

ARAŞTIRMA MAKALESİ/RESEARCH ARTICLE

X-IŞINLARI TOZ KIRINIM TEKNİĞİ İLE KAYSERİ YÖRESİNDEN BAZI HASTALARA AİT BÖBREK TAŞLARININ NİTEL ANALİZİ

Sevim TÜRKTEKİN¹, Mehmet AKKURT¹, İbrahim SAVCI¹

ÖZ

Yirmibeş ayrı hastadan alınan böbrek taşlarının nitel analizleri, X-ışınları toz kırınım yöntemi ile gerçekleştirildi. Böbrek taşlarının elde edilen toz kırınım desenlerinin değerlendirilmesinde *ASTM* kataloglarından faydalanıldı. Böbrek taşlarının çoğunun birden fazla bileşik içerdiği saptandı. Bütün örneklerde bulunan bileşiklerin yüzde oranları ile örtüşme katsayıları belirlendi.

Anahtar Kelimeler: X-ışınları toz kırınımı, Böbrek taşları, Nitel analiz.

QUALITATIVE ANALYSIS OF THE KIDNEY STONES OF SOME PATIENTS FROM KAYSERİ REGION BY X-RAY POWDER DIFFRACTION TECHNIQUE

ABSTRACT

Twenty-five kidney stones were analyzed by X-ray powder diffraction method. Identification of the unknown diffraction patterns were made by using the *ASTM* catalogues. It was determined that many samples contain only a few compounds. The frequencies of the components in all samples and their overlap constants were obtained.

Key Words: X-ray powder diffraction, Kidney stones, Qualitative analysis.

GİRİŞ

Böbrek taşı hastaları için taşlarının analizi büyük önem taşımaktadır. Zira, oluşan taşın cinsi, içerdiği bileşenler taş oluşumuna etki eden hasta bünyesi ve hastanın genel sağlık durumu ile doğrudan ilgilidir. Hastada tekrar taş oluşumunun engellenmesi için hastaya uygulanacak tedavi ve diyet önerisi taşların doğru analizine bağlıdır. X-ışını toz kırınım tekniği hızlı ve örneğe zarar vermeyen bir kimyasal analiz yöntemidir. Analiz sonucunu bileşenleri tek tek element olarak değil, kimyasal formülleri ile taşın yapısında buldukları şekilde vermektedir. Genellikle kalsiyum ağırlıklı olan böbrek taşlarının içerdiği bileşenler aynı kimyasal formüle sahip fakat farklı izomorf (farklı kristal yapıda) olsalar bile bu teknikte saptanabilmektedirler. Farklı kristal yapıdaki böbrek taşı oluşumu farklı faktörlere bağlıdır. Bu yüzden, X-ışınları kırınımı ile böbrek taşlarının nitel analizi hasta doktorunun tedavi programı ve diyet öne-

risinde önemli rol oynamaktadır. Bu teknik, kristal maddenin kırınım desenindeki Bragg yansımalarından düzlemler arası uzaklık ve bağlı şiddetin saptanabileceği gerçeğini kullanır. Bir karışımdaki birkaç bileşenin analizi mümkündür. Karışımın kırınım deseni karışımın her bir bileşeninin desenlerinin üstüste binmesinden başka bir şey değildir. Bu analizde en sık gözlenen bileşiklerden biri kalsiyum okzalit monohidrat (whewellite)'tir ($C_aC_2O_4.H_2O$). Alışılmış bir kimyasal analiz yalnızca C_w , C , O ve H elementlerinin varlığını gösterirken, X-ışınları kırınım tekniği $C_aC_2O_4.H_2O$ 'nin varlığını gösterir. $C_aC_2O_4.H_2O$ 'nin değişik izomorfaları mevcuttur, bunların kırınım desenleri farklı olduğundan incelenen örnekte mevcut olup olmadıklarını belirlemek mümkündür.

1 Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 38039, KAYSERİ.

Faks: 352-4374933, E-posta: sevimt@erciyes.edu.tr.

Geliş: 02 Ekim 2000; Düzeltme: 02 Nisan 2001; Kabul: 13 Haziran 2001.

DENEYSEL İŞLEMLER

Erciyes Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi, Kayseri Devlet Hastanesi, S.S.K. Hastanesi ve Prostaş adlı özel bir hastanedeki yirmibeş ayrı hastadan alınan böbrek taşları X-ışınları toz kırınım yöntemi ile incelendi. Taşların bazıları tabakalı kabuk yapıya sahip olduklarından, farklı katmanlar ayrı ayrı çalışıldı. Küçük ve homojenlik gösteren taşların tamamı tek analiz işlemine tabi tutuldu. Örnekler bir agat havanda, düz sürekli kırınım deseni üretmek için yeterince öğütülerek toz haline getirildi. Böbrek taşlarının kırınım desenleri *Philips (PW3710)* marka bir X-ışınları toz difraktometresinde, CuK_{α} radyasyonu kullanılarak sürekli tarama modunda, 2θ 2.5° - 40° açı aralığında alındı. Analiz, kırınım desenlerindeki Bragg yansımalarının açısız konum ve bağlı şiddetleri belirlenerek Hanawalt metodu ile yapıldı (Cullity, 1967, Azaroff ve Buerger, 1968).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Herbir desenin 2θ 'ya karşı gelen deneysel değerleri, d düzlemlerarası açıklık (JCPDS, 1982) ve karşı gelen bağlı I/I_1 şiddetlerine çevrildi ve listelendi. Herbir desenin en şiddetli üç çizgisi kullanılarak sayısal indeks (ASTM Diffraction Data Cards) tarandı. En yakın d_1 , d_2 ve d_3 uyuşumu sağlanıp, bağlı şiddetleri de listelenen değerlerle karşılaştırıldı. İndekste listelenen bu üç kuvvetli çizgi için en iyi uyum bulunduğunda, kütükteki uygun *ASTM (American Society for Testing Materials)* kartı saptandı. Daha sonra bütün gözlenen çizgilerin d ve I/I_1 değerleri karttaki listelenmiş değerlerle karşılaştırıldı. Karttaki değerlerle tam uyum sağlandığında bir faz (*bileşen*) tayin edilmiş oldu. İncelenen örneğin kırınım deseninde arta kalan diğer pikler normalize edilerek, ilk fazın tayinindeki benzer işlemler tek-

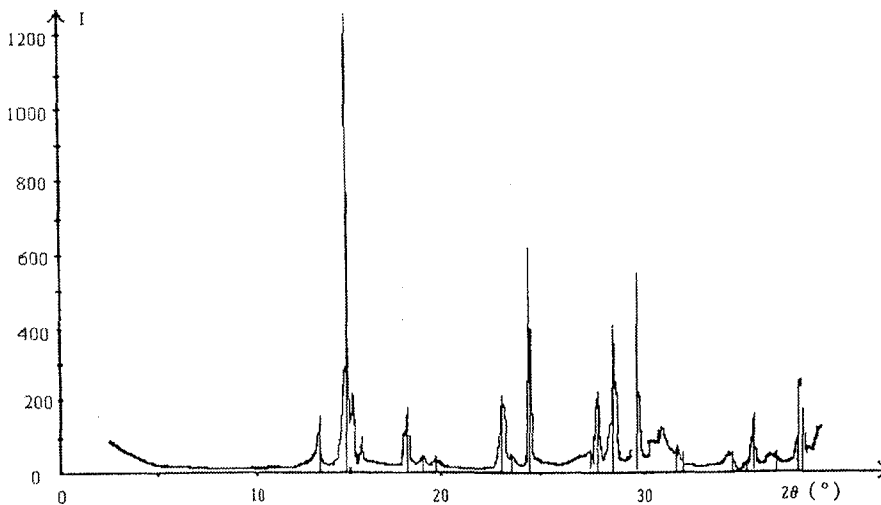
Tablo 1. 2 Nolu Böbrek Taşının Orta Kısımına Ait Örneğin Bilinmeyen Kırınım Deseni ve Atanan Bileşiklere Ait ASTM Kartlarındaki Veriler.

Bilinmeyen Deseni			ASTM Kartları			
Çizgi			20-231*		28-2016*	
No	$d(A)$	I/I_1	$d(A)$	I/I_1	$d(A)$	I/I_1
1	6.578	15			6.55	43
2	5.950	100	5.93	100		
3	5.806	13	5.79	30		
4	5.645	7			5.63	20
5	4.940	17			4.91	51
6	4.790	3	4.77	2	4.76	7
7	4.542	3	4.52	4		
8	3.880	16			3.864	42
9	3.791	5	3.78	6		
10	3.658	51	3.65	70		
11	3.281	5			3.281	14
12	3.200	18			3.180	55
13	3.109	34	3.11	2	3.093	100
14	3.014	9	3.01	10	3.087	69
15	2.975	52	2.966	45		
16	2.921	7	2.915	10		
17	2.880	10	2.897	8	2.866	25
18	2.847	9	2.840	10		
19	2.801	4			2.796	9
20	2.574	3			2.566	15
21	2.500	15	2.494	18		
22	2.426	4	2.457	6	2.425	3
23	2.362	19	2.355	30		
24	2.352	16	2.347	12		

STM kart no: 20-231: Whewellite ($C_2CaO_4H_2O$), 28-2016: Uric Acid $C_4(NH)_2O_2C(N)$

rarlanmak suretiyle mevcut bütün fazlar tek tek saptandı. Örnek olarak, 2 nolu böbrek taşının orta kısmına ait örnek için kırınım deseni Şekil 1'de, analiz sonuçları da Tablo 1'de verilmiştir.

İncelenen böbrek taşlarının toplu analiz sonuçları ve atanmalardaki isabet yüzdelere gösteren, *OVERLAP* programı ile hesaplanan örtüşme katsayıları (ASTM kartındaki ve incelenen böbrek taşı kırınım desenlerinin d ve I/I_1 değerlerinin, 2θ 'da yaklaşık 0.18° hata kabul edilerek bulunan çakışma oranı) da hesaplandı (Lawton ve Bartell, 1994), sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 1. 2 nolu böbrek taşının orta kısmına ait numunenin X-ışınları toz kırınım deseni.

1 ve 2 nolu böbrek taşları oldukça iri (2-3 cm çapta) oldukları için, bunların merkez, orta ve kabuk kısımlarından alınan parçaların toz kırınım desenleri ayrı ayrı incelendi. 1. taşın her üç katmanının aynı maddeyi içerdiği (*whewellite*) ve başka bileşen bulunmadığı görüldü. 2. taşta ise merkez kısımda yalnızca *whewellite* saptanırken, taşın orta ve dış kabuk kısmında *whewellite* yanında ürik asit (*uric acid*) de tesbit edildi. Bu veri ürik asitin taşın yapısına, taş oluşumunun ileri safhasında girdiğini göstermektedir.

Tablo 2'deki örtüşme katsayılarının 1'den küçük bulunması; incelenen örnekleri öğütme işleminin yetersiz oluşuna, numune kabına yerleştirme işlemine ortaya çıkan tercihli yönelmelere bağlanabilir. Kullanılan radyasyonun, ASTM kartından farklı olarak Cu veya Mo radyasyonu oluşu da örnekteki bileşenlerin kütle soğurma katsayılarının değişmesine piklerin konumlarının değil ama şiddetlerinin değişmesine yol açmaktadır. Özellikle 10. örneğin kırınım deseninin analiz işleminin biraz uğraştırması ve bazı zayıf piklerin açıklanamamış olması böyle bir durumu ortaya koymaktadır. İncelenen böbrek taşlarında bulunan bileşenlerin rastlanma sıklıkları Tablo 3'de verilmiştir.

Böbrek taşı oluşumu üzerine değişik faktörlerin etkisini araştıran Rodgers ve Wandt, döner evaporatörde yapay ortamda beş ayrı deney serisi gerçekleştirdiler. Yaşlandırma, pH ayarlama ve organik, inorganik ve potansiyel inhibitör ekleyerek elde ettikleri çökeltileri X-ışınları toz kırınım, elektron mikroskopu ve enerji dispersif X-ışını analizi ile karakterize ettiler. Yaşlandırma deneyinde, sıvı değişik pH değerlerinde birkaç gün bek-

Tablo 2. Böbrek Taşlarının Analiz Sonuçları.

Örnek	Saptanan Bileşikler	Örtüşme Katsayıları
1.	<i>Whewellite</i> ^{a,b,c}	.99
2.	<i>Whewellite</i> ^{a,b,c} , <i>Uric Acid</i> ^{b,c}	.98 .98
3.	<i>Uric Acid</i> , <i>Whewellite</i>	.74 .98
4.	<i>Uric Acid</i> , <i>Whewellite</i>	.99 .91
5.	<i>Whewellite</i> , <i>Weddellite</i>	.94 .96
6.	<i>Whewellite</i>	.96
7.	<i>Whewellite</i>	.97
8.	<i>Whewellite</i>	.99
9.	<i>Whewellite</i>	.95
10.	<i>Whewellite</i> , <i>L(-)Cystine</i> , <i>Whitlockite</i> , <i>Cadmium Phosphate Hydrate</i>	.45 .75 .57 .67
11.	<i>Whewellite</i> , <i>Uric Acid</i>	.99 .99
12.	<i>Struvite</i>	.88
13.	<i>Whewellite</i>	.94
14.	<i>Whewellite</i> , <i>Uric Acid</i>	.99 1.00
15.	<i>Whewellite</i>	.90
16.	<i>Whewellite</i>	.98
17.	<i>Whewellite</i> , <i>Weddellite</i>	.91 .93
18.	<i>Whewellite</i>	.98
19.	<i>L(-) Cystine</i> , <i>Whewellite</i>	.78 .78
20.	<i>Struvite</i>	.84
21.	<i>Whewellite</i>	.94
22.	<i>Whewellite</i>	.93
23.	<i>Whewellite</i>	.97
24.	<i>Whewellite</i>	.96
25.	<i>Whewellite</i>	.96

^{a,b,c} İncelenen taşın a merkezini, b orta, c ise dış kabuk kısmını göstermektedir.

Tablo 3. Böbrek Taşlarında Saptanan Maddeler ve Frekansları.

Madde	Formül	Frekans (%)
<i>Whewellite</i>	$C_2CaO_4H_2O$	92
<i>Uric Acid</i>	$C_4(NH)_2O_2C(NH)_2O$	20
<i>Weddellite</i>	$C_2CaO_4 \cdot 2H_2O$	8
<i>L(-)Cystine</i>	$(SCH_2CH(NH_2)COOH)_2$	8
<i>Whitlockite</i>	$(Ca,Mg)_3(PO_4)_8$	4
<i>Cadmium Phosphate Hydroxide</i>	$Cd_3(PO_4)_8(OH)$	4
<i>Struvite</i>	$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$	8

letilip, buharlaştırılmamış ve düşük pH'larda kalsiyum okzalat monohidrat, 7'den büyük pH'larda ise *whitlockite*, *apatite* ve *struvite* olduğu gözlenmiştir. İkinci deney serisinde, değişik pH'lardaki sıvılar bu kez buharlaştırılmış ve önceki deney ile benzer sonuçlar kaydedilmiştir, fakat fazladan olarak, pH 3-6.5 aralığında kalsiyum okzalat trihidrat çökeltisi ve 5.5'den büyük pH değerlerinde *brushite* çökeltisi elde edilmiştir.

Üçüncü deneyde, ürik asit, kreatin ve üre ilavesi ile buharlaşmaya zorlama işleminde, pH 5.5 kreatin varken, normal ürik asit dihidrata dönüştüğü gözlenmiştir. Çökeltide üre de vardır. Dördüncü deneyde, MgO, metilen mavisi ve chondroitin sülfat A bağımsız olarak (pH 5.5) katılmış, kalsiyum okzalat mono, di ve trihidrat çökeltileri elde edilmiştir. Son deneyde ise farklı derişimlerdeki fluoride aliquostlar (pH 5.5 ve 6.5) eklenmiş ve çok kaliteli kalsiyum okzalat trihidrat kristalleri olduğu gözlenmiştir (Rodgers ve Wandt, 1991). Taş oluşumu ile ilgili yakın zamandaki, benzer başka bir deneysel araştırma da Grover, Ryall ve Marshall tarafından yapılmış ve benzer sonuçlar rapor etmiştir (Grover vd. 1993).

Kayseri ve civarı bazı hastalara ait böbrek taşlarının X-ışınları kırınımı ile nitel analiz sonuçlarının verildiği Tablo 3 incelendiğinde, önceki araştırmalarda olduğu gibi, taşların esas yapısını kalsiyum bileşiklerinin oluşturduğu görülmektedir (Kendi, 1977). Bu saptanan bileşiklerin kimyasal formül ve kristal yapıları farklı oldukları için, fiziksel ve kimyasal özellikleri de birbirlerinden oldukça farklıdır. Yukarıda açıklanan faktörlere bağlı olarak böbrek taşının yapısında yer almaktadırlar. Bu araştırmada, X-ışınları kırınımı ile böbrek taşlarının kimyasal analizi işleminde, diğer alışılmış kimyasal analiz metodlarından farklı olarak taşların yapısına giren maddeleri element olarak değil, taşın yapısında yer aldıkları gibi kimyasal formülleri ile saptanmışlardır. Yukarıda sayılan taş oluşumuna zemin hazırlayan faktörler, taşın cinsi, yapısındaki bileşenleri değiştireceği için hastada tekrar taş oluşumunun önüne geçmek için uygulanacak doğru tedavi ve diyet X-ışınları kırınımı ile yapılan bu analizin sonuçlarına bağlı olacaktır.

TEŞEKKÜR

Taşların sağlanması gösterdikleri kolaylık ve anlayış için Erciyes Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi, Kayseri Devlet Hastanesi ve SSK Hastanesi ile Protaş elemanlarına teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

- ASTM Diffraction Data Cards* (1972). American Society for Testing Materials.
- Azaroff, L. V. ve Buerger, M. J. (1968). *The Powder Method in X-Rays Crystallography*. McGraw-Hill Book Comp., New York.
- Cullity, B. D. (1967). *X-Ray Diffraction. (2nd edition)*. Addison-Wesley Publishing Comp. Inc., London.
- Grover, P. K., Ryall R. L. ve Marshall, V. R. (1993). Dissolved Urate Promotes Calcium Oxalate Crystallization: Epitaxy is not The Cause. *Clinical Science*, 85(3), 303- 307.
- Kendi, E. (1977). Böbrek Taşları ve İdrar Kristallerinin X-Işınları Toz Difraksiyonu İle İncelenmesi. *Fizik Mühendisliği*, Ekim, 15-18.
- Lawton, S. L. ve Bartell, L. S. (1994). Application of the Overlap Integral in X-ray Diffraction Powder Pattern Recognition. *Powder Diffraction*, 9(2), 124-135.
- Powder Diffraction File (1982). *Inorganic Phases. Search Manual (Hanawalt)*, International Centre for Diffraction Det, JCPDS.
- Rodgers, A. L. ve Wandt, M. A. (1991). Influence of Ageing, Ph and Various Additives on Crystal Formation in Artificial Urine. *Scanning Microscopy* 5(3), 697-706.



Sevim Türktekin, 1976'da Kayseri'de doğdu. 1997 yılında E.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans programını, 1998'de Araştırma Görevliliği sınavını kazandı.

2000'de Yüksek Lisans'ını tamamladı. Aynı yıl Doktora sınavını kazandı. Şu an doktora ders aşamasındadır. X-ışınları kırınımı ile kristal yapı analizi üzerine çalışmalar yapmaktadır. Yurt içi 1 makalesi ile 4 adet bildirisi vardır.



Mehmet Akkurt, 1958'de Ankara'da doğdu. 1980 H. Ü. Fizik Müh. Bölümü mezunudur. 1980'de Erciyes Üniversitesi'ne asistan girdi. 1982'de Yüksek Lisans derecesi aldı. 1983'de kısa dönem askerlik yaptı. 1987'de doktorasını tamamladı. 1987'de Yardımcı Doçent atandı. 1988'de Doçentlik Yabancı Dil Sınavı'nı, 1994'de Doçentlik Bilim Sınavı'nı verdi. Aynı yıl Katihiyat Fiziği Anabilim Dalı'na Doçent atandı. 2000 yılında profesör ataması yapıldı. X-Işınları kırınımı ile kristal yapı analizi üzerine uluslararası dergilerde 31, ulusal hakemli dergilerde 16 makalesi, uluslararası kongrelerde 14 ve ulusal kongrelerde 40 sunulmuş bildirisi vardır. Bitmiş 14, devam eden 3 araştırma projesinin yürütücüsüdür. Bitmiş 3 doktora ve 8 yüksek lisans ile, devam eden 1 yüksek lisans tez çalışmasının tez danışmanıdır.



İbrahim Savcı, 1968 Sivas-Gemerek doğumludur. 1989 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. 1991'den itibaren Fizik öğretmeni olarak Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı çeşitli lise-lerde görev yaptı. 1996 yılında E. Ü.

Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Programı'nı kazandı ve 1998 yılında tamamladı. Halen Kayseri Kocasinan Lise'sinde Fizik Öğretmenliği yapmaktadır.