

Disciplina de chimie fizică a I.M.F. Tg.-Mureș (cond.: B. Barabás, șef de lucrări)

DETERMINAREA INDICELUI DE PEROXID AL FOSFOLIPIDELOR PRIN TITRARE AMPEROMETRICĂ CU DOI ELECTROZI INDICATORI (DEAD STOP END POINT)

B. Tökés

Combi-națiile peroxidice capătă un rol din ce în ce mai mare, atît pe tărîm practic cît și pe plan teoretic. Se admite că în anumite condiții și în organismul viu se formează peroxizi. Un rol de seamă este atribuit mai ales lipoperoxizilor, atît ca transportori ai oxigenului prin membrana celulară, (1—3), cît și pe baza efectului lor radiomimetic (4—9).

După cum am arătat într-o lucrare anterioară (10), gradul de precizie al metodelor aplicate, pentru determinarea indicelui de peroxid al lipoperoxizilor este în multe cazuri foarte scăzut. Aplicabilitatea metodelor este limitată de faptul că majoritatea soluțiilor de cercetat sînt colorate în original sau sînt sisteme coloide stabile. Această ultimă caracteristică — care se manifestă în special la titrările cu punct final extras — este consecința acțiunii emulgatoare pronunțată a fosfolipidelor.

În cursul cercetărilor noastre, pentru indicarea punctului final al determinării indicelui de peroxid după Wagner și colab. (11), am aplicat metoda amperometrică cu doi electrozi indicatori a lui Foulk și Bawden („dead stop”) (12).

Metodă

Se utilizează un montaj de determinare arătat în fig. 1.

Proba cîntărită se dizolvă în 30 ml alcool izo-propilic abs. — acid acetic giacial (6:1) se adaugă 5 ml soluție saturată de NaI în alcool izo-propilic abs. și se încălzește în baie de apă, timp de 10 minute. În acest timp, peroxizii pun în libertate iodul în cantități echivalente lor. Se adaugă soluției 5 ml apă distilată și se cufundă în ea doi electrozi de platină. Între electrozi se aplică o diferență de potențial bine determinată și constantă. Iodul se titrează cu o soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 n. Notăm indicațiile galvanometrului în funcție de numărul mililitrilor din soluția titrantă consumată, iar datele obținute le reprezentăm grafic. Forma curbei este asemănătoare cu cea cunoscută din literatură (fig. 2). Titrarea se continuă pînă ce intensitatea curentului — la început repede descrescîndă — se stabilizează. Punctul de discontinuitate al curbei reprezintă punctul de echivalență a titrării.

Pentru evitarea „erorii de oxigen” barbotăm gaz metan purificat prin soluție, asigurînd astfel și omogenizarea amestecului. Am utilizat gazul metan deoarece este ușor accesibil și pentru că în stare purificată satisface cerințele gazului inert.

Se execută o altă determinare în mod analog, dar fără substanță de cercetat, iar valoarea obținută o aplicăm drept corecție la calcularea indicelui de peroxid.

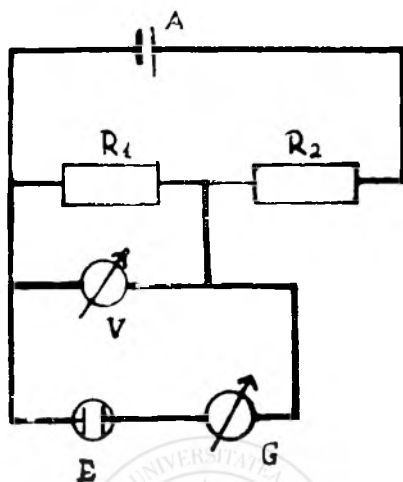


Fig. nr. 1: Schema montajului titrării „dead stop”. A - acumulator de plumb, R_1 - R_2 , potențiometre, V - milivoltmetru, G - galvanometru multiflex, sensibilitatea $s = 4 \cdot 10^{-9}$ A/mn. rezistența internă $R_i = 1300$ ohmi, E - vas titrant.

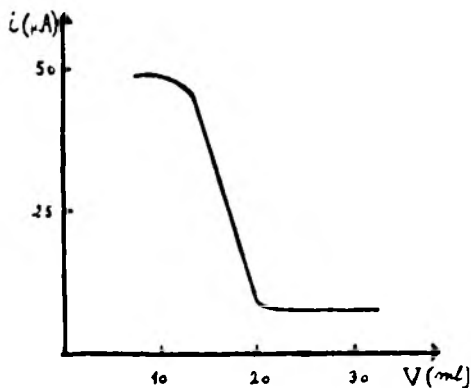


Fig. nr. 2: Curba determinării peroxidului de benzoil prin titrarea „dead stop”, $m = 0,0250$ g, E 150 mV.

Tabelul nr. 1.

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru (g)	Consumul soluției titrante (ml)	Indicele de peroxid		Tratarea matematică-statistică a rezultatelor
			calculat	găsit	
1.	0,0250	20,70	8265	8280	M = 8265
2.	0,0178	14,30		8034	S = ± 59
3.	0,0227	19,25		8480	S = ± 166
4.	0,0182	15,45		8489	α = 0,95
5.	0,0322	26,40		8199	t = 2,37
6.	0,0698	57,50		8238	$E\alpha = \frac{t\alpha \cdot S_M}{M} = 100$
7.	0,0134	11,15		8321	= ± 1,7%
8.	0,0143	11,55		8077	

Tabelul nr. 2.

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru		Consumul sol. titrante (ml)	Indicele de peroxid		Tratarea matematică-statistică a rezultatelor
	peroxid de benzoil (g)	Lecitină		calculat	găsit	
1.	0,0139	0,966	11,20	8265	8058	M = 8217
2.	0,0218	0,729	17,80		8165	S = ± 57
3.	0,0157	1,010	12,70		8089	S = ± 161
4.	0,0166	0,846	13,70		8253	α = 0,95
5.	0,0139	0,635	11,75		8453	t = 2,37
6.	0,0165	0,819	13,78		8357	E = ± 1,6%
7.	0,0176	0,815	14,10		8012	
8.	0,0213	0,737	17,80		8357	

Tabelul nr. 3.

Nr. crt.	Substanța cercetată	Indicele de peroxid			Observații
		Metoda			
		„Dead stop“	Potențio metrică	Kovacs	
1.	Lecitina „Merck“ de cca. 10 ani.	8,0	8,1	—	
2.	Cefalină, extrasă din creier de bovine, de cca. 7 ani.	9,2	9,3	—	Ferit de lumină și aer
3.	Lecitină, extrasă din ficat de bovine, de cca. 7 ani.	2,0	2,0	—	„
4.	Ulei din ou, cu o vechime de cca. 6 ani.	223	224	211	

Rezultate

Controlul metodei l-am efectuat cu ajutorul unui peroxid organic bine definit — peroxid de benzoil — (tabelul nr. 1.), precum și pe baza determinărilor indicelui de peroxid al amestecurilor peroxidului de benzoil și lecitinei, în diferite proporții (tabelul nr. 2). Lecitina adăugată am ales-o astfel, încît conținutul ei mic în peroxid să nu modifice peste limita erorilor de măsurare indicele de peroxid al peroxidului de benzoil.

Din tabele ieiesc că erorarea relativă $Ez\%$ a determinărilor este cel mult $\pm 1,7\%$, deci precizia metodei se apropie de cea a metodei potențiometrice (10). Calculînd valoarea

$$t = \frac{(M-A)}{S_M}$$

se poate vedea că în toate cazurile t este mai mic decît 2,37 ($t < 0,95$) ceea ce demonstrează că erorarea determinării nu este sistematică, ci întîmplătoare.

Am determinat indicele de peroxid al diferitelor amestecuri de fosfolipide, respectiv lecitine, prin metoda amperometrică cu doi electrozi indicatori și prin titrarea potențiometrică. Am comparat rezultatele obținute cu cele două metode (tabelul nr. 3.) Concordanța poate fi considerată ca bună, abaterile eventuale cad între limitele de erori ale metodelor.

În literatură sînt foarte răspîndite diferitele modificări ale metodei iodometrică a lui *Lea* (13—15). Pentru comparare am executat determinări paralele și prin titrarea cu punct final extras a lui *Wheeler* (13), respectiv cu a lui *Kovács* (15), însă formarea unei emulsii stabile, de culoare închisă, ne-a făcut imposibilă constatarea punctului de viraj. Singura excepție a fost proba nr. 4. (tabelul nr. 3) la care împrejurările deranjatoare amintite nu au existat, iar culoarea indicatorului de amidon în punctul de echivalență s-a schimbat net. Indicele de peroxid astfel obținut este apropiat de indicii rezultăți prin celelalte două determinări. Trebuie menționat că metoda lui *Wheeler* — respectiv cea a lui *Kovács* —, chiar și în astfel de cazuri, dau rezultate reproductibile numai în cazul respectării stricte a condițiilor indicate (de ex. durata agitării). Acest fapt arată că, pe lîngă prezentarea indicelui de peroxid, trebuie indicată totdeauna și metoda aplicată.

Metoda amperometrică cu doi electrozi indicatori poate fi aplicată cu rezultate bune în toate cazurile cînd determinările care se bazează pe schimbare de culoare, nu dau rezultate sigure datorită cauzelor arătate. Avantajul ei față de celelalte metode fizico-chimice constă în simplitate, indicarea netă a punctului final și sensibilitatea determinărilor. Sensibilitatea poate fi mărită crescînd suprafața electrozilor.

Sosit la redacție: 17 februarie 1964.

Bibliografie

1. ARTIHOVSKAIA E. V.: Dokladi A. N. SSSR (Moscova) (1950), vol. 74, 1, 99;
2. BARABÁS B., BALOGH L.: Studii și Cercetări de Chimie București (1957), 3, 443;
3. SCHAUENSTEIN E., WENNIG F., DOUJAK H., KRINGS H.: Klin. Wochenschrift, Berlin (1959), 3, 116;
4. TARUSOV B. N.: Osnozi biol. deistvia radioaktivnih izlucenii, Moscova, (1954);
5. KUDRIAȘOV I. B., TAMBIEV N.: Dokladi A. N. SSSR, Moscova, (1961), vol. 139, 2, 991;
6. WEITZEL G.: Z. Physiol. Chem., (1961), 1—2, 65;
7. GASANOV G. I., KUDRIAȘOV I. B.: Dokladi A. N. SSSR, Moscova, (1962), vol. 143, 6, 1453;
8. KUDRIAȘOV I. B., GASANOV G. I.: Dokladi A. N. SSSR, Moscova, (1962), vol. 144, 2, 443;
9. LIPSIT D. V. și colab.: Dokladi A. N. SSSR, Moscova, (1962), vol. 145, 1, 212;
10. TÖKES B., BARABÁS B.: Revista Medicală (1962), 3, 376;
11. WAGNER C. D., SMITH R. H., PETERS E. D.: Anal. Chem. Washington, (1947), 19, 976;
12. FOULK C. D., BAWDEN A. T.: J. Am. Chem. Soc. Washington, (1926), 48, 2045;
13. WHEELER D. H.: Oil and Soap, (1932), 9, 89;
14. SULLY B. D.: The Analyst, Cambridge, (1954), 79, 86;
15. KÓVÁCS L.: Gyógyszerészet, Budapest, (1962), 7, 259.