

A kalciumpirofoszfát-kristályok azonosításáról. II.

Krutsay Miklós dr. és Ferencz Géza dr.

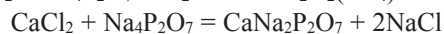
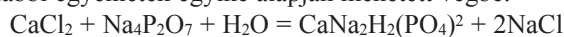
Magyar Imre Kórház, Patológiai Osztály, Ajka és Országos Rheumatológiai és Fizioterápiás Intézet, Kristálydiagnosztikai Laboratórium, Budapest

Összefoglalás: Oldható kalciumsókból és nátrium-pirofoszfátból, pirofoszfát-felesleg esetében, lecsapással, optikailag negatív kalcium-dinátrium-dihidrogén-foszfát kristályok keletkeznek, amelyek hasonlóak a hevítéssel készült kalcium-pirofoszfát kristályokhoz. Lehetséges, hogy chondrocalcinosisnál ez a kettős só is kicsapódik az ízületi porcban. Kalciumfeleslegnél amorf kalcium-pirofoszfát képződik, amely azonban állás közben kristályossá (optikailag pozitívvá) válik. A preparált vegyületek azonosságát ICP-spektrometriával, rtg-diffrakciós vizsgálattal és IR-spektrometriával ellenőrizték.

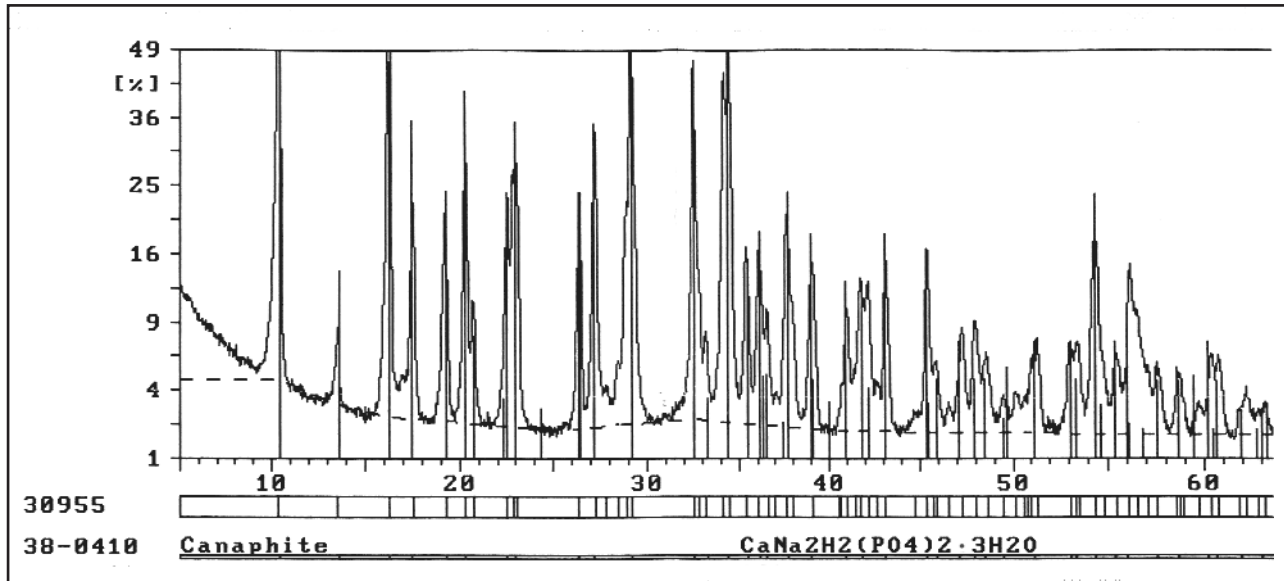
IDENTIFICATION OF CALCIUM PYROPHOSPHATE CRYSTALS II.

Optical negative calcium disodium dihydrogen phosphate crystals prepared by precipitation from soluble calcium salts and sodium pyrophosphate are similar in case of pyrophosphate excess to those of calcium pyrophosphate prepared by heating. It is possible that also this double salt precipitates in joint cartilage in chondrocalcinosis. In case of calcium excess amorphous calcium pyrophosphate is formed, that becomes crystalline (optical positive) by standing. The compositions of the preparations were identified with ICP spectrometry, X-ray diffraction and IR spectrometry.

A szervezetben előforduló kristálykiválások vizsgálatához célszerű ismert összetételű kontrollokat is használnunk. Az ízületi nedvben chondrocalcinosis (álkőszvény) esetén található kalciumpirofoszfát-kristályok azonosítása érdekében kalcium-acetát- illetve kalcium-klorid és nátrium-pirofoszfát-oldat elegyítésével készítettünk kontroll-preparátumokat. Pirofoszfát-felesleg esetében a kapott fehér, kristályos, könnyen ülepedő csapadékban nyalábokat képező, negatív kettőtörésű, tűs kristályokat találtunk (1. kép). Ezek morfológiailag igen hasonlóak voltak a hevítéssel készült kalcium-pirofoszfát kristályokhoz [1]. Az eredményt ICP-spektrometriával ellenőriztük, amely azonban a várt 1:1 Ca-P-atomtömegaránytól eltérő, 1:2:2 kalcium-nátrium-fosfor-arányt mutatott (1. a táblázatot). Az átalakulás az alábbi egyenletek egyike alapján mehetett végbe:



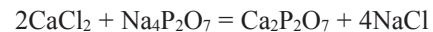
1. kép. Kalcium-dinátrium-dihidrogénfoszfát-kristályok. Polarizált fény, Rot I kompenzátor.



2. kép. A kalcium-dinatrium-dihidrogénfoszfát rtg-diffrakciós görbéje.

Az rtg-diffrakciós vizsgálat és az IR-spektrometria azt igazolta, hogy az anyag az első egyenlet szerint képződött kalcium-dinatrium-dihidrogén-ortofoszfát, és nem a pirofoszforsav kettős sója (2. kép).

A továbbiakban az oldatokat sztöchiometrikus arányban elegyítettük, illetve a kalciumsót feleslegben vettük. Ekkor fehér, pelyhes, lassan ülepedő csapadék keletkezett, amely mikroszkóposan szabálytalan alakú, barnás, izotrop lemezekből, rögökből állt (3. kép). Bennük ICP-spektrometriával 1:1 Ca-P-arányt találtunk. Az rtg-diffrakció amorf anyagra utalt.



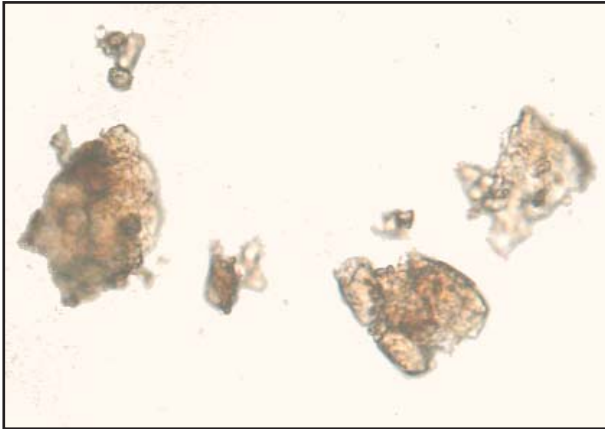
Ha a csapadékot vízben néhány napig állni hagyjuk, az felrázás után egyre gyorsabban ülepedett, és benne az amorf kalcium-pirofoszfát átalakult nyalábokat képező, optikailag pozitív, tús kristályokká (4. kép). Ezek mikroszkóposan csupán kettőtörésük jellegében különböztek a kalcium-dinatrium-dihidrogénfoszfáttól.

Az alábbi egyenlet szerinti, szintén 1:1 Ca-P-arányt eredményező átalakulást a kalcium-hidrogénfoszfát-kristályok jellegzetes morfológiája és az rtg-diffrakció eredménye alapján zárhattuk ki.

I. táblázat

A kalcium, a nátrium és a foszfor aránya egyes foszfátokban

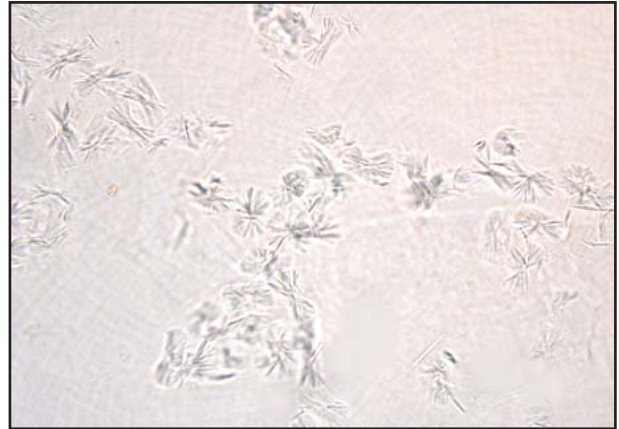
	Ca	Na	P	Ca:P tömegarány	Ca:P atomtömeg-arány	Na:P atomtömeg-arány
Na ₄ P ₂ O ₇ -oldatból pirofoszfát-felesleggel lecsapott Ca-foszfát	15,4	17,7	23,8	0,65 : 1	0,5 : 1	1 : 1
Na ₄ P ₂ O ₇ -oldatból kalcium-felesleggel lecsapott Ca-foszfát	31,5	0	24,4	1,29 : 1	1,0 : 1	0
kalcium-dinatrium- pirofoszfát CaNa ₂ P ₂ O ₇ = 260,0	15,4	17,7	23,8	0,65 : 1	0,5 : 1	1 : 1
kalcium-dinatrium- dihidrogén-foszfát CaNa ₂ H ₂ (PO ₄) ₂ = 278,0	15,4	17,7	23,8	0,65 : 1	0,5 : 1	1 : 1
kalcium-pirofoszfát Ca ₂ P ₂ O ₇ = 254,1	31,5	0	24,4	1,29 : 1	1,0 : 1	0
trikalcium-foszfát Ca ₃ (PO ₄) ₂ = 328,4	36,6	0	18,9	1,94 : 1	1,5 : 1	0



3. kép. Amorf kalciumpirofoszfát-lemezkék.



Vizsgálataink szerint pirofoszfát- és kalcium-ionokat tartalmazó oldatokból legalább három, különböző, oldhatatlan vegyület keletkezhet. Kalciumfeleslegnél amorph kalcium-pirofoszfát képződik, amely idővel kristályossá válik. Pirofoszfát-felesleg esetén viszont már eleve kristályos savanyú kalcium-nátrium-foszfát csapódik ki. Lehetséges, hogy chondrocalcinosisban ez utóbbi is lerakódik az ízületekben. Bár a kalcium-pirofoszfátot gyengén pozitív kettőtörésű anyagként írják le, előző közleményünkben [1] kimutattuk, hogy az elemi kristálytűk hátrántul történő rendeződése következtében a fénymikroszkóppal látható kristályok negatív kettőtörést mutathatnak, és hasonlónak válhatnak a kalcium-dinátrium-dihidrogén-foszfát kristályokhoz.



4. kép. Átkristályosodott kalcium-pirofoszfát.

Köszönetnyilvánítás. A szerzők köszönetet mondanak dr. Halmos Pál kandidátus, tud. főmunkatársnak (MTA Veszprémi Analitikai Kémiai Tanszéki Kutatócsoport) az ICP-spektrometriai mérések, dr. Szabó Sándor tanszéki mérnöknek (Veszprémi Egyetem Föld- és Környezettudományi Tanszék) az rgt-diffrakciós mérések és dr. Welther Károlyné adjunktusnak (Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék) az IR-spektrometriai mérések elvégzéséért.

IRODALOM

1. Krutsay M., Ferencz G.: A kalciumpirofoszfát-kristályok azonosításáról. *Osteol. Közl.* 2004. 12. 25-29.