

Cátedra de Fisiología de la Facultad de Medicina de Barcelona
(Prof. Juan Jiménez Vargas)

Nuevo método para la determinación del calcio en suero

A. SOLS

La mayoría de los métodos de determinación del calcio en el suero se basan en la precipitación del mismo al estado de oxalato y el lavado del precipitado por repetidas centrifugaciones.

Los métodos gravimétricos vienen limitados — aparte su lenta realización — por la pequeña cantidad de calcio que contiene el suero.

Hay una serie de métodos colorimétricos poco usados por ser en este caso a la vez poco exactos y complicados. Una recopilación de ellos se encuentra en el libro de Lange.

Los nefelométricos seducen por su rapidez. Pero en líquidos biológicos conducen a errores considerables (Renaudin).

Así llegamos por exclusión a los que valoran el oxálico del precipitado de oxalato cálcico mediante una volumetría (prescindiendo de la singularidad del método gasométrico de VAN SLYKE y SENDROY). Figuran en primer lugar los permanganométricos; después los acidimétricos y yodométricos. LOUREIRO y JANZ han insistido recientemente en la mayor exactitud de la yodometría. Sobre la misma base y en combinación con la electrocolorimetría ha propuesto SENDROY un micrométodo tan laborioso como supuestamente sensible. Con todo, la mayor sencillez de la permanganometría viene apoyada por el hecho de que sus errores son reducibles en gran parte con alguna experiencia como sostienen JEVINS y OSIS en otro estudio comparado.

Por permanganometría terminan los métodos de de WAARD,

KRAMER y TISDALL, y CLARK y COLLIP, que son los más frecuentemente utilizados. Adolecen sin embargo de la lentitud impuesta por las centrifugaciones. Por otra parte encierran un doble peligro, el de no lavar bastante y el de lavar demasiado, ya que el oxalato cálcico es apreciablemente soluble, no sólo en agua, sino también y aun más, según sostiene BASSET, en el hidróxido amónico. Para evitar este segundo inconveniente propusieron STANFORD y WHEATLEY el empleo como líquido de lavado de una solución saturada de oxalato cálcico. No han tenido apenas eco. Aun con ello quedaría en pie lo lento de las centrifugaciones múltiples. HOLTZ, GISSEL y ROSSMANN comunicaron el empleo de un microcrisol de porcelana filtrante para lavar el precipitado de oxalato cálcico previamente formado en un tubo especial de precipitación. Sobre no informar sobre sus resultados, el conjunto del método tiene bastantes fuentes de error. Volviendo pues a los métodos clásicos, nos encontramos ante todo con una discordancia entre los valores de normalidad comunicados por los distintos analistas que han hecho uso de ellos. Por no dar más que una muestra de la magnitud de estas discordancias recordaremos que KRAMER y TISDALL dieron como valores normales 9-10,5 mg. %, mientras que con el mismo método encuentran ROSEN y KRASNOW 10,7-13,2 mg. %. Y MORETTI encuentra sólo en la raza somaliana una oscilación de 7 a 15 mg. %.

EHRSTRÖM compara los resultados de determinaciones múltiples de los mismos sueros por dos distintos laborantes, utilizando ambos una misma modificación del método de KRAMER y TISDALL. Cada uno de los laborantes obtenía (sólo después de larga práctica) una desviación máxima entre sus propios resultados de 0,4 mg. %, mientras que la desviación entre los valores de ambos importaba de 1 a 3 mg. % (!). Concluye que hay un factor personal en el lavado en este tipo de métodos (1).

Hemos buscado soslayar estos inconvenientes aunando la rapidez y la seguridad. Y creemos haberlo conseguido con el método que proponemos.

(1) «En otras palabras, con los expresados métodos de análisis [tipo Kramer y Tisdall y de Ward], obtiene cada analista valores proporcionalmente comparables entre sí, pero no con los de otros analistas.» (Loc. cit., pág. 60.)

M E T O D O

Fundamento

Se precipita el calcio al estado de oxalato en un embudo de vidrio poroso, impidiendo que el líquido atraviese la placa filtrante hasta que la precipitación ha tenido lugar. Se lava con solución saturada de oxalato cálcico hasta arrastrar totalmente el exceso de oxalato precipitante sin la menor pérdida de precipitado. Se disuelve el oxalato cálcico con ácido nítrico diluido caliente y se lava hasta recogerle íntegramente en un tubo de ensayo con tubuladura lateral en el que se efectúa la titulación con solución 0,01 N de permanganato potásico.

Material

1. — Embudos filtrantes de vidrio poroso Jena G 4 (1).
2. — Matraz Kítasato.
3. — Tubos de ensayo con tubuladura lateral de 10-15 cm. de altura; en cuanto al diámetro es recomendable que sean anchos (unos 20 mm.).
4. — Microbureta de 2 c. c. en 1/100 c. c.

Todo el material deberá estar bien limpio (conviene tratarlo con mezcla crómica o clorhídrico diluido) y enjuagado con agua destilada. Esta condición es indispensable.

Reactivos

1. — *Aguas destilada y bidestilada exenta de calcio* (2).
2. — *Solución saturada de oxalato amónico* (4 a 5 %).
3. — *Solución saturada de oxalato cálcico*. Se prepara agitando con agua bidestilada un precipitado lavado de oxalato cálcico. Se filtra y comprueba.

El oxalato cálcico puede prepararse en la forma siguiente: Se pone en un embudo de vidrio poroso de los citados una solución de una sal de calcio y un exceso de solución saturada de oxalato amónico (por ej. 2 c. c. de cloruro cálcico al 1 % y 5 c. c. del oxalato). Se filtra a la trompa y se lava el precipitado con agua destilada unas

(1) Hemos utilizado indistintamente los 3 G 4 y 11 G 4.

(2) Sin mucho error puede utilizarse para todo el agua destilada si no se dispone de la segunda.

cinco veces, llenando el filtro cada vez. Se traslada el precipitado, disgregándolo con el chorro del frasco lavador provisto de agua destilada, a un vaso o Erlenmeyer grande. Se llena éste de agua bidestilada, se agita, se deja sedimentar el exceso de oxalato cálcico y se filtra con un embudo limpio a un Kitasato limpio. Se vuelve a llenar el recipiente que contiene el oxalato cálcico y se agita, decanta y filtra en la misma forma.

Para comprobarla (previo un ensayo cualitativo con oxalato amónico para cerciorarse de que no contiene exceso de calcio) se ponen 10 c. c. de la misma en un tubo de ensayo ancho, se añade 1 c. c. de ácido nítrico al $\frac{1}{2}$, y se titula con sol. 0,01 n de permanganato potásico (véase la técnica más adelante). Se repite la prueba con agua bidestilada y nítrico en las mismas cantidades y se restan los dos valores. La diferencia debe ser de 0,09 a 0,15 c. c. de permanganato, no más. Si es mayor hay defecto de lavado o filtración y no debe utilizarse.

Aconsejamos preparar de una vez varios litros y trasladar a otro recipiente la cantidad aproximadamente necesaria para el día tirándose el sobrante. De este modo se evita el riesgo de contaminaciones acumuladas del conjunto con oxalato amónico recogido con la punta de la pipeta en los lavados.

4. — *Solución 0,1 n de oxalato sódico.*

Para prepararla se desecan unos 7 gr. de oxalato sódico para análisis (de preferencia calidad Sörensen, Merck o Kahlbaum) a 100-105° hasta peso constante. Se pesan 6,7 gr. exactos del producto desecado y se disuelven en agua bidestilada; se trasladan a un matraz aforado de 1 litro, se añaden unos 10 c. c. de ácido sulfúrico diluido al $\frac{1}{2}$ y se completa con agua bidestilada. Esta solución puede considerarse estable.

5. — *Solución 0,01 n de oxalato sódico.*

10 c. c. exactos de la solución 0,1 n se diluyen a 100 c. c. con ácido sulfúrico aproximadamente normal (29 c. c. de sulfúrico concentrado por litro). Se conserva algunos meses.

6. — *Solución 0,1 n de permanganato potásico.*

Unos 3,5 gr. de permanganato se disuelven en agua bidestilada hasta el volumen de 1 litro. No es necesario conocer su título, pero sí conveniente que sea próximo a la unidad. Para ello se titula con la solución 0,1 n de oxalato. Si se emplean 20 c. c. de oxalato, la cantidad de agua : 50 (20 — x) (x = c. c. de permanganato gastados) se pone en un matraz aforado de 1 litro y se completa hasta el enrase con la solución de permanganato. Mezclar y repetir la titulación. Debe encontrarse un factor muy próximo a la unidad.

La solución así preparada se conserva mucho tiempo guardada en frasco obscuro con tapón esmerilado.

7. — *Solución 0,01 n de permanganato potásico.*

10 c. c. de la solución 0,1 n se diluyen a 100 c. c. con agua bidestilada y se guardan en frasco obscuro con tapón esmerilado. Antes de usarla se calcula el factor titulándola con la solución 0,01 n de oxalato. Puede hacerse en la forma que expondremos en la técnica, con 2 c. c. exactos en un tubo de ensayo corto.

Recomendamos hacer la titulación por duplicado para tomar la media (si no difieren en más de una o dos centésimas de c. c.). Y restar el resultado de la siguiente prueba ciega: En un tubo igual se ponen 2 c. c. de sulfúrico aproximadamente normal y unos 2 c. c. de agua bidestilada y se titulan en la misma forma. En este caso la fórmula será, pues:

$$\frac{2}{\text{c. c. gastados por el oxalato} - \text{c. c. ciega}} = F$$

8. — *Ácido nítrico al 1/2* (ácido nítrico puro 1 vol., agua destilada 1 vol.)

Obtención del suero

Las jeringas y agujas para la extracción de sangre deben enjuagarse con agua destilada y esterilizarse con ésta o en la estufa. Deben adoptarse las precauciones ordinarias para evitar la hemólisis. Conviene obtener 8 a 10 c. c. de sangre para poder hacer la determinación por duplicado. Es preferible hacer la extracción en ayunas.

Técnica

Precipitación: A un embudo Jena G 4 se le pone un tapón que obture perfectamente el pico (1). Colocado el embudo en una gradilla en posición vertical se deposita sobre la placa porosa unos 2 c. c. de sol. S. O. C. (2), 1 c. c. de sol. saturada de oxalato amónico y 2 c. c. exactos de suero dejados caer gota a gota desde poca altura sobre la superficie del líquido. Se deja pasar un mínimo de media hora antes de proceder al

(1) Si se dispone de un Kitasato para el que sirvan los mismos tapones que para los tubos de tubuladura lateral, es preferible que cada embudo vaya provisto de antemano de su tapón correspondiente.

(2) Solución saturada de oxalato cálcico.

Lavado: Se comienza por quitar el tapón al embudo y montar éste en un Kitasato. Se favorece la filtración con la trompa; la aspiración no debe ser enérgica. Un tubo en T intercalado entre la trompa y el matraz con una llave de paso en la rama vertical de la T facilita mucho el trabajo. Se lava cinco veces, cada una con unos 5 c. c. de sol. S. O. C. dejados caer a lo largo de las paredes del embudo.

Se quita el embudo del Kitasato, se inclina unos 45° y se lava la cara inferior de la placa filtrante con el chorro del frasco lavador cuyo pico estará también inclinado en forma conveniente, mientras se hace dar al embudo unas tres vueltas alrededor de su eje. Se le endereza nuevamente y, una vez escurrida el agua, se le monta en un tubo de ensayo con tubuladura lateral para proceder a la

Extracción: Se echan en el embudo unos 2 c. c. de ácido nítrico al $\frac{1}{2}$, calienté; el embudo debe estar vertical para que el ac. nítrico cubra íntegramente la placa porosa. Se dejan pasar unos 3 minutos. Se aspira — ahora puede hacerse ya enérgicamente — con la trompa. Se interrumpe la aspiración (llave de paso mencionada, por ej.) y se lava tres veces con aproximadamente 1 c. c. de nítrico al $\frac{1}{2}$ cada vez. Es importante interrumpir la aspiración después de cada lavado, mientras se echa nuevamente el ác. nítrico, para que éste pueda llegar a cubrir totalmente la placa. Importa, asimismo, agotar el líquido de cada lavado totalmente, hasta que la cara superior de la placa aparezca seca, incluso sus bordes. Se desmonta el embudo y — en posición invertida — se deposita en su parte inferior unos 2 c. c. de agua bidestilada; se le pone en posición horizontal, se le hace dar unas tres vueltas alrededor de su eje y se vierte el líquido en el tubo. Desde entonces puede procederse a la

Titulación: Se introduce el tubo en un baño hirviendo, por espacio de alrededor de un minuto; inmediatamente se agrega permanganato 0,01 n desde la microbureta, gota a gota. El ritmo que debe seguirse lo marca la rapidez con que desaparezca el color rosa después de cada adición; las primeras gotas deben echarse muy despacio; en la proximidad del punto final las adiciones se harán centésima a centésima. Se tomará como punto final la persistencia, alrededor de medio minuto, de indicios de color rosa apreciables por comparación con un tubo igual con agua (marcado con A para no confundirlo), sobre

fondo blanco y con buena luz. La agitación del tubo para mezclar su contenido es particularmente necesaria cuando se utilizan tubos de diámetro menor del aconsejado; en cualquier caso hay que conseguir que la coloración rosa afecte a la totalidad del líquido. La temperatura no debe bajar de unos 60° (1).

Prueba ciega: En un tubo igual se ponen 6-8 gotas de sol. S. O. C., unos 5 c. c. de nítrico al $\frac{1}{2}$ y unos 3 c. c. de agua bi-distilada, y se titula en caliente. Se gasta alrededor de 0,02 c. c. de permanganato. Es recomendable repetir la prueba dos o tres veces y tomar la media. De vez en cuando conviene repetirla, en particular cuando cambian las condiciones (paso de luz natural a artificial o viceversa, cambio de reactivos o tubos, etc.) o se lleva algún tiempo sin ejercicio.

Cálculo: (c. c. gastados por el problema — c. c. de la ciega) $\times$ factor permanganato $\times 10 =$ mg. de calcio. % de suero.

En el caso recomendado de haber hecho determinación duplicada, se toma la media. La diferencia entre las dos determinaciones no debe ser mayor de 1,4 mg. %. Si lo es, hay error accidental en alguna. En caso de ocurrir esto conviene efectuar una tercera determinación (1) que deberá diferir en menos de 1,4 mg. %, de una de las dos primeras. También puede ocurrir que esto suceda en cuanto a las dos; en el primer caso se toma la media de las dos más próximas; en el segundo, la media de las tres.

Análisis de los distintos pasos de la técnica

a) *De la precipitación.* La primera parte de la técnica supone como requisito indispensable que el oxalato cálcico se forma precisamente sobre la placa filtrante en su totalidad. Una demostración indirecta la obtuvimos realizando el experimento siguiente:

En un tubo de ensayo ancho, de los utilizados para el Hagedorn, se pusieron 2 c. c. de solución de yoduro, 2 de ácido acético, 2 de yodato potásico 0,005 n y 11 gotas de almidón, titulando inmediatamente con solución 0,005 n de tiosulfato sódico. Tres determinaciones gastaron 1,85, 1,85 y 1,855 c. c. de tiosulfato; media 1,851 c. c.

En un embudo tapado en la forma descrita se pusieron los mis-

(1) Correspondiendo aproximadamente al límite de tolerancia de la piel para el calor, basta apretar de vez en cuando el tubo entre los dedos de la mano libre a la altura a que contiene líquido; mientras no se pueda soportar el calor más de unos segundos la temperatura es superior a 60°. Si, por el contrario, puede tolerarse contacto persistente, debe introducirse nuevamente en el baño por espacio de medio minuto.

(1) Si no se dispone de suero suficiente, puede hacerse con sólo 1 c. c., operando exactamente igual y multiplicando el valor hallado por 2.

mos reactivos, en el mismo orden y titulando también inmediatamente. La determinación duplicada gastó 1,84 y 1,85 c. c.; media 1,845 c. c.

En cinco embudos tapados se pusieron 3 c. c. de agua y 2 c. c. de yodato, titulado unos a los quince minutos y otros a los treinta, previa adición inmediatamente antes de yoduro, acético y almidón. Los titulados a partir de los 15' gastaron 1,81, 1,80 y 1,79; media 1,80. Y los titulados a partir de los 30' 1,77 y 1,79; media 1,78.

De esta serie de experiencias se desprende que la pérdida de yodato, en el sentido de que por haber atravesado — o al menos penetrado — la placa porosa deje de estar en condiciones de reaccionar inmediatamente con el tiosulfato añadido, es del siguiente orden:

En el tiempo que consume

la titulación (1-2')	0,5 %
A los 15'	2,8 %
A los 30'	3,9 %

Ahora bien, como en el primer minuto se forma más del 90 % del precipitado, queda garantizado que el error por defecto a este respecto es bastante menor de 0,5 % (lo que correspondería en el caso de una calcemia de 10 mgr. % a menos de 0,05 mgr. %).

b) *Del lavado.* En un embudo montado sobre un Kitasato se ponen sucesivamente 2 c. c. de sol. S. O. C., 1 c. c. de solución saturada de oxalato amónico y 2 c. c. de agua bidestilada. Se filtra y lava en la forma descrita. Trasladado el embudo a un tubo de ensayo con tubuladura lateral, se efectúa un tratamiento con nítrico en la forma descrita para la extracción. El líquido recogido gasta el mismo permanganato que la prueba ciega. Repetida la experiencia muchas veces, nos ha gastado en algunas 1 ó 2 centésimas de c. c. más de $\text{Mn O}_4 \text{ K}$ 0,01 n; sólo excepcionalmente había un exceso mayor.

Prueba de que no es superfluo ninguno de los pasos del lavado la dió la titulación por separado de los filtrados recogidos después de cada lavado. Damos en esquema el resultado de dos experiencias típicas. Para aumentar la discriminación con respecto a la prueba ciega utilizamos en este caso $\text{Mn O}_4 \text{ K}$ 0,002 n. Prescindimos de los filtrados correspondientes a los dos primeros lavados que naturalmente contenían gran cantidad de ión oxálico.

c. c. $\text{Mn O}_4 \text{ K}$ 0,002 n

	Experiencia a		Experiencia b	
Filtrado 3.º lavado	0,30	0,42		
» 4.º »	0,10	0,16		
» 5.º »	0,11	0,05		
Lavado inferior con				
unos 7 c. c. de agua	0,05	0,16		
6.º lavado complementario	0,05	0,05		
Pruebas ciegas		0,05		
		0,05		
		0,05		

En la experiencia *a* fué superfluo el lavado inferior. En la *b* lo fué el 5.º lavado, siendo en cambio necesario el lavado inferior. La consecuencia es que no puede prescindirse por sistema de ninguno de los dos, ya que el 5.º lavado es con frecuencia necesario y el lavado inferior compensa el posible defecto de lavado por la variabilidad del camino que sigue cada filtrado después de atravesar la placa, por lo que no ofrecería garantía su sustitución por más lavados en la forma ordinaria.

c) De la extracción. En el embudo no debe quedar después de ella cantidad apreciable de oxalato ni oxálico. Hemos repetido la extracción en gran número de casos, dando la mayoría un valor igual a la prueba ciega, algunos 1 ó 2 centésimas de c. c. más de MnO_4 , KO , $0,01$ n y también sólo excepcionalmente algunas centésimas más. La supresión de un lavado convierte en frecuente un error pequeño y en más probable un error mayor.

Comprobación del método

En consecuencia de lo expuesto damos a continuación una pauta que permite asegurarse personalmente de la correcta realización de la técnica (aparte la comprobación global con soluciones tipo de calcio).

La precipitación correcta se aprecia sencillamente observando el embudo a los cinco minutos de preparado; no debe apreciarse existencia de líquido filtrado sobre el tapón (ni menos debajo de éste). A la media hora ya es frecuente que haya descendido alguna gota.

Un lavado en blanco en la forma expuesta en el análisis de la técnica, deberá dar un error máximo de 1 ó 2 centésimas de c. c. de MnO_4 , KO , $0,01$ n de diferencia con la prueba ciega por defecto de lavado. Si es mayor, o se repite sistemáticamente, se hará el primer lavado con 10 c. c. en lugar de 5; si no basta, se hará además un sexto lavado.

La total eficacia de la extracción se puede comprobar en cualquier caso repitiéndola en la misma forma. No debe gastar más que la prueba ciega. También es admisible una diferencia de sólo 1 ó 2 centésimas de c. c. Si diese más se corregiría probablemente utilizando en el primer lavado con nítrico 2 c. c. en lugar de 1, o haciendo un cuarto lavado.

RESULTADOS

Hemos efectuado unas doscientas determinaciones con soluciones tipo de calcio, con sueros y con sueros con y sin adición de determinada cantidad de calcio.

Para la preparación de las soluciones tipo hemos utilizado Cl_2Ca Merck p. a., desecado a 100° hasta peso constante y disuelto totalmente en tal cantidad de agua bidestilada que resultase la solución con un contenido de calcio dentro de los límites con que puede encontrarse en el suero. Los resultados que exponemos corresponden a soluciones recientemente preparadas, por pesadas independientes y a partir de dos lotes distintos del producto. La reunión de estas condiciones da garantía ampliamente suficiente de que el error en las soluciones tipo está muy por debajo del límite de sensibilidad del método.

La adición de calcio a sueros se efectuó en la siguiente forma: Se prepararon tubos de ensayo con determinada cantidad de una solución tipo de calcio. Después de desecados se ponía en cada tubo un determinado volumen de suero; después de mezclar por agitación se dejaba transcurrir un rato antes de pipetear el suero para las determinaciones.

En las tablas 1 y 3 exponemos el detalle de los resultados obtenidos con una de las soluciones tipo y con las adiciones de calcio a sueros. En la tabla 2, el resultado global de las otras soluciones tipo utilizadas.

T A B L A . I
Solución tipo conteniendo 11,20 mgr. % de Ca

Valores encontrados en mg. %	Número de casos	Desviaciones en mg. %
12,6	1	+ 1,4
12,2	1	+ 1,0
11,9	1	+ 0,7
11,8	2	+ 0,6
11,7	4	+ 0,5
11,6	3	+ 0,4
11,5	4	+ 0,3
11,4	4	+ 0,2
11,3	3	+ 0,1
11,2	7	0,0
11,1	5	— 0,1
11,0	4	— 0,2
10,9	4	— 0,3
10,8	5	— 0,4
10,7	2	— 0,5
10,6	1	— 0,6
10,4	1	— 0,8
10,1	1	— 1,1

Descartados los dos resultados primeros y los dos últimos como atípicos por diferir de la media más de tres veces el error probable ($3 \sigma = 0,7 \text{ mg. \%}$) resulta: Media aritmética (M_1) = $\frac{\Sigma x}{n} = 11,228 \text{ mg. \%}$; desviación standard (σ) = $= \sqrt{\frac{\Sigma \bar{x}^2}{n}} = 0,33 \text{ mg. \%}$.

Otras soluciones tipo:

T A B L A I I

Núm. de determinaciones	Calcio en mg. %		σ	Resultados atípicos
	Presente	Encontrado (M_1)		
13	10,6	10,660	0,35	I
23	8,7	8,727	0,24	I

Calcio añadido a sueros:

T A B L A I I I

Suero	2 c. c. suero	Media	2 c. c. suero + 0,1 mg. Ca	Media	Error en la recuperación del Ca
I	0,204 mg.		0,306 mg. 0,304 "	0,305	+ 0,001 mg.
II	0,212 " 0,206 "	0,209	2 c. c. suero + 0,224 mg. Ca 0,429 mg. 0,431 "	0,430	— 0,003 mg.
III	0,249 " 0,261 " 0,252 "	0,254	0,460 " 0,474 " 0,468 "	0,467	— 0,011 mg.

De las medias aritméticas se desprende la no existencia de error sistemático en la determinación del calcio de una solución simple. Como desviación standard más representativa consideramos la que corresponde a la estadística más numerosa (0,33 mg. %). La recuperación del calcio añadido al suero no excede del margen de error correspondiente.

DISCUSION

Tres características son de estimar en los análisis bioquímicos: rapidez, sencillez y seguridad.

Una determinación por nuestro método se efectúa en unos veinte minutos, prescindiendo del tiempo de espera — totalmente pasivo — para la precipitación. En una hora se hacen fácilmente cuatro determinaciones. La economía de tiempo con respecto a los métodos que hacen uso de la centrífuga es evidente.

La sencillez no es expresable cuantitativamente. En nuestra opinión el método ocupa un lugar intermedio entre los clásicos de Waard y Kramer y Tisdall y el simplificado de Clark y Collip. Ahora bien, los que cuentan en cuanto a seguridad son los primeros, y dando nuestro método una desviación standard con respecto a la media de orden semejante a ellos, es superior si se atiende a que en análisis no basta la regularidad si no va acompañada de la exactitud, que está en función de la proximidad del valor hallado al realmente presente. De que en estos métodos la regularidad no es sinónimo de exactitud, hemos hablado en la introducción. En nuestro método, por el contrario, siendo cuantitativamente controlables cada una de las posibles causas de error, la exactitud es paralela a la regularidad, estando los errores absolutos dentro sólo del margen dependiente de la desviación standard. En una palabra, creemos haber reducido al mínimo el factor personal que puede ser responsable de errores sistemáticos considerables, disimulados por la regularidad de los resultados.

Resumen

Se propone un nuevo método de determinación de calcio en suero fundado en la precipitación al estado de oxalato en un embudo filtrante de vidrio Jena; lavado en el mismo con solución saturada de oxalato cálcico; disolución del precipitado con ácido nítrico diluido caliente y titulación del oxálico del filtrado por permanganometría. Pueden efectuarse fácilmente cuatro determinaciones en una hora. La desviación standard es de 0,33 mg. %, siendo totalmente evitables los errores sistemáticos.

Summary

We propose a new method for determining calcium in serum, based in precipitation, in the state of oxalate, in a filtering funnel of Jena glass; washed in same with a saturated solution of calcio oxalate, disolution of the precipitate with diluted hot nitric acid and the determination of the proportion of the oxalic in the filtrate by permanganimetrics. Four determinations can easily be affected within an hour. The standard deviation is 0,33 mgrs. % and systematic errors are absolutely avoidable.

Zusammenfassung

Vorschlag zu einer neuen Bestimmungsmethode des Kalziums in Serum gestüdegründet aut die Fällung als Oxalat in einem Filtriertrichter aus Jenaer Glass. Der Niederschlag wurde mit einer gesättigten Kalziumoxalatlösung in demselbe Filtriertrichter gewaschen und mit warm verünter Salpeteräure zersetzt. Es folgt Titrieren der Oxalsäure des Filtrates mit Kaliumpermanganat. Man kann leicht vier Bestimmungen in einer Stude ausführen. Die Standardabweichung beträgt 0,33 mg %; sistematische Fehler können ganz vermieden werden.

BIBLIOGRAFIA

- BASSET, H., J. Chem. Soc. London, 1934; 1270; cit. por JEVINS y OSIS.
CLARK, E. P. y COLLIP, J. B., J. biol. Chem., 1925, 63, 461.
DE WAARD, D. J., Biochem. Zeit., 1919, 79, 176 y 186.
EHRSTRÖM, M. CH., Acta med. scand., 1934, Suppl. LVIII.
HOLTZ, F., GISSEL, H. y ROSSMANN, E., Dtsch. Z. Chir., 1934, 242, 521.
JEVINS, A. y OSIS, F., Z. anal. Chem., 1940, 120, 401.
KRAMER, B. y TISDALL, F. F., J. biol. Chem., 1921, 47, 475.

- LANGE, B., Kolorimetrische Analyse, Verlag Chemie, Berlín, 1942 (segunda edición).
- LOUREIRO, J. A. y JANZ, G. J., Biochem. J., 1944, 38, 16.
- MORETTI, I., Riv. Med. trop. e Studi Med. indig., 1940, 4, 142.
- RENAUDIN, M. J., Bull. Soc. chim. biol., 1936, 18, 301.
- ROSEN, I. y KRASNOW, F., Kongr. Zbl., 1926, 46, 624.
- SENDROY, J., JR., J. biol. Chem., 1942, 144, 243.
- STANFORD, R. V. y WHEATLEY, A. H. M., Biochem. J., 1925, 19, 710.
- VAN SLYKE, D. D. y SENDROY, J. JR., J. biol. Chem. 1929, 84, 217.