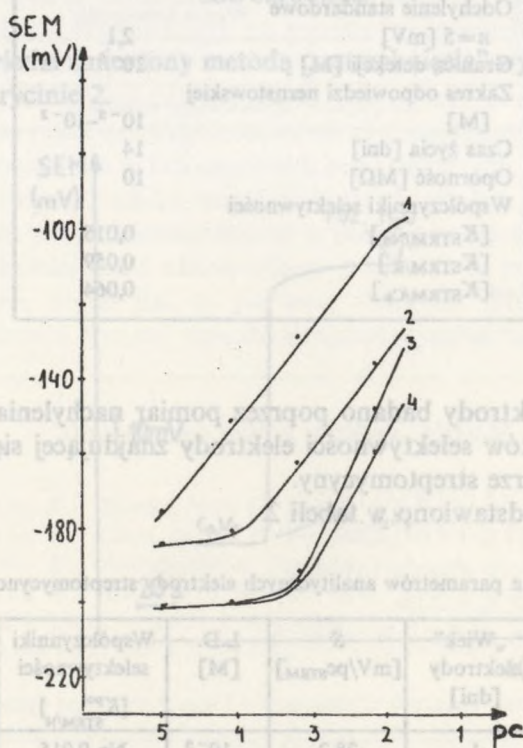
gdzie oznaczenia literowe mają swe zwyczajowo przyjęte znaczenie.

WYNIKI

KRZYWE KALIBRACYJNE

Zachowanie się elektrody streptomycynowej badano w roztworach streptomycyny oraz roztworach kationów interferujących o stężeniach 10^{-1} – 10^{-5} M otrzymanych metodą rozcieńczania roztworu podstawowego.

Przykładowe krzywe kalibracyjne elektrody przedstawiono na rycinie 1.



Ryc. 1. Krzywe kalibracyjne elektrody streptomycynowej:
1. streptomycyna; 2. Ca^{2+} ; 3. Na^{+} ; 4. K^{+}

Niektóre parametry analityczne elektrody o funkcji streptomycynowej zebrano w tabeli 1.

Z danych zebranych w tabeli 1 oraz z ryciny 1 wynika, że ta elektroda charakteryzuje się nachyleniem charakterystyki $\approx 27,3 \text{ mV/pc}_{\text{STRM}}$, zbliżonym do nachylenia charakterystyki elektrod selektywnych względem jonów dwuwartościowych. To nietypowe nachylenie wynika najprawdopodobniej z faktu, że w procesie wymiany jonowej z kwasem DNNS ze względów sferycznych biorą

udział tylko dwie zasadowe grupy guanidynowe i streptomycyna w tym kompleksie zachowuje się jak kation dwuwartościowy. Na wartość nachylenia charakterystyki elektrody może też mieć wpływ równowagowe stężenie jonów STRM^{2+} , których istnienie w roztworach o $pH \approx 6$ zostało potwierdzone [6].

Tab 1. Parametry analityczne elektrody streptomycynowej

Nachylenie charakterystyki [mV/pc _{STRM}]	27,3
Odchylenie standardowe $n=5$ [mV]	2,1
Granica detekcji [M]	10^{-5}
Zakres odpowiedzi nernstowskiej [M]	10^{-5} – 10^{-2}
Czas życia [dni]	14
Oporność [MΩ]	10
Współczynniki selektywności	
[K _{STRM/Na}]	0,015
[K _{STRM/K}]	0,059
[K _{STRM/Ca}]	0,064

Czas życia elektrody badano poprzez pomiar nachylenia charakterystyki oraz współczynników selektywności elektrody znajdującej się przez cały czas w świeżym roztworze streptomycyny.

Rezultaty przedstawiono w tabeli 2.

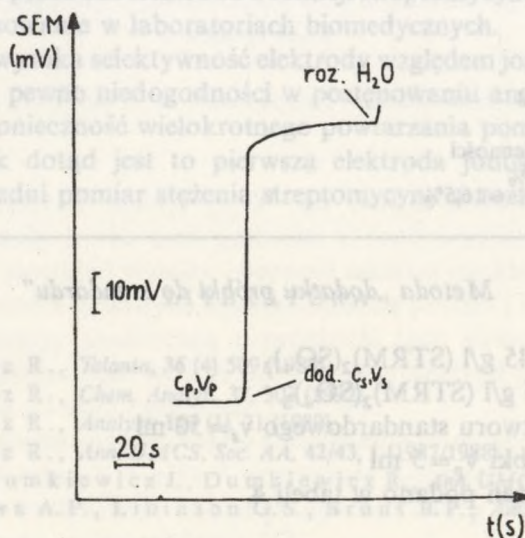
Tab. 2. Zmiana parametrów analitycznych elektrody streptomycynowej w czasie

„Wiek” elektrody [dni]	S [mV/pc _{STRM}]	L.D. [M]	Współczynniki selektywności [K ^{pot} _{STRM/N}]
1	28,2	10^{-5}	Na 0,015 K 0,0059 Ca 0,064
8	27,0	$6 \cdot 10^{-5}$	Na 0,041 K 0,023 Ca 0,4
14	22,5	10^{-4}	Na 0,065 K 0,035 Ca 0,42

Krótki czas życia elektrody wynika z tzw. kwaśnej hydrolizy streptomycyny w fazie membranowej. Potwierdzeniem tego jest fakt, że elektrody, które w fazie membranowej zawierały dwukrotny nadmiar kwasu DNNS w stosunku do kompleksu STRM—DNNS, miały prawidłową charakterystykę tylko w ciągu 4–5 dni, po tym okresie nachylenie charakterystyki spadało do wartości $\approx 10 \text{ mV/pc}_{\text{STRM}}$.

CZAS ODPOWIEDZI

Czas odpowiedzi zmierzony metodą „wstrzyknięcia” wynosi $\approx 60 \text{ s}$. Przedstawiono to na rycinie 2.



Ryc. 2. Czas odpowiedzi elektrody streptomycynowej:

$$c_p = 10^{-5} \text{ M}; c_s = 10^{-2} \text{ M}; v_p = 20 \text{ ml}; v_s = 1 \text{ ml}$$

OZNACZENIA STREPTOMYCYNY W PRÓBKACH SYNTETYCZNYCH

Praktyczną przydatność elektrody sprawdzono wykonując oznaczenia streptomycyny metodą „krzywej kalibracyjnej” oraz „dodatku próbki do standardu” w wodnych roztworach streptomycyny o znanym stężeniu 0,475 g/l. Pomiary wykonano za pomocą Orion Research Microprocessor Ionalyzer 901.

Za pomocą elektrody o funkcji streptomycynowej można oznaczać streptomycynę pod warunkiem wielokrotnego wykonania oznaczenia. W obu testowanych metodach uzyskuje się wtedy procentowy błąd oznaczenia typowy dla danej metody.

Duże odchylenie standardowe oraz wysoki współczynnik zmienności nie dają pewności uzyskania poprawnego wyniku przy wykonaniu 1–2 pomiarów. Czynniki te znacznie ograniczają zastosowanie elektrody do rutynowych oznaczeń streptomycyny.

Stan ten wynika ze skomplikowanej równowagi jonowymiennej pomiędzy dużymi cząsteczkami organicznymi na granicy faz i powoduje znaczne fluktuacje potencjału elektrody wokół wartości średniej. Fakt ten potwierdza analiza statystyczna. Wyniki badań przedstawione w powyższej pracy świadczą jednak, że skonstruowana przez nas elektroda o funkcji streptomycynowej może znaleźć praktyczne zastosowanie w laboratoriach biomedycznych.

Stosunkowo wysoka selektywność elektrody względem jonów sodu i potasu jest jej zaletą. Na pewne niedogodności w postępowaniu analitycznym (krótki czas życia oraz konieczność wielokrotnego powtarzania pomiarów) można się zgodzić, gdyż jak dotąd jest to pierwsza elektroda jonoselektywna umożliwiająca bezpośredni pomiar stężenia streptomycyny w roztworze.

LITERATURA

- [1] Dumkiewicz R., *Talanta*, **36** (4) 509 (1989).
- [2] Dumkiewicz R., *Chem. Analyt.*, **37**, 303 (1992).
- [3] Dumkiewicz R., *Analyst*, **114** (1), 21 (1989).
- [4] Dumkiewicz R., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **42/43**, 1 (1987/1988).
- [5] Sykut K., Dumkiewicz J., Dumkiewicz R., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **13**, 1 (1978).
- [6] Kondratiewa A. P., Libinson G. S., Bruns B. P., *Antibiotiki*, **8**, 722 (1970).

SUMMARY

An ion-selective electrode with a pseudo-liquid potential determination for streptomycin determination has been prepared. The basic electrode analytical parameters (measuring range, slope, detection limit, response time, lifetime, and selectivity coefficients in relation to some inorganic ions have been determined.

