

# KALSİYUM MİKTAR BELİRTİMİNDE ATOMİK ABSORPSİYON, KOMPLEKSOMETRİ VE MANGANOMETRİ YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Dr. Kemal Özkan\*  
Dr. Gürol Atala\*\*  
Kim.Y.Müh. İbrahim Beysef\*\*\*

## ÖZET

Bu çalışmamızda redoks titrasyona dayanan manganometri, kelasyonla titrasyona ya da kelometrik temele dayanan kompleksometri ve atomik absorpsiyonlu fotometri metotlarıyla yapılan serum kalsiyum sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmışlardır. Bu metotlarda sırayla, varyasyon katsayıları 5,65-3,32 ve 8,97 olup kompleksometride memnuniyet verici sonuçlar elde edilmiştir.

## SUMMARY

In this paper three methods of calcium determination are compared with statistical methods. Among the redox titration, chelation with EDTA and atomic absorption, the second method was found much satisfactory because it's variation coefficient was very low (c.v=3,32). Comparison between the results obtained by these methods carried out by plating regression equation.

Vücut şartlarında (pH 7,35, t=37°C) yaklaşık olarak yarısı iyonlaşmış durumda olan kan serumu total kalsiyumu klinik biyokimyanın önemli konularından biridir. Miktar belirtimi için uygulanan başlıca yöntemleri şöylece sıralayabiliriz: (a)

- Bursa Tıp Fakültesi Biyokimya ve Klinik Biyokimya Kürsüsü Profesörü
- Bursa Tıp Fakültesi Biyokimya ve Klinik Biyokimya Kürsüsü Asistanı
- Bursa Tıp Fakültesi Biyokimya ve Klinik Biyokimya Kürsüsü Asistanı

presipitasyon-manganometri, (b) kompleksometri, (c) fotometri, (d) alevli fotometri, (e) atomik absorpsiyon, (f) fluoro-metri, (g) iyon selektif elektrodla ölçüm, (h) izotop dilüsyon-mas spektrometri<sup>1,2,3,4,5,6</sup>.

Laboratuvar olanaklarımıza göre bunlardan üçünü (atomik absorpsiyon, kompleksometri ve manganometri) uygulayarak aralarında karşılaştırma yapmak üzere bu çalışmayı düzenlemiş bulunuyoruz.

## MATERYEL VE METOT

Laboratuvarlarımıza çeşitli tahlil istekleriyle gelen kan serumu numunelerinde tahlilden arta kalan kısımlar ayrılmak suretiyle 52 adet serum numunesi hazırlandı. Bunların her birinde üç ayrı yöntemle ayrı ayrı kalsiyum miktar belirtilmeleri yapıldı. Bu yöntemlerden birincisi olan manganometri için Clark-Collip<sup>3</sup> ikincisi için atomik absorpsiyon spektrofotometri ve üçüncü için de Baron-Bell kompleksometri metodları<sup>8</sup> uygulandı. Manganometri ve kompleksometri için basit laboratuvar malzemesi (santrifüj, büret, pipet, tüp, v.b.) yeterli olduğu halde atomik absorpsiyon için özel alet (Atomic absorption spectrophotometer EEL, Model:140) kullanıldı. Kalsiyum konsantrasyonları değişken ve bilinmeyen serum numunelerinden ayrı olarak içindeki kalsiyum konsantrasyonu sabit ve bilinen liyofilize standart serum (Manitol-Dade) ile de her yöntem için onar tane deney yapıldı. Bu sonuncu işlemle metotların doğruluk (accuracy) derecelerini araştırma olanağı elde edildi.

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Serum numuneleri ve monitrol ile elde edilen sonuçlar tablo 1 de gösterilmiştir.

İçindeki kalsiyum konsantrasyonu sabit ve belli olan monitrol ile yapılan deneylerde her üç metoda ait isabet (precision) ve doğruluk (accuracy) dereceleri Tablo II de görüldüğü üzere varyasyon katsayıları ve standart sapmalarına bakılarak değerlendirilebilir. Örneğin, varyasyon katsayısı (C.V.) =3,32 olan kompleksometrinin bu üç metot içinde, isabet derecesi en iyi olan bir metot olduğu 8,97 olan atomik absorpsiyonun ise en kötü olduğu ileri sürülebilir.

Doğruluk derecesinin ölçüsü olarak alınan beklenen sınır değerlerine en uygunu gene kompleksometridir. Tablo II de görüleceği gibi 9,8-10,8 sınırları içine giren 10,00mg/100ml. ile kompleksometridir. Öteki iki metotta bu değerler 9,48 ve

TABLO 1- Serum Nümunelerinde ve Monitrol'de Kalsiyum Konsantrasyonları (mg/100ml.)

		Manganometri	Atomik absorpsiyon spektrofotometri	Kompleksometri
Deney sayısı	Serum	52	52	52
	Monitrol	10	10	10
Ortalama değer	Serum	9,99	10,15	9,77
	Monitrol	9,48	9,78	10,00
Minimum	Serum	7,60-12,4	6,50-12,80	7,90-11,4
Maksimum	Monitrol	8,80-10,4	8,80-11,50	9,90-10,30
Standart Sapma(S.D.)	Serum	1,54	2,43	0,91
	Monitrol	0,54	0,88	0,33

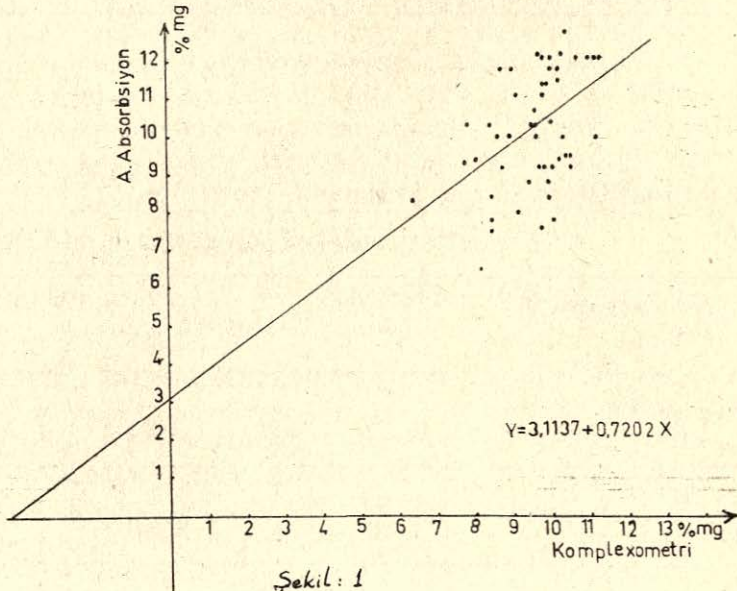
TABLO 2- Liyofilize Serum Standardı Sonuçları\*

	Kompleksometri	Manganometri	A. Absorpsiyon
Varyasyon Katsayısı (C.V.)	3,32	5,65	8,97
Standart Sapma (S.D.)	0,33	0,54	0,88
Ortalama Değer (mg./100ml.)	10.00	9,48	9,78

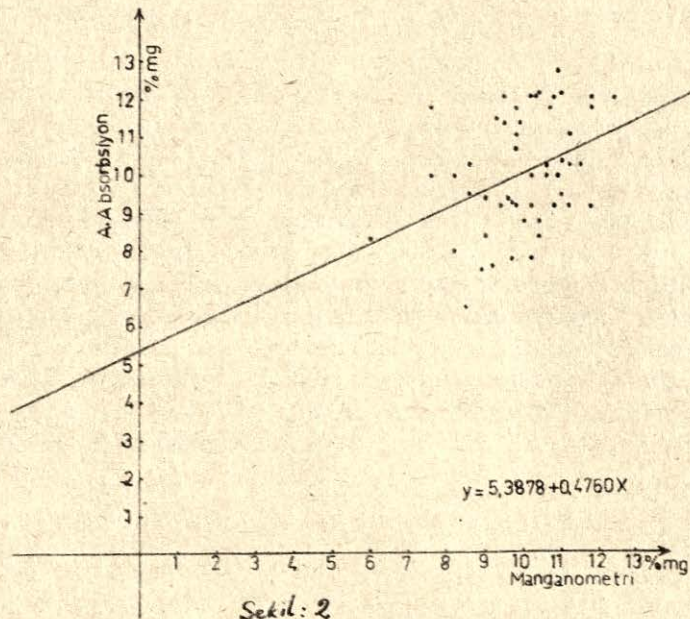
\* Kullanılan Moni-Trol I (Dade) lot. No.LTD-133 standart serumunda ortalama değer 10,3mg/100ml ve beklenen sınır değerleri (expected range) ise 9,8-10,8 mg/100 ml olarak belirtilmiştir.

9,78 bulunmuştur.

Metotlar arasında ikişer ikişer regresyon grafiği ve korelasyon katsayısı yöntemleriyle<sup>9</sup> yapılan karşılaştırmalar şekil 1, şekil 2, ve şekil 3'te ve tablo III'te gösterilmiştir. Buna göre kompleksometri ile atomik absorpsiyon arasında korelasyon katsayısı  $(r)=0,48$  manganometri ile atomik absorpsiyon arasında  $(r)=0,40$  ve manganometri ile kompleksometri arasında ise  $0,53$  tür. Bütün bu sonuçlar her üç metot arasında zayıf bir korelasyon  $(r<1)$  olduğunu göstermekle beraber nispeten yüksek  $(r)$  değerinin  $(0,53)$ , kompleksometri ile manganometri arasında bulunduğunu saptamış bulunuyoruz. Regresyon denklem ve bu denklemlerin grafikleri de şekil:1-2-3'ten anlaşılacağı üzere regresyon katsayıları yukarıdaki sıraya göre:  $0,720-0,476-0,654$ 'tür.



Şekil: 1



Sekil: 2

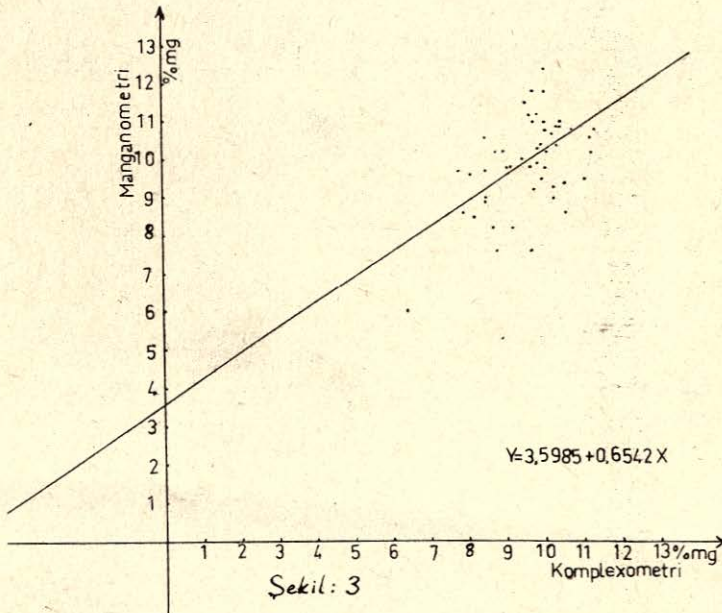
Birbirleriyle karşılaştırılan bu üç metot arasında mükemmel bir ilgi olmadığı dikkati çekmektedir. Nisbi olarak kompleksometri ile atomik absorpsiyon arasındaki regresyon ilgisinin ( $y=3,113 + 0,720x$ ) ötekilerinden daha iyi olduğu ileri sürülebilir.

Tablo 3- Metotlar Arasında Korelasyon Katsayıları

Karşılaştırılan Metotlar	Korelasyon Katsayısı (r)
Kompleksometri/A. absorpsiyon	0,48
Manganometri/A. absorpsiyon	0,40
Kompleksometri/Manganometri	0,53

( $y=a-bx$  denkleminde yüksek b ve düşük a sabit değerlerine sahiptir)

İlk olarak Zettner ve Seligson<sup>2</sup> tarafından ortaya atılan atomik absorpsiyon metoduyla kalsiyum tayini elde alet olmak koşuluyla son derece kolay bir işlemdir. Ortamda buluna-  
bilecek başka metal iyonlarıyla interferensi yoktur. Nümune hazırlama işlemi sadece bir seyreltmeden (dilution) ibarettir. Buna karşılık yukarıda da belirttiğimiz üzere bizim çalışma koşullarımızda doğruluk ve isabet dereceleri öteki metotlara göre düşüktür. Manganometrinin uzun işlemlerine karşın daha az işlem (manipulation) gerektiren ve bu çalışmamızın da ortaya koyduğu üzere doğruluk ve isabet dereceleri ötekilerine göre daha iyi (c.v.=3,32 — S.D.=0,33) olan kompleksometri metodu tercih ettiğimiz bir kalsiyum tayin metodu olmaktadır.



## KAYNAKLAR

1. THIN, G.G., THOMSON, P.A.: Estimation of calcium and magnesium in serum and urine by atomic absorption spectrophotometry *J.Clin. Path.* 20:280, 1967.
2. ZETTNER, A., SELIGSON, D.: Application of atomic absorption spectrophotometry in the determination of calcium in serum. *Clin. Chem.* 10:869, 1964.
3. CLARK, E.P., COLLIP J.B.: Tisdall method for determination of blood serum calcium with a suggested modification. *J. Biol. Chem.* 63:461, 1925.
4. HENRY R.J.: *Clinical chemistry: principles and techniques* Harper-Rof publisher, New-york, 1974, p.646.
5. PATTON, J., REEDER, W.: New indicator for titration of calcium with EDTA *Anal. Chem.* 28:1026, 1956.
6. GILBERT R.K.: The accuracy of calcium analysis in the United States. *Am. J. Clin. Pathol.* 63:974, 1975.
7. SUNDERMAN F.W., CARROL J.E.: The determination of calcium With the EEL atomic absorption spectrophotometer. *Am. J. Clin. patol.* 43:302, 1965.
8. VARLEY H.: *Practical Clinical Biochemistry*, 3rd ed. William Heinemann-Medical Books ltd. London, 1964, p.364.
9. LEGAY, J.M.: *Exercices de Statistique pour Biologistes* Ed. Medicales Flammarion, Paris, 1966, p.156.