

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MENEKŞE LAZER DİYOTLU FOTOMETRE İLE
KATALİTİK İYOT TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Mehmet ÖZDEMİR**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBT-06-75 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ocak 2008
KAYSERİ**

Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN danışmanlığında **Mehmet ÖZDEMİR** tarafından hazırlanan “**Menekşe Lazer Diyotlu Fotometre ile Katalitik İyot Tayini**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

09/01/2008

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Üye : Prof. Dr. Ferid KARİAL

Üye : Prof. Dr. Saban PATAT

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 01/02/2008 tarih ve 2008/04-08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

01/02/2008



Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışmasını veren ve bu çalışma esnasında elinden gelen yardımlarını esirgemeyen Hocam Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince karşılaştığım deneysel zorluklar, aksaklıklar karşısında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Numunelerin temini ve çalışmamın başlatılmasına önayak olan Kayseri Devlet Hastanesi Başhekim Yardımcısı Dr. Hakan KARABULUT'a ve İl Sağlık Müdürlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım da her zaman yanımda olan, içinden çıkamadığım durumlarda yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Zeki AYDIN'a Arş.Gör.Serkan ŞAHAN'a ve Fatma MEYDANERİ'ye minnet ve şükranlarımı sunarım.

Son olarak gerek tez çalışmam, gerekse diğer çalışmalarım süresince beni sabırla destekleyip anlayış gösteren, her zaman yanımda olan ve benden sevgisini esirgemeyen annem Emine ÖZDEMİR'e şükranlarımı sunarım.

MENEKŞE LAZER DİYOTLU FOTOMETRE İLE KATALİTİK İYOT TAYİNİ**Mehmet ÖZDEMİR****Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2008
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN****ÖZET**

İnsan idrardaki iyot miktarının tayini iyotun değişik hastalıklarla olan ilişkileri, hastalığın tedavisi ve teşhisi açısından önemlidir. Bu amaçla oldukça fazla çalışma vardır fakat bu yöntemlerle elde edilen sonuçlarda çelişkiler bulunmaktadır. Yöntemlerin birçoğu sıcaklığa, zamana, ortama bağlı olarak değişiklikler göstermekte, bunun sonucu olarak da yöntemin duyarlılığı azalmaktadır.

Bu çalışmada iyot eksikliğini bulmak için Viyolet LD Spektrometre kullanıldı. İdrarda iyotun belirlenmesi amacıyla gençler ve çocuklar üzerinde yapılan araştırmaya göre çocuklarda % 93, gençlerde ise % 40 iyot eksikliği ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Viyolet LD Spektrometre, İyot.

**DETERMINATION OF CATALITIC IODINE WITH VIOLED LD MODULE
FOTOMETER**

Mehmet ÖZDEMİR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, January 2008

Thesis Supervisor: Professor Dr. Ahmet ÜLGEN

ABSTRACT

Determination of iodine in human urea is very important for relationship between iodine and illness, diagnosis and treatment. There are many works about this aim but these works have contradictions. Results of these methods change for temperature, time and matrices; so sensitivity of method decrease.

In this study, Violet LD spectrometer was used for determination of lack of iodine. According to research on youngs and children for determination of iodine in urine, it was found that lack of iodine in youngs and children is % 93 and % 40 respectively.

Keywords: Violet LD Spectrometer, İodine,

İÇİNDEKİLER

ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLoların LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
1. BÖLÜM.....	1
1.1. GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. BÖLÜM.....	3
2. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRELER.....	3
2.1. LAZERLER.....	3
2.1.1. Lazer Çeşitleri.....	4
2.1.2. Gaz Lazerler.....	4
2.1.3. Katı Lazerler.....	4
2.1.4. Sıvı Lazerler.....	4
2.1.5. Yarıiletken Lazerler.....	5
2.2. Diyotlar.....	5
2.2.1.Lazer Diyotlar.....	6
2.2.1.1. Lazer Diyotların Yapısı ve Çalışma İlkesi.....	6
2.2.1.2. Lazer Diyot Çeşitleri.....	8
a) Homo Yapılı, p ve n Tabakaları Aynı Yarıiletken Maddeden Oluşturulanlar.....	8
b)Hetero Yapılı; p ve n Tabakaları Farklı Bant Mesafelerine ve Kırılma İndislerine Sahip Yarıiletkenlerden Yapılmış Olanlar.....	8
2.2.1.3. Lazer Diyot Maddeleri.....	9
2.2.1.4. Lazer Diyot Verimi.....	10
2.2.1.5.Lazer Diyotun Uygulamaları.....	11
a) Genel Uygulama Alanları.....	11
b) Lazer Diyotun Spektroskopik ve Analitik Uygulamaları.....	12
2.2.1.6. Menekşe Lazer Diyotlu Fotometre.....	14

3.BÖLÜM.....	16
3. İDRAR ANALİZİ.....	16
3.1. İDRARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	17
3.2. İYOT	20
3.2.1. Temel Özellikleri.....	20
3.2.2. Fiziksel Özellikleri.....	21
3.2.3. Atomik Özellikleri.....	21
3.2.4. Diğer Özellikleri.....	21
3.2.5. Bulunduğu Yerler.....	21
3.2.6. Tanımı.....	22
4.BÖLÜM.....	26
4. İYOT TAYİNİ YÖNTEMLERİ VE İDRARDA İYOT TAYİNİ.....	26
4.1. Spektrofotometrik İyot Tayini Teknikleri.....	26
4.1.1. İyot- Nişasta Tekniği.....	26
4.1.2. Sandell-Kolthoff Metodu.....	28
4.2. İyot Tayiniyle İlgili Diğer Çalışmalar.....	28
4.3. Biyolojik Ortam ve İdrarda İyot Tayini Çalışmaları.....	33
4.4. İdrarda Sıvı-Sıvı Kromatografisi (HPLC) İle İyot Tayini.....	34
5. BÖLÜM.....	36
5.1. Materyal ve Metot.....	36
5.2 Deneysel Çalışmalarda kullanılan Alet.....	36
5.3. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler.....	37
5.4. Örnek Kaplarının Temizliği ve Örneklerin Toplanması.....	37
5.5 İyot Tayini.....	38
5.6 Reaktiflerin İyot Tayinine Etkileri.....	39
5.6.1. İdrar Parçalayıcı Seçimi.....	39
5.6.2. Amonyum Peroksido Sülfat Miktarı.....	39
5.6.3. Parçalama Isısı ve Süresi.....	40
5.6.4. Arsenik Asit Çözeltisi Miktarı ve Bekleme Süresi.....	41
5.6.5. Seryum(IV) Amonyum Sülfat Miktarı.....	42
5.6.6. Okuma Süresi.....	43

5.7. İyot Tayinine Ortam Bileşenlerinin Etkisi.....	43
5.8. Gözlenebilme Sınırı.....	44
5.9. İdrarda İyot Tayini.....	44
5.9.1. Yapay İdrar ve Gerçek İdrar Örneklerinde Geri Kazanmalar.....	44
5.9.2. Spektrofotometrik Tayin.....	46
6. BÖLÜM	50
6. GENEL DEĞERLENDİRME ve SONUÇ.....	50
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	58

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 2.1. Yarıiletken Maddeler ve Dalgaboyu Aralıkları.....	10
Tablo 2.2. Lazer Diyot ve Kullanım Alanları.....	11
Tablo 5.1. Yapay İdrarın Bileşenleri.....	38
Tablo 5.2. Parçalayıcı Seçim Tablosu.....	39
Tablo 5.3. Okuma Süresine Göre Bulunan Sonuçlar.....	43
Tablo 5.4. Yapay İdrar Örneklerinde % Geri Kazanım Değerleri.....	44
Tablo 5.5. Gerçek İdrar Örneklerinde % Geri Kazanım Değerleri.....	45
Tablo 5.6. Genel Değerlendirme.....	46
Tablo 5.7. 9 Yaşındaki Çocuklar İçin Genel Değerlendirme.....	46
Tablo 5.8. 10 Yaşındaki Çocuklar İçin Genel Değerlendirme.....	46
Tablo 5.9. 11 Yaşındaki Çocuklar İçin Genel Değerlendirme.....	46
Tablo 5.10. Yahyalı İlçesi İçin Genel Değerlendirme.....	47
Tablo 5.11. İncesu İlçesi İçin Genel Değerlendirme.....	47
Tablo 5.12. Melikgazi İlçesi İçin Genel Değerlendirme.....	47
Tablo 5.13. İyotun Cinsiyete Göre Dağılımı.....	47
Tablo 5.14. İyotun Okullara Göre Dağılımı.....	48
Tablo 5.15. Sudaki ve İdrardaki İyotun Karşılaştırılması.....	48

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Lazer Diyotun Yapısı.....	7
Şekil 2.2. Lazer Diyotun Işık Akısı ile Uygulanan Akım Arasındaki İlişki.....	7
Şekil 2.3. Lazer Diyotlu Fotometrenin Blok Şeması.....	14
Şekil 2.4. Lazer Diyotlu Spektrofotometrenin Fotoğrafi.....	15
Şekil 2.5. Hitachi Çift Işın Yollu Spektrofotometre.....	15
Şekil 3.1. Elementel İyotun Görüntüsü.....	22
Şekil 5.1. Yüzde Geri Kazanımın Amonyum Peroksidi Sülfat Miktarına Göre Değişimi.....	39
Şekil 5.2. Yüzde Geri Kazanımın Parçalanma Sıcaklığına Göre Değişimi.....	40
Şekil 5.3. Yüzde Geri Kazanımın Parçalanma Süresine Göre Değişimi.....	40
Şekil 5.4. Yüzde Geri Kazanımın Arsenik Asit Miktarına Göre Değişimi.....	41
Şekil 5.5. Yüzde Geri Kazanımın Bekleme Süresine Göre Değişimi.....	41
Şekil 5.6. Yüzde Geri Kazanımın Seryum (IV) Amonyum Sülfat Miktarına Göre Değişimi...	42
Şekil 5.7. İdrarda Bulunan İyot Miktarının Sudaki İyot Miktarına Göre Değişimi.....	48

1.BÖLÜM

1.GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI

İyot eksikliği önlenemez zekâ geriliğinin en sık nedenidir. Bugün dünyada yaklaşık 800 milyon – bir milyar kişi iyot eksikliği açısından risk altındadır. Beyin hasarı açısından en çok etkilenen dönemler gebelik olmakla birlikte iyot eksikliği her yaşta bireyi etkilemekte ve guatr ile karşımıza çıkmaktadır. Guatr, iyot eksikliği yanı sıra birçok çevresel ve nutrisyonel faktörlerin etkisiyle çıkmakla birlikte iyot eksikliği en önemli nedendir ve diğer faktörlerin guatrojenik etkileri iyot eksikliği zemininde belirgin olmaktadır [1].

İyot eksikliği sorunu Türkiye’de halen önemli boyutlardadır. İyot yetersizliğine temel yaklaşım kişilerin günlük iyot alımını arttırmaktır. Bunu sağlamak için yapılan uygulamaların temeli, sık yenen besinlerin iyotla zenginleştirilmesine dayanmaktadır. Dünyada en sık kullanılan yöntem tuzun iyotlanmasıdır [2].

İyodun vücuttan en önemli atılımı idrar yoluyla olmaktadır. İdrarda iyodun tayini, iyodun değişik hastalıklarla olan ilişkileri, hastalığın tedavisi ve teşhisi açısından önem kazanmaktadır. İçme suları ve diğer besinlerle alınan iyot, sindirim sisteminde iyodüre indirgenmekte ve tiroid bezi tarafından hormonların sentezinde kullanılmaktadır.

Eksikliğinde ise guatr hastalığı görülmektedir. Yüzey topraklarında bulunan çoğu iyot bileşikleri suda çözüldüğü için, yağmur ve sulama sularıyla topraklardan süzülerek yeraltı ve yüzey sularına geçmektedir. Her iki kaynaktan sağlanan içme suları yeryüzü ve toprak yapısına göre az veya çok iyot içermektedir. Bu nedenle sulara iyot düzeyinin tayin edilmesi doğal çevrede bulunan iyot miktarı hakkında bir fikir vermektedir. Canlılar iyodu en çok içme suları ile aldığından, içme sularındaki iyodür miktarlarının duyarlı bir şekilde tayini önem kazanmıştır. Bunun için ise, gerek dünyada gerekse ülkemizde bir çok çalışma yapılmış ve iyot tayini için farklı yöntemler önerilmiştir. Ancak bu yöntemlerle elde edilen sonuçlarda çelişkiler bulunmaktadır. Yöntemlerin bir çoğu sıcaklığa, zamana ve ortama

bağlı olarak değişiklikler göstermekte, bunun sonucu olarak da yöntemin duyarlığı azalmaktadır. Ana bilim dalımızda değişik ortamlarda, tuzlarda ve sularda iyot tayini araştırılmış ve spektrofotometrik titrasyon yöntemiyle iyot tayini tamamlanmıştır. Ancak yöntemin çok uzun olması ve bir çok bozucu etkenlerle sonuçların tekrarlanabilirliğinin düşük olması nedeniyle bu yöntem diğer örnekler için uygun görülmemiştir [3].

Bu çalışmada ise, idrar örneklerinde eser düzeyde bulunan iyodun doğrudan spektrofotometrik tayini için hızlı, güvenilir bir yöntem geliştirilmesi ve klinik iyot tayini için standart bir yöntem önerilmesi amaçlanmıştır.

2.BÖLÜM

2. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRELER

Morötesi görünür bölge spektrofotometresi ile nicel analiz, b cm ışın yoluna sahip optikçe geçirgen bir kapta bulunan çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Beer yasasına göre absorbans, absorpsiyon yapan analitin derişimi (c) ile aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi, doğrusal olarak değişir.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (2.1)$$

Burada ϵ molar absorpsiyon katsayısı, P_0 çözeltiliye gelen ışığın şiddeti ve P çözeltiden geçen ışığın şiddetidir.

Morötesi-görünür bölge ışınlarının absorpsiyonunu ölçmek için yapılmış cihazlarda i) ışın kaynağı, ii) dalga boyu seçici, iii) numune kabı, iv) ışın transduseri ve v) sinyal işlemcileri ve okuma düzenekleri bulunur. Spektrofotometrelerde polikromatik ışın kaynağı kullanılmaktadır. Monokromatik ışın kaynağı kullanıldığında monokromatöre (dalgaboyu seçici) gerek duyulmaz. Monokromatör yerine filtre kullanan cihazlara fotometre denir. Bu çalışmada ışın kaynağı olarak menekşe lazer diyot kullanıldığı için ölçümler filtresiz fotometre ile yapılmıştır.

2.1. LAZERLER

Lazer, dar spektral hat genişliğine sahip olan hemen hemen en ideal monokromatik ışık kaynağıdır. Lazer'in kelime olarak anlamı; "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", yani uyarılmış ışık emisyonu ile ışığın amplifikasyonunu ifade eder. Yayımlanan ışık koherent (aynı fazda), paralel ve polarizedir [4].

2.1.1. Lazer Çeşitleri

Lazerler; gaz lazerler, katı lazerler, sıvı lazerler ve yarıiletken lazerler olmak üzere başlıca dört grupta incelenebilir [4,5].

2.1.2. Gaz Lazerler

Gaz lazerlerde, özellikle soygazlar lazer maddesi olarak uygundur. Başlangıçta He-Ne, Ar ve Kr lazerler geliştirildi. Sonradan CO₂, HF ve N₂ gibi moleküllerin lazerleri de gerçekleştirildi. Çalışma şartlarına veya gaz cinsine göre farklı dalga boylarında geçişler elde edilebilir. Gaz lazerlerin katı lazerlerden başlıca farkı, herşeyden önce (continuous wave) gaz lazerlerin çok sayıda uyarılma bandına sahip olmasıdır. He-Ne lazeri, sürekli lazer ışınması yayar. Bir çok lazerde olduğu gibi bu lazerde de optik pompalama, tüp içine yerleştirilen elektrotlar yardımıyla elektriksel olarak gerçekleştirilir. Bu gaz karışımında He, optik pompalama verimini artırmak için kullanılır. Uyarılmış enerji düzeyine getirilen He atomları, uyarılma enerjilerini Ne atomlarına aktarır ve lazer ışınması Ne atomlarının enerji düzeyleri arasında gerçekleşir. Ekzotermik kimyasal tepkimelerden çıkan enerji ile uyarılan gazlar ile elde edilen lazerler, kimyasal lazer olarak da bilinir.

2.1.3. Katı Lazerler

Katı lazerler, cam ya da kristallere lazer aktif iyonların stökiyometrik olarak katkılanmasıyla oluşturulur. Katı lazerler optik pompalama ile çalışırlar. İlk katı lazer olan Ruby'den lazer demeti, ruby çubuğu saran helezon şeklindeki bir ksenon flaş lambanın ışığıyla krom iyonlarının temel E₁ seviyesinden E₃ absorpsiyon bandına uyarılmasıyla elde edilir. Bu elektronlar kendiliğinden ve ışısız olarak E₂ metastable (yarı kararlı) enerji seviyesine geçerler. E₁ temel düzeyine dönüşte bu elektronik enerji düzeyleri arasındaki farka karşı gelen 694 nm dalga boyunda kırmızı renkli bir lazer ışınması oluşur.

2.1.4. Sıvı Lazerler

İlk sıvı lazerler 1963'te gerçekleştirilmiştir. Bu türdeki ilk sistemlerin tümünde şelatlar kullanılmıştır. Orijinal sıvı lazerler, 613,1 nm'de yayılım yapan europium benzoil asetonatın alkoldeki çözeltisidir. Lazer ışınması yapan madde floresans özelliği olan bir organik boyar madde molekülü ise, bu tür lazerler "**boyar madde lazeri**" adını alır. Bu moleküllerin yaydığı lazer ışınması keskin hatlar şeklinde değil, molekülün floresans spektrumundaki gibi bir bant şeklindedir. Bu tür lazerler ile lazer ışınmasının dalga boyu,

belli bir aralık içinde değiştirilebilir. Bunun için, lazer tüpünün bir tarafındaki yarı geçirgen ayna yerine, bir optik aę yerleştirilir ve böylece boyar maddenin yaydığı ışımaya bandı içinden, istenilen dalga boyundaki fotonlar lazer ışımaya şeklinde elde edilebilir. Boyar madde lazerleri ile çeşitli boyar maddeler kullanılarak, ultraviyole ve görünür bölgede hemen hemen her dalga boyunda lazer ışımaya elde etmek mümkündür.

2.1.5. Yarıiletken Lazerler

Eklem (p-n junction) diyot lazer olarak bilinen yarıiletken lazerler, ışık yayan diyotun (LED) keşfinden hemen sonra bulunmuştur. şu ana kadar VIS ve IR bölgede çalışan ve değişik yapı (structure) araştırmaları devam eden yarıiletken lazer diyotların ticari olarak üretimi yapılmaktadır. Halen, VIS bölgede çalışanlar GaAlAs yapısındadır ve maviden yakın kırmızı ötesi (NIR) bölgeyi kapsamaktadır. Bu tür lazerler normal şartlar altında çalışabilmektedir. $Pb_{(1-x)}Cd_xS$ veya $PbS_{(1-x)}Se_x$ formülü ile gösterilebilen yarıiletkenlerden yapılmış olan IR-lazerlerde ise, lazer ışımaya dalga boyu x'in değeri ile değişir ve bu lazerlerden dalga boyu 2900 – 26000 nm arasında değiştirilebilen lazer ışımaya elde edilebilir [6]. Ancak bunların lazer ışımaya yaymaya başlaması için gerekli eşik akımına, puls modunda ve çok düşük sıcaklıklarda ulaşılabilmesi çalışmaları sınırlar. Yarıiletken lazerler, yaklaşık 1 mm³ büyüklüğünde yarıiletken kristallerin p-n tabakalarından oluşur.

2.2. Diyotlar

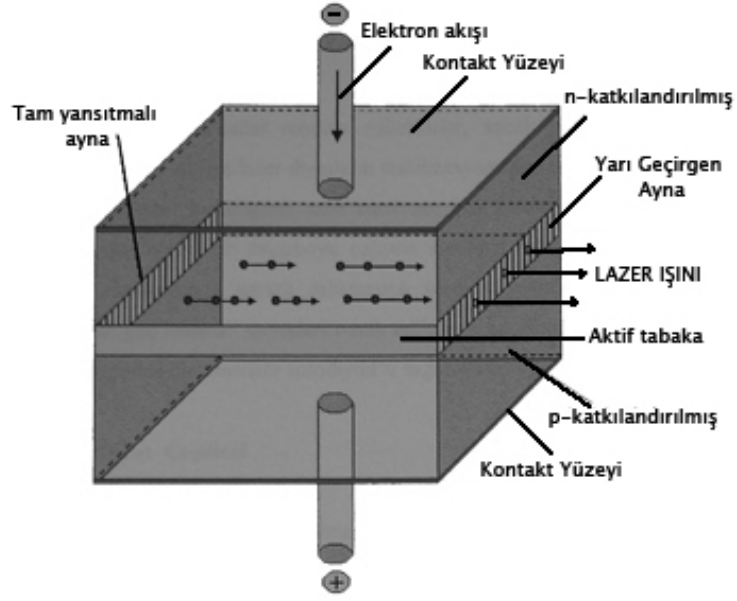
Diyot, p ve n tipi yarıiletkenin yan yana getirilip birleştirilmesiyle oluşan yapıya diyot, birleşim bölgesine ise p-n eklemi denir. P tipi yarıiletken, Si ve Ge gibi saf yarıiletken olan IV-A grubu elementlerine III-A grubundaki (Ga, In, B, Al gibi) elementlerin aşılanmasıyla (doping) elde edilir ve iletim boşluklar (holes) tarafından sağlanır. Onun için bunlara çoğunluk taşıyıcılar (majority carries) denir. n-tipi yarıiletken materyalde de ortama (P, As, Sb) gibi 5 valanslı elementler katkılanır ve iletim elektronlar tarafından sağlanır. p-n ekleminin en önemli özelliği doğrultucu özelliğe sahip olmasıdır. Yani diyotta, akım geçişi tek yönde olur, bu amaçla diyotlar alternatif akımı (AC), doğru akıma (DC) çevirmek için kullanılırlar.

2.2.1.Lazer Diyotlar

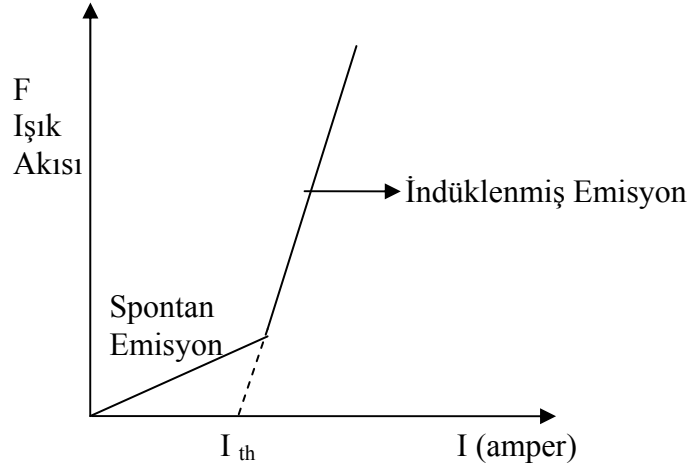
2.2.1.1. Lazer Diyotların Yapısı ve Çalışma İlkesi

Işık emisyonu yapan yarıiletkenlerle yapılan çalışmalarda, akım enjeksiyonu ile uyarmanın artırıldığı ve ışın yayımının da oldukça kuvvetlendirildiği görülmüştür. Bu kuvvetlendirme yarıiletkenin iki ucuna yerleştirilen paralel aynalarla veya parlatılmış yüzeylerle oluşturulan bir Fabry-Perot oyuğu içinde ışının, aynı ortamda sürekli olarak yansıtılması sonucu elde edilebilir. Bunu rezonansa gelen sistemden koherent ışın çıkışı izler. Bir lazer diyotun basitçe yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Genel şekliyle yarıiletken bir diyotta ileri yönde akım artışı ile n-tabakasından gelen elektronlar ile p-tabakasından difüzlenen oyuklar p-n eklem bölgesinde birleşirler ve akımın çoğunu bunlar taşır. Fazla enerji de foton şeklinde yayımlanır. Aktif bölge de denilen lazer ışımalarının oluştuğu p-n eklemi, 0,2 mikrometre (μm) kalınlığında bir düzlem tabaka şeklindedir ve iki taraftan Al bakımından zengin p ve n tipi yarıiletkenlerle kaplanmıştır. Aktif bölgenin genişliği ve uzunluğu LD'un önemli yapısal parametrelerindedir.

Uzunluk-genişlik oranı elemanın verimini etkiler. Genişlik, çeşitli ışın türlerinin sayısını ve çalışılacaksa fiberin çapını belirler. LD'a akım uygulanmasıyla eklemde edilecek taşıyıcı yoğunluğu, lazerin gerçekleştirilmesi için yaklaşık $10^{18}/\text{cm}^3$ lık bir değere ulaşmalıdır. Eklemde bu yoğunluğa ulaşmak için, taşıyıcının eklemde rahatça difüze olabilmesini engellemek gerekir. Bu amaçla azınlık taşıyıcılar için uygun gerilim sertinin, difüzyon bölgesine göre eklemde daha yakın mesafelerde oluşturulması gerekir. Aktif bölgeye bitişik Al derişiminin fazla olduğu iki tabakanın kırılma indisinde, LD'a akım enjeksiyonu ile bir sıçrama meydana gelir ve böylece bu alanda oluşan ışının difraksiyonu engellenerek, ışığın sadece aktif bölgede ilerlemesi sağlanır. LD'a uygulanan akım yavaş yavaş artırılır ve belli bir eşik akım değerine (I_{th}) gelince o ana kadar lazer özelliği taşımayan hafif şiddetteki ışın kendiliğinden (spontaneously) emission olarak çok dar bir hat genişliğine ulaşır, yani lazer demeti (stimulated emission) oluşur. LD'un eşik akımı ne kadar düşükse, o kadar yüksek sıcaklıkta çalışılabilir ve özellikleri de tamamen yapısına bağlıdır. Lazer diyotun yaydığı ışık akısı ile uygulanan akım şiddeti arasında doğrusal bir ilişki vardır. Şekil 2.2'de bu ilişki gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Lazer Diyotun Yapısı.



Şekil 2.2. Lazer Diyotun Işık Akısı ile Uygulanan Akım Arasındaki İlişki.

Diyotta eklem sıcaklığı daima çevreden büyük olduğundan, emisyon verimi ve dalga boyu eklem sıcaklığına bağlıdır. Dalga boyu değişimi yaklaşık $0.1 \text{ A}/^\circ\text{C}$ civarındadır. Sıcaklık aynı zamanda dalga boyunu da değiştirmektedir. LD'un sıcaklığının kontrolü çok duyarlı olarak yapıldı ve diyotun çektiği akımın elektronik olarak geri besleme düzeneği ile kontrolü sonucu çok duyarlı dalga boyu stabilizasyonu elde edilmiştir. Şayet GaAlAs lazer, Fabry-Perot oyuğu ile birleştirilmezse uyarılmış emisyonun yerini, kendiliğinden olan emisyon alır. LED gibi çalışmaya başlar. Lazer diyotlar ani akım geçişlerine çok duyarlıdır, yani yapısı bozulabilir.

LD'lar GHz derecesine kadar modüle edilebilirler, ancak bu frekanslarda davranışları oldukça karmaşıktır. Ayrıca lazer diyotların stabilizasyonu ya optik güç kontrolü ya da akım kontrolü ile sağlanır. Sıcaklığının sabit tutulması için peltier elemanlar kullanılmaktadır. Peltier elemanlar belirli bir dalga boyu çalışma aralığına sahip lazer diyotun bu aralıkta istenen bir dalga boyunda kararlı çalışmasına yardımcı olur. Genellikle "otomatik geri beslemeli optik güç kontrol" devreleri tercih edilmektedir. Bunu da lazer emisyon zonunun arkasına yerleştirilen bir "monitör fotodiyod"u sağlamaktadır.

2.2.1.2. Lazer Diyot Çeşitleri

Lazer diyotların, eşik akımının azaltılması ve verimlerini artırmak için farklı türlerde lazer diyotlar oluşturulmuştur. Yapılan lazer diyotlar yapı bakımından ikiye ayrılırlar.

a) Homo Yapılı, p ve n Tabakaları Aynı Yarıiletken Maddeden Oluşturulanlar

Homo yapılı lazer diyotlar, ilk yapılan diyotlardır. GaAs veya GaAlAs yarıiletkenlerinden yapılmıştır. Bunlar pulslu olarak çalıştırılırlar ve ışımaya p-n geçişi ile olur. Bu geçiş taşıyıcının difüzyon aralığına bağlıdır. Işığın bağıl olarak büyük bir hacimde oluşması en önemli dezavantajıdır. Uyarılmış emisyon (lazer ışınması) düşük şiddette ve stasyoneryer dalgahalindedir. Eğer ışık kuantları ayna yüzeyine dikey olarak düşürülürse uzun mesafeli ışık keskin olmaz ve sınırlı olur. Bu nedenle uyarılmış emisyon oluşturmak için yüksek miktarda taşıyıcı injeksiyon gereklidir. Yani eşik akım yoğunluğu büyüktür. 10000 A/cm²'lik eşik akımı yoğunluğu nedeniyle oda sıcaklığında pulslu olarak çalıştırabilmek pratikte zordur.

b)Hetero Yapılı; p ve n Tabakaları Farklı Bant Mesafelerine ve Kırılma İndislerine Sahip Yarıiletkenlerden Yapılmış Olanlar

Hetero yapılılar, kendi aralarında üçe ayrılmaktadır. Bunlardan ilki, basit tekli hetero (Single Hctero-SH) lazerlerdir ve homo yapıdaki lazerlerin geliştirilmesi ile oluşturulmuştur. Hacimce küçültülmüş ve üç farklı tabaka ve iki farklı maddeden (GaAs ve AlGaAs) oluşturulmuştur. SH yapılı lazer diyotların (n-GaAs; p-GaAs; p-AlGaAs) eşik akımı yoğunluğu ortalama 5000 A/cm² olup, oda sıcaklığında pulslu çalışmaları mümkündür.

İkinci tip hetero yapılı lazerler de çifte hetero (Double-Hetero-DH) Lazerler olarak bilinir. Bu tip lazer diyotlar, SH lazerlerin geliştirilmesi ile oluşturulmuştur, n ve p tipi GaAs tabakaları arasına, n- katkılandırılmış GaAlAs tabakası yerleştirilmiştir. Lazer ışığı çok küçük alanla sınırlandırılır. Diğer önemli özelliği, optik dalga iletiminin aktif olarak orta tabakada gerçekleşmesidir. Genişliği 0.2 μm ve eşik akım yoğunluğu 1000 A/cm^2 in altındadır ve sürekli olarak oda sıcaklığında çalışabilir, ikinci tip hetero yapılı lazer diyotlar (n-GaAs; n- AlGaAs; p- GaAs; p- AlGaAs) şeklinde sıralanır.

Üçüncü tip hetero yapılı lazerler çok tabakalı hetero lazerler olarak bilinir. Eşik akımının düşük olduğu bu diyotlar için çoklu yarıiletken tabakalar gereklidir. Üçüncü tip hetero yapılı lazer diyotlar (n-GaAs; n-AlGaAs, p-GaAs; p-AlGaAs; p-GaAs) sıralanışından da görüldüğü gibi beş tabakadan oluşur. Çok ince p-GaAs tabakası, iki AlGaAs tabakası arasındadır olup ve konsantre yük taşıyıcılar bu tabaka da bulunur. Her iki GaAlAs tabakası 0.5 μm genişliğindedir ve optik dalga iletimini sağlarlar. Eşik akım yoğunluğu 300 -600 A/cm^2 arası olabilir.

2.2.1.3. Lazer Diyot Maddeleri

Lazer diyotlar için ikili (binary), üçlü (ternary) ve dördü (quaternary) yarıiletken maddeler uygundur. Ekonomik sebeplerden dolayı ve fiber optik kablolardaki su buharlaşması nedeniyle bunların bant aralığı (band width range) düşer. Bunun için III-V. yarıiletkenler oldukça uygundur. Bunların dalga boyu spektrumları 700 nm'den 8500 nm'ye kadar olmak üzere çok geniş aralıktadır ve Tablo 2.1.'de verilmiştir. Genel olarak bileşimler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır [7].

a- 700 nm'den 1300 nm'ye yakın infrared bölgedir. A^{III}-B^V bileşimi.

b- 1300 nm'den 1600 nm'ye kadar, üçlü ve dördü bileşiklerdir. InAs ve InSb üzerine $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ yada $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ gibi.

c- 1600 nm'den 8500 nm'ye kadar Kurşun kalgenid- karışık kristal serisi: (Pb, Sn)Te ya da (Pb, Sn)Se.

Tablo 2.1. Yarıiletken Maddeler ve Dalgaboyu Aralıkları.

	İkili III-V Grubu Yarıiletkenler
GaAs	840 nm'den 900 nm'ye kadar
GaSb	1500nm
	Üçlü III-V Grubu Yarıiletkenler
GaAs-AlAs	630-900 nm
GaA-GaP	640-900 nm
GaAs- GaSb	900-1500 nm
GaAs-InAs	1800-2100nm
	Dörtlü III-V Grubu Yarıiletkenler
(Ga, In)(P,As)	580-1300 nm
	Kurşun Kalgenid-Karışık Kristal Serisi
PbS	4300 nm
PbSe-PbS	4300-8500 nm

2.2.1.4. Lazer Diyot Verimi

Verim (η), diğer bir ifadeyle yaklaşık kuantum verimi, oluşan fotonların sayısının dope edilen (katkılanırlan) elektron sayısına oranı olarak ifade edilir. Verim 77 K'de % 100 oda sıcaklığında ise % 80 dir. Dış kuantum verimi aşağıdaki denklemlle ifade edilir.

$$\Delta\eta_{di} = \eta_{ic} \frac{1}{1 - \frac{\alpha L}{Ln \frac{1}{R}}} \quad (2.2)$$

L:Resonatör uzunluğu

R:Lazer aynasının yansımaya katsayısı

α :Madde parametresi

Buna göre güç hesaplanabilir:

$$P = \Delta\eta_{di} (I - I_{th}) \cdot U$$

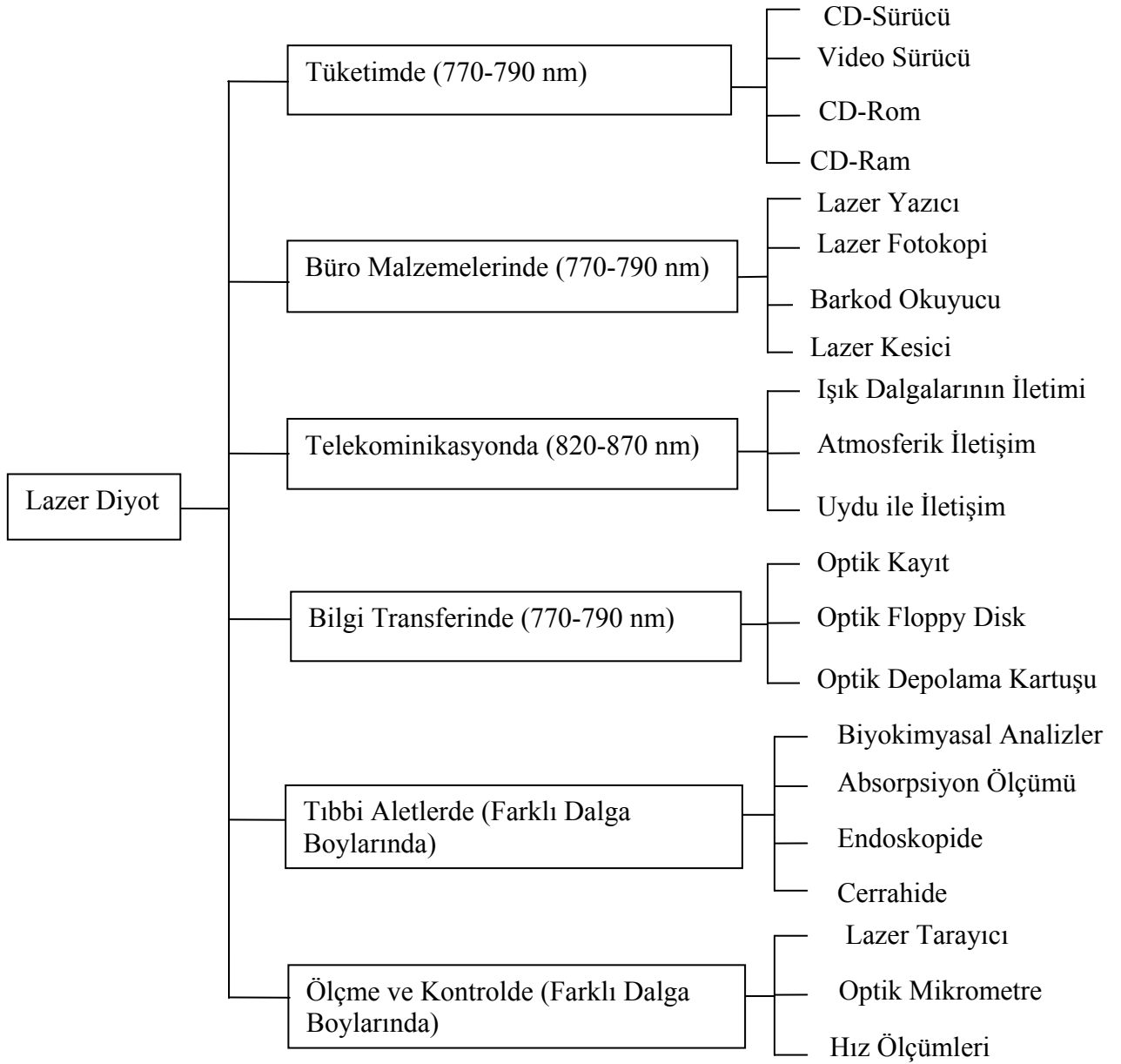
Optik kayıplar bu uygulamada dikkate alınmaz.

2.2.1.5.Lazer Diyotun Uygulamaları

a) Genel Uygulama Alanları

Günümüzde lazer diyotlar fiber optik ile telekomünikasyondan yüksek hızda bilgi aktarım sistemlerine, otomasyon ve proses kontrolden spektroskopiye kadar pek çok alanda uygulama kolaylığına sahiptir. Bunlar genel olarak Tablo 2.2’de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Lazer Diyot ve Kullanım Alanları.



b) Lazer Diyotun Spektroskopik ve Analitik Uygulamaları

Chan ve arkadaşları NIR bölgede NH_3 , H_2O ve CH_4 gibi gaz halindeki moleküllerin yüksek spektral ayırma gücünde incelenmesi için 1500 nm'de LD'u kullandılar [8]. Bir karışım veya ortamda safsızlık olarak bulunan gazların anında belirlenmesi (real time monitoring) amacıyla LD' lar kullanılmaktadır.

Imasaka ve arkadaşları, sürekli dalga (cw) lazer diyotlu florimetre ile eser düzeydeki yüzey aktif maddeleri belirlemişler ve bu amaçla floresan polimetin boyasını kullanmışlardır [9]. Nakanishi ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak P tayinini gerçekleştirdiler [10] ve 10 mW'lık LD ile genel amaçlı spektrofotometreden 61 kez daha düşük gözlenebilirlik sınırı (LOD) değerlerine ulaşmışlardır.

Yüksek performanslı sıvı kromatografide (HPLC) NIR boyalar, kompleks bir matriks varlığında, seçimli bir tayin için bileşikler etiketlemek üzere kullanılırlar. Bu düzenekte (intracavity) oyuk içi lazer diyotlu spektrometreler dedektör olarak kullanılabilir. Sauda ve arkadaşları LD'lu florimetre cihazıyla 780-820 nm'de floresans veren polimerin boyalarını etiketlemede kullanarak insan serumunda proteini tanımlamışlardır [11].

Johnson ve arkadaşları lazer diyotlu uyarma ile oluşturdukları floresans spektroskopisiyle organik boya tayininde LOD'u araştırmışlardır [12]. Lazer diyotu, flow injeksiyon veya sıvı kromatografi dedektörü olarak kullanmışlar ve düşük maliyetli, minimum optik bileşenli florimetre düzeneği kurmuşlardır.

Hicks ve Patonay, yakın infrared oyuk içi (intracavity) spektrofotometrenin doğrusallığı üzerine çalışmışlardır [13]. Yakın IR boya miktarlarının belirlenmesinde doğrusal aralık içerisinde $5 \cdot 10^{-7} \text{M}$ 'e kadar inmişlerdir. Bu tür uygulamada lazer diyot çipinin ön aynasındaki yansımadan dolayı kayıp fazla olabilmektedir. Kompakt hale getirilirse sistemin duyarlılığı daha da artacaktır.

Bayer ve arkadaşları da lazer diyotla immun sistemlerdeki bileşenlerin tayini için etiket olarak yakın IR boya kullanmışlardır [14]. Ülgen ve arkadaşları, LD'lu bir spektrometre kurmuş ve bu düzenek ile sulu çözeltilerde Cu^{2+} tayininde ticari spektrofotometrelere göre çok daha düşük LOD değerlerine ulaşmışlardır [15].

Şahin, Ülgen ve Elçi NIR-LD spektrometre ile kayaç ve çimentoda fosfat ve silis tayini

yapmışlar ve tayin sonuçlarını UV-VIS spektrofotometre ile karşılaştırmışlar, spektrofotometreye göre daha düşük LOD değerlerine ulaşmışlar ve daha duyarlı, tekrarlanabilirliğinin oldukça yüksek olduğunu göstermişlerdir [16].

Son zamanlarda kimyasal mikroanalitik sistemlerde lazer diyotlar oldukça kullanışlı görünmektedir. Ache, yaptığı derleme çalışmasında "Termal Lens Spektroskopisinde, "Fototermal Saptırma Spektroskopisinde", opto kimyasal sensör sistemlerinde ve biyosensörlü mikroanaliz sistemlerinde lazer diyotun kullanımını göstermişlerdir [17].

Şahin, araştırma laboratuvarında kurulan bir lazer diyotlu spektrometre ile meyve sularında tanen, gazlı içeceklerde fosfat tayini yapmış ve bazı gazlarında dönme spektrumlarını almıştır [18].

Soylak ve arkadaşları, lazer diyotlu görünür bölge absorpsiyon spektrometresi ile su örneklerinin alüminyum içeriklerinin tayini için bir yöntem geliştirmişler. Alüminyum - Eriochrom Cyanin R-Cetylpiridinum klorür kompleksi oluşturularak lazer diyotlu spektrometre ile ölçümler alınmıştır [19].

Mank ve Yeund, Amino asit ve küçük peptitlerin ön kolon işleminden sonra kapiler elektroforezde lazer diyotlu florimetre ile derişimini tayinini gerçekleştirmişlerdir [20].

Cooney ve arkadaşları tarafından oyuk dışı lazer diyotların Raman spektroskopisinde kullanımı tanıtılmıştır [21].

Lazer diyotlu rezonans iyonlaşma kütle spektrometresiyle yüksek izotopik seçimli kalsiyumun ultra eser analizi Wendt ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [22].

Ohtsu ve arkadaşları tarafından 1.5 µm InGaAsP/InP lazerleriyle kirletici gazların monitörlenmesinde NH₃ ve H₂O'nun spektral ölçümleri gerçekleştirilmiştir [23].

Atmosfere yönelik bir çalışmada ise Backer ve arkadaşları yüksek çözüm güçlü Lazer diyot spektrometreyle bir ozon hattının duyarlı olarak mutlak şiddetini ölçmeyi başarmışlardır [24].

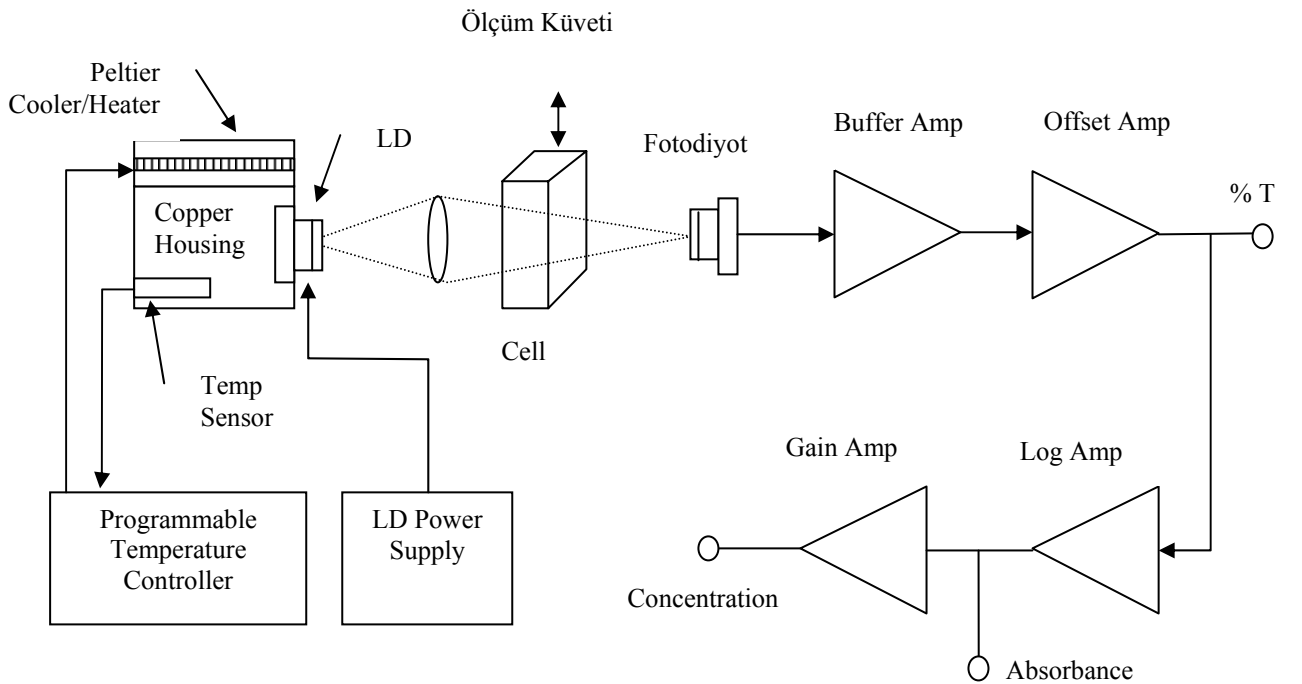
Diyot lazerlerin ve gümüş halojenür fiberlerin kullanımı ile sudaki klorlu hidrokarbonların tayini için kullanılan kimyasal sensörlerin duyarlılığının artırılmasına yönelik bir çalışmada Göbel ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [25].

2.2.1.6. Menekşe Lazer Diyotlu Fotometre

Bu çalışmada laboratuvarımızda kurulan LD-fotometre, Photonic firmasından temin edilen 405 nm de ve 4 mW güçte çalışan tek modlu (sm, single mode) lazer diyot modülü ile Jenway firmasının ürettiği bir kolorimetrenin (Jenway Marka 6061 Model kolorimetre) kombinasyonundan oluşturulmuştur. Kolorimetreler aslında bir fotometredir ve renk filtreleri ile çalışır. Sürekli ışın kaynağı olarak kullanılan tungsten(W) lamba ile bu filtreler fotometreden sökülüştür. Cihazın ışın ya da optik yolu üzerine Lazer Diyot modülü yerleştirilmiştir. Filtrelere göre tartışılmaz üstünlükte yüksek dereceden monokromatik olan lazer diyot ışması ile yapılan absorpsiyon ölçümlerindeki Beer Kanununa uyumluluk tamdır. Bu çalışmada bu üstünlük kullanılmıştır.

Kullanılan Lazer Diyot fotometrenin blok şeması Şekil 2.3'de fotoğrafı ise Şekil 2.4'de görülmektedir.

Lazer Diyot modülünde Lazer Diyotun (LD) sıcaklığını sabit tutmak üzere bir peltier termoelektrik soğutucu ile fan mevcuttur. Lazer demetinin optik güç ayan ile sıcaklık ayarı modül üzerinden yapılabilir ve aşırı akım sınırlama ile termal koruma da söz konusudur.



Şekil 2.3. Lazer Diyotlu Fotometrenin Blok Şeması.

Bu çalışmadaki ölçümlerde tarafımızca dizayn edilen menekşe lazer diyotlu spektrofotometre ile yapılmıştır. Işık kaynağı olarak kullanılan lazer diyot 405 nm dalga boyuna sahip mor-menekşe renkli tek dalga boyunda (Yarı band genişliği $\Delta\lambda\approx 0,1$ nm) ışık kaynağıdır. Nichia ve Sanyo tarafından yaklaşık üç yıldır üretilen menekşe lazer diyot biraz pahalı ancak uygulamalara oldukça açıktır. Kurulan düzeneğin fotoğrafı aşağıda gösterilmiştir(Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Lazer Diyotlu Spektrofotometrenin Fotoğrafi.

Çalışmalarda kıyaslama için Hitachi marka 150-20 model çift ışın yollu spektrofotometre kullanıldı(Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Hitachi Çift Işın Yollu Spektrofotometre.

3. BÖLÜM

3. İDRAR ANALİZİ

İdrar, organik ve inorganik maddeleri içeren çok kompleks bir solüsyondur. İdrarın analiziyle çok önemli bilgiler elde edilir. Bunun için, idrar analizi teşhis bakımından çok değerlidir.

İdrarı meydana getiren bileşiklerin çoğu metabolik olaylar sırasında oluşan ve yenen yemeklerden meydana gelen maddelerdir. Normal olarak az miktarda bulunan veya çok fazla miktarda meydana gelen ya da normal kimselerin idrarında mutad olarak bulunmayan maddelerin varlığı hastalıkların teşhisinde veya tedavinin takibinde önemli rol oynar.

İdrarın Toplanması

İdrar toplanmaya başlanacağı zaman mesane boşaltılmalı ve bu ilk idrar atılmalıdır. Bundan sonra 24 saatlik idrar toplanır. Bu sürenin sonunda mesane boşaltılır ve bu da 24 saatlik idrara ilave olunur.

Gece idrarı

Gece idrarının toplanması en az akşam yemeğinden 3 saat sonra başlamalıdır. İlk idrar atılır. Bütün geceye ait idrarlar toplanır ve sabah saat 8'de mesane boşaltılır ve bu da gece idrarına ilave edilir.

Gündüz idrarı

Sabah saat 8'de mesane boşaltılır. Bu boşaltma kahvaltıdan veya çalışmaya başlamadan önce yapılmalıdır. Bu idrar atılır. Bütün gün boyunca yapılan idrarlar toplanır. Mesane gece saat 8'de boşaltılır. Bu boşaltma işlemi son yemekten en az 3 saat sonra olmalıdır ve bu idrar da gündüz idrarına ilave edilir.

Kültür yapmak için idrar aseptik bir teknikle bir kataterle alınır ve steril kapaklı bir şişede toplanır.

Koruyucu Maddeler

İdrara koruyucu olarak bir kimyasal madde ilave edildiği takdirde bu maddenin adı, kullanılan etiket üzerine yazılmalıdır.

Koruyucu maddeler;

- 1-Organizmalar tarafından, ürenin amonyağa değişmesini önler. Buna alkalın fermentasyon denir.
- 2-Glukozun bakteriler tarafından kullanılmasını önler.
- 3-Bakteri proteinlerinin varlığı ile meydana gelen yanlış pozitif albumin testinin pozitif olmasını önler.
- 4-Organik sedimentlerin dejenerasyonu ve harap olmalarını engeller.

Kimyasal Koruyucu Maddeler

Toluen, fenol, tricresol, thymol, formalin, H₂SO₄, HCl, Borik asit, kloroform, formaldehit tabletleri sayılabilir.

Rutin idrar incelenmesinde sabah alınan ilk idrar tercih edilmelidir. Alınan örnek hemen incelenmezse buzdolabında saklanabilir. Ancak, incelemeye önceki gecikme kaçınılmaz ise silendirlerin kaybını azaltmak için birkaç damla dilüe hidroklorik asit idrara damlatılmalıdır.

3.1. İDRARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

İdrarın fiziksel özellikleri; miktar, görünüm, renk, koku, tortu, özgül ağırlık, osmolalite ve idrar reaksiyonu şeklinde incelenir.

Miktar

Normal idrar miktarı, itrah edilecek maddelere, ter ve solunum havası ile kaybedilen sıvı miktarına ve dolaşım ile böbreklerin durumuna göre değişir. İdrar miktarı, vücut ağırlığı ile orantılıdır. Normalde 1200-1500 mL idrar itrah edilir. Laboratuvara idrar geldiği anda ilk işlem idrarın mezüre aktarılmasıdır. Normal bir

kişide idrarın 2/3'ü gündüz, geri kalanı da gece oluşur. Çocuklarda idrar miktarı yetişkine oranla kilo başına 3-4 defa daha fazladır.

Günlük idrar miktarının 2 litreyi geçmesine **poliüri** denir. Ancak bazı hastalar sık sık idrara çıkmaları nedeniyle aslında idrar fazla olmadığı halde çok idrar yaptıklarını sanırlar buna da **pollaküri** denir. Buna karşın bir kısım hastalıklarda ise idrar miktarı azalır. 24 saatlik idrar miktarı 400 mL'nin altına inmişse **oligüri** adı verilir. 24 saatlik idrar miktarı 200 mL'inde altına inmişse **Anüri** denir.

İdrarın Görünümü

Normal bir idrar berraktır. Mezüre alınan idrarın görünüşü mutlaka kaydedilmelidir. Bekleyen idrarda ürat ve fosfatlar çökelir. Piyüri, bakteriüri idrarın beyazımsı, bulanık, mat görülmesine neden olur. İdrarda eritrosit mevcudiyeti kırmızıdan kahverengiye kadar bulanık bir görünüme yol açar. İdrarın ısıtılmasıyla bulanıklık kaybolursa, üratlardandır. Asetik asitle, asitlendirildiğinde berraklaşıyorsa fosfatlardandır. Silindirler ve lökositler idrara bulanık bir görünüm verir. Kristaller de idrarın berraklığını bozarlar. Eritrositler, bulanıklık oluştururlar. Sıcaklığı azalması, pH değişiklikleri gibi nedenlerle bulanıklık oluşur. Uzun zaman bekletilen idrarda müsin ve az miktardaki epitel hücrelerinden ibaret **nübeküla** denilen bulut halinde dibe doğru çöken oluşumlar görülebilir.

Renk

Normal olarak sarının tonlarındadır. Ancak fizyolojik ve patolojik bazı şartlarda değişebilir. Kırmızımtırak sarı, kahverengimsi sarı, esmer sarısı olabilir. Sarı renk ürokromojen ve ürokrom denen maddelerden ileri gelir. İdrara kan karışmışsa karışan kanın miktarına göre çeşitli derecelerde kırmızılık olur. İlaçlar idrarı boyayabilirler. Melaninli idrar siyah renktedir. İdrarın renginin durmakla koyulaşmasını oksidasyon yapan maddeler hızlandırır. Buna karşılık redüksiyon yapan maddeler önler (C vitamini). İdrarın çalkalanması ile oluşan köpük daima beyazdır. Eğer köpük sarı ise idrarda fazla miktarda bilirubin bulunduğu işaretidir.

Koku

Normal idrar çok az oranda bulunan uçucu bileşiklerin etkisiyle hafif aromatik bir kokuya sahiptir. Alınan bazı besinlerin ihtiva ettiği uçucu maddelerin kokusu normal

kokusuna eklenir. Respiratuvar yolla sürekli inhale edilen uçucu substanslar da idrara koku verirler. Terebentin idrara şiddetli bir menekşe kokusu vermektedir. Bekleyen veya bakteriyal kontaminasyonu olan idrar ise ürenin amonyağa dönüşümü ile üre ve amonyak kokar. İleri şeker hastalarında aseton kokusu olur. Amino asit metabolizma bozukluğu sonucu oluşan fenilketonüri hastalığında idrar kokusu tanı koydurucudur. Fare dışkısı kokusuna benzeyen bu koku fenil asetik asitten ileri gelir.

Tortu

Normal olarak bulunmamalıdır, varsa yabancı maddelerden ileri gelir.

Özgül Ağırlık (Density)

Özgül ağırlık, idrar konsantrasyonunun en çok kullanılan indeksidir. Bir sıvının yoğunluğunun spesifik sıcaklıkta eşit miktardaki saf suyun yoğunluğuna oranıdır. Saf suyun yoğunluğu 1.000'dir. Özgül ağırlık, idrarda çözünen partiküllerin sayısı, yoğunluk ve ağırlığına dayanır, primer olarak ağırlıkların karşılaştırılmasıdır. Yoğunluk, çok idrar çıkarıldığı hallerde düşük, az idrar çıkarıldığı hallerde yüksektir.

Normal olarak idrar yoğunluğu 1.015–1.025 arasında değişir. İdrar yoğunluğu urinometreler ile ölçülür. Sıcaklık, proteinüri, glikozüri özgül ağırlığı etkiler. İdrarın yoğunluk ölçümü, böbreklerin idrarı konsantre edip edemediğini anlamak yönünden değerlidir. Yoğunluk ölçülmesinde kullanılan ürometreler idrar sıcaklığının 15°C olduğu durumlar için ayarlanmıştır. Ölçüm sırasında idrarın sıcaklığı tayin edilerek her 3°C için ölçülen özgül ağırlığa 0.001 ilave edilir veya çıkarılır.

Ateş, kalp hastalıkları, ishal ve transüda durumlarında yoğunluk yükselir. Buna **hiperstenüri** denir. Böbrek yetmezliği, pyelit ve diabetes insipidus'da yoğunluk azalır. Buna da **hipostenüri** denir.

Osmolalite

Osmolalite, solüsyonda çözülmüş effectif partikül (iyon ve molekül) sayısının ölçümüdür. Partiküllerin ağırlığına dayanmaz ve böbreklerin konsantrasyon yeteneğinin daha doğru bir fizyolojik indikatörüdür. Osmometre ile ölçülür.

Normal diyet ve sıvı alan yetişkinler, 500-800 mOsm/Kg arasında osmolaliteye sahip

idrar üretirler. Normal bir böbrek, hidrasyon durumunda 40-80 mOsm/Kg aralığında, dehidratasyon durumunda ise 800-1400 mOsm/Kg aralığında osmolaliteye sahip idrar üretebilir.

İdrar reaksiyonu

İdrar pH'sı sabit değildir, belirli sınırlarda değişiklik gösterir. pH basitçe, taze idrarda turnusol kağıdı ile bakılabilir. İdrara batırıldığında mavi turnusol kağıdını kırmızıya çeviren idrar asidik, kırmızı turnusol kağıdını maviye çeviren idrar alkalidir denir. İdrarın pH'sı 6.2 dolayındadır. Bazen 4.8'e kadar inebildiği gibi 8.2'ye kadar da çıkabilir.

3.2. İYOT

İlk kez Bernard Courtois (1777-1838) tarafından 1811 yılında deniz yosunu küllerinde bulunmuştur. Bileşikleri F.Clement ve J.B.Desormus ve daha sonra Gay-Lussac tarafından ayrıntılı araştırılmış ve yeni bir element olduğu anlaşılmıştır. Yunanca viyole anlamına gelen iyot olarak isimlendirilmiştir. İyot, katı haldeyken koyu gri renkte mikayı andıran pullar biçimindedir. 113.7°C 'de kahverengi bir sıvıya dönüşerek erir. Bu sıvı 183 °C de mor renkte bir duman çıkarır. Normal sıcaklıkta bile mor dumanlar salarak süblimleşir. Kendine özgü keskin ve yakıcı bir kokusu vardır. Deride sarı-kahverengi bir leke bırakır.

Doğal olarak yalnız I-127 kararlı izotopu halinde bulunur. Çok sayıda radyoaktif izotopu da vardır. En tanınmış İyot-131 olup 8 gün yarı ömürlüdür.125-135 arası izotopları İyot-127 dışında radyoaktiftir.

3.2.1. Temel Özellikleri

Atom numarası	:	26
Element serisi	:	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	:	17, 5, p
Görünüş	:	Mor-koyu gri, parlak
Atom ağırlığı	:	55,845(2) g/mol
Elektron dizilimi	:	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Enerji seviyesi başına elektronlar	:	2, 8, 18, 18, 7

3.2.2. Fiziksel Özellikleri

Maddenin hali	:	Katı
Sıvı haldeki yoğunluğu	:	4,933 g/cm ³
Ergime noktası	:	86,85 °K / 113,7 °C
Kaynama noktası	:	457,4 °K / 184,3 °C
Ergime ısısı	:	15,52 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	:	41,57 kJ/mol
Isı kapasitesi	:	54,44 (25 °C) J/(mol·K)

3.2.3. Atomik Özellikleri

Kristal yapısı	:	Hacim merkezli kübik
Yükseltgenme seviyeleri	:	1,5,7
Elektronegatifliği	:	2,66 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	:	
İlk iyonlaşma enerjisi	:	1008.4 kJ/mol,
İkinci iyonlaşma enerjisi	:	1845,9 kJ/mol,
Üçüncü iyonlaşma enerjisi	:	3180 kJ/mol
Atom yarıçapı	:	140 pm
Atom yarıçapı (hes.)	:	115 pm
Kovalent yarıçapı	:	133 pm
Van der Waals yarıçapı	:	198 pm

3.2.4. Diğer Özellikleri

Elektrik direnci	:	1.3x10 ⁷ nΩ·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	:	0,449 W/(m·K)
Isıl genleşme	:	11,8 µm/(m·K) (25°C'de)
İsmin Orjinali	:	Yunanca ioeides (viyoleto renkli)

3.2.5. Bulunduğu Yerler

İyot çevrede başlıca deniz suyunda çözünmüş iyodür olarak mevcuttur, ayrıca bazı topraklarda ve minerallerde de bulunur. Potasyum iyodürün bakır(II) sülfat ile reaksiyonu ile son derece saf halde iyot elementi elde edilebilir. Bu elementi saflaştırmanın birkaç başka yöntemi daha vardır. Element deniz suyunda seyrek

bulunmasına rağmen kelp ve bazı başka deniz bitkileri iyodu bünyelerinde biriktirme yeteneğine sahiptirler. Bu sayede iyot gıda zincirine girer, ayrıca ucuz yoldan da saflaştırılabilir.



Şekil 3.1. Elementel İyotun Görüntüsü.

3.2.6. Tanımı

Koyu gri-koyu mor bir katı olan iyot, ısıtıldığı zaman süblimasyonla burnu tahriş edici, pembe-mor bir gaza dönüşür. Bu halojen diğer pek çok elementle bileşikler oluşturabilir, ama grubundaki diğer elementlerden daha az etkindir ve metalik bazı özellikleri de vardır. İyot, kloroform, karbon tetraklorür ve karbon disülfürde kolaylıkla çözünüp mor çözeltiler oluşturur. Suda az çözünüp sarı bir çözelti oluşturur. Nişasta-iyot komplekslerinin koyu mavi rengi serbest elementten kaynaklanır.

Metalik parlaklığa sahip bir ametaldir. Ancak yarı iletken özellik gösterir. Suda çözünürlüğü 0 °C 'de % 0.0162, 100 °C'de ise %0.45 çözünür (g/g). İyodür ilavesiyle suda çözünürlüğü 25 kat artar. Bromür ve klorür iyonları mevcudiyeti de iyodun suda çözünürlüğünü artırır. Çoğu organik çözücülerde suya göre daha iyi

çözünür. Etil alkol gibi çözücülerde 1:1 kompleks oluşumu ile çözünür. Çözeltilerde kahverengi ısıtınca mora, soğutulunca da mor renk, kahverengine dönüşür [26].

İyot en çok -1 değerli iyodür iyonu ile +1 değerli kovalent bileşikleri oluşturmaya yatkındır. Flor ve bromla göre en bariz farkı, 6-7 gibi yüksek koordinasyon sayılı kompleks oluşturma yatkınlığıdır. +5 değerlik basamağı da oldukça kararlardır. IO_3^- ve IF_5 oldukça kararlı bileşiklerdir. İyot diğer halojenler gibi aktif elementtir. Ancak onlardan daha isteksiz olup, daha kolay elementel hale geçer. -1, +1, +3, +5, +7 değerliklerini alır. Soygazlar dışında her elementle bileşik oluşturur. Ancak S, Se, C, N ve O ile doğrudan birleşmez. Seyreltik sulu çözeltileri dezenfeksiyon vasıtası olarak kullanılır.

Doğal olarak deniz suyunda ve kaya tuzunda alkali iyodür biçiminde ve nitrat yataklarında da iyodat biçiminde bulunur. Güherçileden iyot, sodyum hidrojen sülfid aracılığıyla aşağıdaki tepkimeyle elde edilir.

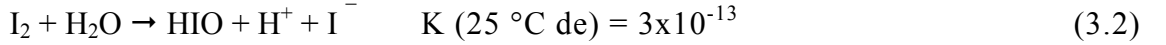


İnsan ve canlılar için hayati öneme sahip iyot, tiroid bezinde çok az miktarda bulunur. Buna rağmen yeterli iyot alınmaması halinde tiroid bezi büyür ve şişer. Guatr hastalığına neden olur. Bu hastalığa engel olmak için 50-100 ppm potasyum iyodür içeren iyotlu tuz kullanmak gerekir. Denizdeki iyot, Fucus ve Laminaria gibi yosunlarda derişerek toplanır. Kuru baz üzerinden % 0.45'e kadar iyot içeriğı olan yosunlar vardır.

Halojenler grubunun son elementi olan iyot, radyoaktif astatinden sonra bu grubun atom kütlesi en yüksek elementidir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri, grupta bulunduğu yere uygunluk gösterir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri, grupta bulunduğu yere uygunluk gösterir. İyot, yükseltgen olmaktan çok, yükseltgenebilen bir elementtir. Diğer halojenlerle, iyot halojenleri (IF_7 , IF_5 , ICl_3 , ICl , IBr) vermek üzere tepkir. Metallerle, iyodür iyonu içeren gümüş iyodür dışında, tümü de çözünen bileşikler olan iyodürleri verir. Hidrojenle, organik kimyada hidrojenleyici olarak kullanılan hidrojen iyodürü (HI) oluşturur. Bu hidrojen iyodür sulu çözeltisi çok kuvvetli bir asittir. Başlıca oksijenli bileşikleri HIO , HIO_3 , $\text{I}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n : 1-5) dir [3].

İyot ve bileşikleri yılda 9-10 bin ton civarında tüketilir. En çok, kauçuk ve lastik üretiminde katalizör ve naylon-PVC stabilizatörü olarak tüketilir. Bunu iyodun dezenfektör ve ilaç sanayide tüketimi izler. İyot ve sulu çözeltileri yüzme havuzlarının dezenfeksiyon ve sterilizasyonunda yaygın kullanılır. Diğer yandan, iyodürlü iyot, iyodoform, potasyum iyodür, iyodun alkoldeki çözeltisi (tendürdiyot) ilaç sanayinde mikrop öldürücü, antiseptik ve kanama önleyici birçok sıvı krem ve pomat üretiminde kullanılmaktadır. Bu kullanımlarda dikkatli olunmadığı ve yüksek doz iyodun vücuda geçmesi halinde iyodizm görülebilir. Bazı iyodür preparatları guatr, adenopati, damar sertliklerinin tedavisinde kullanılır. İyodu düşük suların içildiği bölgelerde, iyot, sodyum veya potasyum iyodür şeklinde yemek tuzlarına katılır. İyotlu tuzların kullanımı son yıllarda yaygınlaşmıştır [26].

İyotun önemli bir tüketim alanı da fotoğrafçılık sanayidir. Gümüş bromüre gümüş iyodür de eklenerek fotoğraf filminin duyarlılığı daha da artırılır. Ayrıca röntgen filmi çekiminde kontrast artırıcı olarak iyotlu bileşikler tercih edilir. İyodun diğer kullanım alanları ise, boya ve mürekkep yapımında, hafniyum, zirkonyum, selenyum saf metallerinin üretiminde iyotlu lamba yapımıdır.



şeklindedir. Bu dengeye pH etkisi büyüktür. pH=5' te 0.5 ppm I_2 'un ancak %1'i yukarıdaki dengeye göre HIO' ya dönüşürken, pH=8'de % 88' i HIO' a dönüşür ve ancak %12'si I_2 halinde kalır.

Hipoyodat iyonu oluşumu reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



pH etkisi çok azdır. pH= 9' da bile HIO/IO oranı 2200'dür.

İyodat iyonu oluşumu tepkimesi



IO_3^- iyonunun dezenfeksiyon etkisi yoktur. Yüksek pH' larda oluşur. IO^- , IO_3^- , I^- , I_2 , I_3^- iyonlarının sulu çözeltilerinde pH= 7'dir.

İyodür ve iyodat karışımı, asit içeren çözeltide, serbest hale geçen I₂'un titrasyonla tayininde kullanılabilir. Bunun ise çoğunlukla amonyak tayininde kullanıldığı bilinir.

Asitli çözeltide I₂ orta derecede bir yükseltgeme reaktifidir. Sülfiti sülfata, tiyosülfatı tetrasyonata, Sn²⁺ yi Sn⁴⁺ e yükseltger. Fe(II) ve Cu (II) tuzları asitli çözeltide iyodürü serbest iyoda yükseltger. Seyreltik asitli çözeltilerde klor, brom ve seyreltik nitrik asit çözeltileri iyodürlerden iyot açığa çıkarır.

Derişik nitrik asitle ise, permanganat, bromat, klorat iyonlarının seyreltik çözeltileri, hatta klor ve brom, iyodürü iyodata yükseltger.



Kuvvetli asit çözeltilerinde klor, HCl oluşumu ile iyodu iyodata yükseltger. Alkali çözeltilerde iyot, sodyum hipoklorür ile iyodata yükseltgenebilir. Bazik çözeltilerde ise klor, iyodu periyodata kadar yükseltger [26].



4.BÖLÜM

4. İYOT TAYİNİ YÖNTEMLERİ VE İDRARDA İYOT TAYİNİ

Bölüm 2'de ayrıntılı anlatıldığı gibi, özellikle biyolojik açıdan çok önemli bir element olan iyot, tüm ortamlarda düşük derişimde, değişik yükseltgenme basamağında bulunur. Özellikle, çözeltilerinde değişik iyonlarla tepkimeye girerek yükseltgenme basamağı kolayca değişir. Bunun sonucu olarak, iyot tayini yöntemlerinde bir çok güçlüklerle karşılaşılır. Çoğu durumda, eser iyot, bulunduğu ortamdan ayrılarak başka faza geçirildikten sonra tayin edilir. Böylece hem diğer iyonların bozucu etkisi önlenir, hem de zenginleştirilir. İyodun ayrılması, organik çözücülerde iyodun, sudan daha çok çözünmesi nedeniyle özütlenmesine, az çözünen gümüş iyodür oluşumuyla çöktürülerek ayrılmasına ya da elementel iyodun kolay uçuculuğu nedeniyle destillenmesine dayanır.

İyodun güvenilir tayini için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin çoğu, renkli iyot bileşiklerinin oluşumu ve bu bileşiklerin spektrofotometrik ölçümlerine dayanır. Özellikle iyot nişasta arasındaki mavi renkli adsorbsiyon bileşiği oluşumu, ölçüm duyarlılığını arttırır. Aynı şekilde, iyodun organik ortalama özütlenmesiyle de absorbans ölçümünde duyarlık artar. Eser düzeydeki iyodun tayininde, spektrofotometrik tekniklerin dışında, diğer eser analiz teknikleri de kullanılır. Bunlar arasında radyokimyasal ve aktivasyon analizi, potansiyometrik ölçümle iyon seçici elektrotlarla iyot tayini önemli yer tutar.

4.1. Spektrofotometrik İyot Tayini Teknikleri

4.1.1. İyot- Nişasta Tekniği

İyot-Nişasta tekniği, iyodürün, iyoda yükseltgenmesinden sonra mavi renkli iyot-nişasta adsorbsiyon bileşiğinin ya da iyot içeren renkli organik özütlerin spektrofotometrik ölçülmesine dayanır. İyodür, nitrit veya Fe(III) ile iyoda yükseltgenir. İyodun ortama eklenen nişasta ile oluşturduğu mavi renk ölçülür.

İyodürün tayininde duyarlık, iyodürün ilk önce iyodata yükseltgenmesiyle altı kat arttırılabilir. İyodürü iyodata yükseltgemek için genellikle bromlu su kullanılır. Bromun aşırısı kaynatmakla uçurulur ya da fenol veya formik asit eklenmesiyle uzaklaştırılır. Bazik ortamda permanganatla da iyodürler iyodata yükseltgenebilir. Permanganatın aşırısı nitrit veya üreyle indirgenir. İyodat asitli ortamda aşırı iyodür eklenmesiyle iyoda indirgenir.



Bu şekilde başlangıçtaki örnekteki bir mol iyodür altı kat arttırılmış olur. İyodürlü ortamda iyot, triiyodür (I_3^-) şeklinde çözünür. Triiyodür-nişasta kompleksinin 590 nm' deki molar absorpsiyon katsayısı 1.08×10^5 olup absorbansı 0.85 'dir. Bu şekilde katlanma sonucu 1.17 $\mu\text{g/L}$ iyodür, iyot-nişasta tekniği ile tayin edilir. Ancak bu teknikte suda çözünmüş oksijen ve hava oksijeni ile ortamdaki aşırı iyodürün iyoda yükseltgenmesi tehlikesi vardır. Bu tehlikeyi önlemek için, iyodür ekmeden önce ortamda ve çözeltilerdeki oksijenin kaynatma veya çözeltilerden azot geçirilmesi ile uzaklaştırılması gerekir. Aynı tehlike başlangıç örneğindeki iyodürün iyodata bromlu suyla yükseltgenmesinde kullanılan bromlu suyun tamamen uzaklaştırılmamasında da söz konusu olur. Her iki nedenle iyot-nişasta absorbansı ile başlangıç örneğindeki iyodür derişimi arası doğrusal ilişki bozulur ve tayindeki doğruluk azalır. Bu teknikte diğer bir sakınca ise, iyot-nişasta kompleksi renginin zamana bağlı olarak hızlı bir şekilde değişmesidir. Bu tehlikeler çok duyar olan iyot-nişasta tekniğinin güvenilirliğini azaltır. Buna karşılık iyodürün iyodata yükseltgenmesinde ve tayininde örnek çözeltilisinde bulunan klorür ve bromürlerin hiç bir bozucu etkisi gözlenmez. İyot-nişasta yöntemi, organik maddelerde, bitkilerde, sütte, silikat kayalarda, doğal sularda iyot ve iyodür tayininde kullanılmıştır. Sulu çözeltilerde oluşturulan iyot, benzen, toluen, ksilen, kloroform ve karbon tetraklorür gibi bir organik çözücü ile özütlenerek, bu çözücülerdeki mor renginin ölçülmesiyle de iyodür tayin edilir. İlk üç çözücüde iyodun dağılma katsayısı daha büyük ve renk daha koyudur. Buna karşılık kloroform ve karbon tetraklorür, sudan daha yoğun olduğu için fazların ayrılması daha kolay ve kullanışlıdır. Ancak özütleme yöntemlerinin duyarlığı iyot-nişasta tekniğinden daha düşüktür. Kloroformda;



dönüşümü sonucu molar absorpsiyon katsayısı 3×10^2 'dir. Kloroform veya karbon tetraklorür özütüne alkollü potasyum iyodür çözeltisi eklenerek iyodun triiyodüre dönüştürülmesi ve bunun 360 nm' de absorbansının ölçülmesiyle özütleme yönteminin duyarlılığı daha da arttırılabilir[27].

4.1.2. Sandell-Kolthoff Metodu

Üre ve süt gibi biyolojik sıvılardaki iyot içeriği, troid hormonu düzensizliklerinin metabolik ve epidemiolojik çalışmaları için önemlidir. Sandell-Kolthoff metodu, bu çalışmalarda sıklıkla kullanılan güvenilir bir metottur. Reaksiyonun temeli, iyodun katalitik etkisiyle, As^{3+} 'ün As^{5+} 'e yükseltgenmesine ve Ce^{4+} iyonunun Ce^{3+} iyonuna indirgenmesine dayanır. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



Ce^{4+} iyonu sarı renklidir, Ce^{3+} iyonu ise renksizdir. Reaksiyonun izlenmesi, Ce^{4+} iyonunun indirgenerek sarı renginin kaybolmasından anlaşılabilir. Renk şiddeti, katalizlenen iyodürün miktarıyla orantılıdır. Reaksiyon yüksek duyarlılığa sahiptir. H_2SO_4 ve klorür, reaksiyon karışımının önemli bileşenleridir. H_2SO_4 , reaksiyon hızını arttırır. Klorür ise, iyodürün iyodata yükseltgenmesine engel olur. Reaksiyonda, Ce^{4+} iyonunun As^{3+} 'e oranının 1:20 olması en uygundur[28].

4.2. İyot Tayiniyle İlgili Diğer Çalışmalar

İyodun tayininde, iyot-nişasta tekniği ve Sandell-Kolthoff metodu dışında birçok spektrofotometrik yöntemin yanında diğer analitik tayin metodları da kullanılır. Örneğin, nötron aktivasyon metodu, duyarlılığı yüksek ve spesifik bir metottur. Fakat fazla miktarda örnek hacimlerinde çalışmaya uygun değildir. Gaz-sıvı kromatografisi kullanılabilir, fakat özel donanım gerekir ve epidemiyolojik amaçlar için yeterince hızlı değildir.

TSE'nin TS 3309 numaralı standardında [29] doğal sularda iyodürün spektrofotometrik tayini için bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde, 0.1 mg/L ve daha düşük derişimdeki iyodür miktarlarının tayini amaçlanmıştır. Analiz numunesinden alınan uygun hacimdeki kısım, H₂SO₄ ile asitlendirilmiştir. Arsenöz asit ve serik amonyum sülfat reaktifleri eklenerek renk oluşturulmuş ve 450 nm'de absorbans ölçülmüştür.

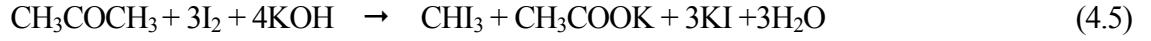
Bir diğer teknik ise, iyodür ve bundan türetilen iyonların (I⁻, I₃⁻, IBr₂⁻, I₂Cl⁻, ICl gibi) boyalarla iyon çifti oluşturularak özütlenmesine dayanır. İyodür iyonları, nitron veya 2,4,6 trifenil prilium iyonu ile iyon çifti oluşturur. Bu ise kloroform veya 1,2 diklor etan ile özütlenir. İyodür ve türevleri ile çift tuz oluşturan boya olarak metil viyole, kristal viyole bazik blue K, metilen mavisi, brillant yeşili, nötral kırmızı (552 nm' de kloroformda $\epsilon=3.3 \times 10^4$), butil rodamin B kullanılmaktadır [27]. Bu yöntemler çok yüksek duyarlığa sahiptir. Örnek olarak iyodür iyodata dönüştürülerek çoğalma tepkimesi kullanılmasıyla, iyodatın kristal viyole ile renklenen ICl₂⁻'e çevrilmesi ve bu çiftin kloroformda özütlenmesiyle $\epsilon=2.5 \times 10^5$ değerine yükselir.

Tomiyasu ve arkadaşları [30] doğal su örneklerinde eser miktarda iyodür tayini için katalitik fotometrik metot üzerinde çalışmışlardır, İyodür varlığında, klorpromazin, H₂SO₄ çözeltisinde H₂O₂ tarafından kırmızı renkli çözelti şekline dönüşerek yükseltgenir. Maksimum absorbans (525 nm) absorbans-zaman eğrisi üzerinde elde edilmiştir. İyodür derişimindeki artış ile maksimum değer artmasından dolayı, bu değer, iyot tayini için parametre olarak kullanılmıştır. Optimum deneysel şartlar altında (1.0.10⁻³ M klorpromazin, 1.5 M H₂SO₄, 2M H₂O₂, 30 °C) 0.2-10 µg/L aralığında iyodür tayin edilmiştir. Bağıl standart sapma 6.0 µg/L iyodür için % 0.8, 2.0 µg/L iyodür için % 2.6 ve 0.6 µg/L iyodür derişimi için % 4.2 olarak bulunmuştur.

Hirata ve arkadaşları [31] deniz sularındaki iyodür ve toplam iyodu (iyodür+iyodat) elektroanalitik yöntem kullanarak tayin etmişlerdir. Bunun için, süzölmüş 100 mL deniz suyuna 70 mM glacial asetik asit ve 20 µM tetradesildimetil benzilamonyum klorür ilave edilmiş, örnek çözeltisi, 0.75 V'ta 200 saniye süreyle örnek hücresinden geçirilmiş ve iyodür iyonu karbon elektrot üzerinde toplanmıştır. Sonra, hücre potansiyeli değiştirilerek, indirgeyici reaktif içeren eluent ile karbon elektrottan iyot elue edilmiş ve

temizlenmiş Ag_3SI elektrot ile tayin edilmiştir. Toplam iyot tayini için, $200 \mu M$ askorbik asit ilavesiyle iyodat iyoda indirgenmiş ve iyot karbon elektrot üzerinde zenginleştirilmiştir. Bu metodun bağıl standart sapması % 2' dir. Deniz suyundaki toplam iyodu $0.24-0.47 \mu M$ ve iyodürü $0.1-0.3 \mu M$ aralığında tayin etmişlerdir.

Altınata ve arkadaşları [32] iyodür iyon seçici elektrodu ile kinetik metodu kullanarak içme sularındaki iyodu tayin etmişlerdir. Bu metot, aseton ve KOH arasındaki reaksiyona dayandırılmıştır. Aseton, iyot ve KOH arasındaki reaksiyon üç basamaklıdır. Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Bu çalışmada, iyot, iyodür iyon seçici elektrot ve Orion Model 401 elektrometresi kullanılmasıyla, zamanla iyodür aktivitesindeki artışla tayin edilmiştir. İyodür aktivitesi zamana karşı çizildiğinde, grafiğin lineer kısmının eğimi, iyot derişimiyle orantılıdır. Bu metotla $0.6 \mu g/L$ gibi düşük derişimlerdeki iyot tayin edilebilmektedir. Yöntemin bağıl standart sapması $\pm 1\%$ olarak bulunmuştur.

Silvermen [33] yarı iletken kurşun tellürde iyodürün tayini üzerinde çalışmıştır. Bu metotta, kurşun tellur (%99,5–99,9) seyreltik nitrik asitte çözülmüştür. Kurşun iyodür, azotun oksitleyici etkisiyle kısmen iyoda dönüşür. H_2O_2 yardımıyla tamamen yükseltgenir. İyot, oksijen ile ekstrakte edilmiş ve absorbands ölçümleri 495 nm 'de yapılmıştır. Bu yöntemde örneklere seyreltik HNO_3 eklenip, iyodürün iyoda yükseltgenmesinden dolayı, ortamda bulunabilecek grafit veya diğer çözünmeyen maddelerin süzülmesine gerek yoktur. Yöntemin bağıl standart sapması % 5 olarak bulunmuştur. nm 'de ölçüm yapılmıştır. Metodun avantajı, iyot ve HOI içeren örneklerde, bunların ayrı ayrı tayinine imkân vermesidir. Leuco kristal viyoletole reaktif olarak kullanılmıştır. Metot çok düşük derişimdeki ($<0.080 \text{ mg/L}$) iyot tayini için uygulanabilmektedir.

Truesdale ve Smith [34] nehir suyundaki iyodür ve iyodatın tayini için katalitik metot üzerinde çalışmışlardır. Bunun için cihaz olarak Technicon Auto Analyzer kullanmışlardır. Bu çalışmada, reaksiyon hız sabitleri, 20 mL arsenöz asit, 10 mL

seryum (IV) reaktifi ve 5 ml örnek (46 µg/L iyodür iyodat karışımı) kullanarak 455 nm'de ölçülmüştür. 20–100 µg/L derişim aralığında 11 örnek için 6 kez tekrarlanan ölçüm sonuçlarına göre analitik yöntemin maksimum hatası ± %0.36 bulunmuştur. Bu metod kanda veya idrarda protein bağı iyot, deniz suyunda iyodat ve iyodürün tayini için kullanılmıştır.

Zhu ve Gu [35] nitrit ve iyodürü, nitrik asit çözeltisinde Fe(II)-tiyosiyanat kompleksinin renginin kaybolmasıyla aynı anda tayin etmişlerdir. Rengin kaybolma hızı, iyot derişimine bağıdır, nitrit derişiminden bağımsızdır. İndikatör reaksiyonunun süresi, nitrit derişiminin logaritmasıyla ters orantılıdır ve iyot derişiminden bağımsızdır. 1.3 mol/L HNO₃ derişimi, 0.067 mol/L Fe³⁺, 2.7.10⁻⁴ mol/L SCN derişimleri altında, 4.0x10⁻⁵-1.6x10⁻⁴ mol/L iyodür derişimi ve 4.1x10⁻⁷-6.6x10⁻⁶ mol/L NO₂⁻ derişimi için ortalama bağıl hatalar %1.5-3.9 arasında elde edilmiştir.

Pesavento ye Biesuz [36] derişik klorür çözeltilerinde eser miktarda toplam iyodun fotometrik titrasyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu yöntemde toplam iyot (10⁻⁷-10⁻⁵ M) asidik çözeltide sülfite ile iyodüre indirgenmiş, kükürtdioksidin aşırısı azot ile uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan çözelti, standart iyodat çözeltisi ile spektrofotometrik olarak titre edilmiş ve absorbans ölçümleri 230 nm'de yapılmıştır.

Crouch [37] silikat kayalarında eser miktarda iyodun tayini için spektrofotometrik metot üzerinde çalışmıştır. İyot, kayadan alkali eritiş ile çözünür hale getirildikten sonra gümüş iyodür şeklinde çöktürülmüş, brom ile iyodata dönüştürülmüştür. İyot, iyodattan ayrılmış ve spektrofotometrik olarak nişasta-iyot kompleksi şeklinde 580 nm' de tayin edilmiştir. Bu yöntemle, birçok silikat kaya örneklerindeki iyot 0.04-0.2 ppm arasında tayin edilmiştir. Yöntemin bağıl hatası ± % 5 'tir.

Moxon [38] sularında toplam iyot ve iyodürü tayin etmiştir. Bu metot, iyodun katalitik etkisiyle nitrit iyonu ile tiyosiyanatın bozunmasına dayanmaktadır. İçme sularında elde edilen sonuçlara göre iyodür için gözlenebilir sınır 0,2 µg/L, geri kazanma % 90–108 bulunmuştur. Toplam iyot ise, % 89–109 geri kazanma verimiyle 0,4 µg/L 'ye kadar tayin edilmiştir.

Barua ve arkadaşları [39] iyodür ve Ag(I) iyonlarının mikro tayininde 4-(2-quinolazo) fenolü reaktif olarak kullanmışlardır. Bu metotta Ag (I)-(p-OAP) kompleksi oluşturulmuş, iyodür iyonunun ilavesinden önce ve sonra Ag (I)-(p-OAP) kompleksi arasındaki absorbans farklılığına göre spektrofotometrik ölçüm 530 nm 'de yapılmıştır. Bu metot, basit ve hızlı, kesinliği de oldukça yüksektir.

Hamada ve arkadaşları [40] palladyum (II) ile 2-nitroso-5-dietilaminofenol (nitroso-DEAP) arasında asidik çözeltide kırmızı renkli kompleks oluşturmuşlar ve kloroforma ekstrakte etmişlerdir. Kompleksin molar absorbansını 2M H₂SO₄'te 540 nm'de 2.3x10⁴ L/mol cm, kloroformda 486 nm' de 4.4x10 L/mol cm olarak bulmuşlardır. İyodun palladyum (II) ile olan kompleksinin çok kararlı olduğunu belirtmişlerdir.

Oguma ve arkadaşları [41] deniz suyunda iyodür ve iyodat analizi için, flow enjeksiyon metodu üzerinde çalışmışlardır. Bu metot, Fe(III) tiosiyanat ve nitritin indikatör reaksiyonunda ya iyodatın ya da iyodürün renginin kaybolması üzerine dayandırılmıştır. Bu sistem flow borusunda, anyon değiştirme kolonu olmaksızın, iyodat ve toplam iyodun tayinine imkan vermektedir. Hem iyodat-iyot, hem de toplam iyot, 0.75–150 µg/L aralığında deniz suyunda tayin edilmiştir. İyodür ve iyodat için bağıl standart sapma % 1,3 bulunmuştur.

Dolaylı yollarla da iyodür tayininde kullanılan yöntemler bilinmektedir [27]. İyodürlü çözeltiler AgSCN veya Hg(SCN)₂ çökelekleriyle çalkalanırsa, daha az çözünen AgI ve HgI₂ oluşur. Yani iyodürler tiosiyanatla yer değiştirir. Açığa çıkan SCN ortama eklenen Fe(III) ile oluşturduğu kırmızı rengin şiddeti ölçülerek dolaylı tayin edilebilir. Benzer şekilde Hg(II)-difenil karbazon kompleksi, gümüş difenil ditiyokarbamat (Ag-DDTC), civa(II)-ditizonat, Ag-4 (2-quinolazo) fenol şeklinde kompleks halinde bağlandıktan sonra, iyodürlü çözelti ile etkileştirildiğinde bu kompleksleştiricilerle iyodun yer değiştirmesine dayalı dolaylı yöntemler de vardır.

Bölümümüzde daha önce yapılan bir çalışmada [3] kaplıca ve kaynak suları gibi doğal sularla musluk sularında, ayrıca doğal ve mutfak tuzlarındaki toplam iyot,

spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada, H.Yardımcı, Pesavento tarafından geliştirilen yöntemi değiştirerek kullanmış, ancak yöntemin kesinliği yeterli olmadığı gibi, zaman alıcı ve analiz süresine çok bağlı olduğu görülmüştür. Diğer yandan, biyolojik örneklerde bulunan birçok iyonun bozucu etkisi görüldüğünden, biyolojik örneklerde iyodun tayininde denenmemiştir.

4.3. Biyolojik Ortam ve İdrarda İyot Tayini Çalışmaları

Biyolojik ortam ve idrarda iyodun tayini için, biyolojik matriksin ya kuvvetli asitle parçalanması ya da yüksek sıcaklıkta kül edilmesi birinci basamaktır. Bunun nedeni, reaktiflerinin yükseltgenmesini ya da indirgenmesini engelleyebilecek, demir, tiyosiyanat, nitrit gibi maddeleri ortamdaki uzaklaştırmaktır. Bunu izleyen basamakta ise genellikle iyot tayinine uygun bir spektrofotometrik metot uygulanır.

Ayiannidis ve Voulgaropoulos [42] biyolojik maddelerde toplam iyodun tayini üzerinde çalışmışlardır. Bu metot, Ce(IV)-As(III) redoks sistemi üzerinde iyodun katalitik etkisine dayandırılmıştır. Ölçümler, 410 nm 'de spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Bu çalışmada, 30 ng iyot içeren standart iyodür çözeltilerindeki ortalama iyot miktarı, %1.17 bağıl standart sapma ile 29.78 ng bulunmuştur. Çimen örneklerinde ise 11 analizden sonra bulunan ortalama iyot miktarı 42.59 ng/0.4g, ortalama standart sapma ± 0.156 'dır.

Gökmen ve Dağlı [43] insan sütünde, inek sütünde, bebeklerin idrarlarında iyot derişiminin tayini için, Sandell- Kolthoff metodunu esas alan basit ve duyarlı kinetik-katalitik yöntem kullanmışlardır. Ce(IV) ve As (III) arasındaki redoks reaksiyonunda, iyodun katalitik etkisi incelenmiştir. Kalibrasyon eğrisi, Ce(IV) absorbansına karşı iyot derişimi olarak çizilmiştir. Ölçümler 419 nm'de yapılmıştır. Doğduklarının ilk veya ikinci günde, bebeklerin vücuda aldığı günlük iyot miktarı $20.0 \pm 11.9 \mu\text{g}$ ve $13.0 \pm 3.3 \mu\text{g}$ olarak bulunmuştur. Gözlenebilir sınıırı % 89 güvenle 0.420 ng/mL iyot olarak bulmuşlardır. Yöntemin bağıl standart sapması % 3,3'tür.

Aumont ve Tressol [44] plazmadaki inorganik iyodu basit ve hızlı bir yöntemle tayin etmişlerdir. Bu çalışmada, plazmadaki iyot, etanol ile proteinler çöktürüldükten sonra ayrılmıştır. Katyon değiştirici kromatografi kullanarak 0.5 mL plazma örneğinde 3 µg/L gibi düşük derişimlere kadar iyodu tayin etmişlerdir. Yöntemin kesinliğini 14 µg/L I⁻ için % 10.39 bulmuşlardır.

Aumont ve Tressol'ün [45] yaptığı başka bir çalışmada, biyolojik sıvılarda iyodu tayin etmişlerdir. Alkali kül etme ile organik madde bozundurulmuştur. Sandell-Kolthoff sistemine göre analiz yapılmıştır. Bu metotla, idrar ve sütte iyot % 8 kesinlikle ve 2 ng/g (ppb) gibi düşük derişime kadar tayin edilmiştir. İdrar örneği için % geri kazanma, % 93.08 -% 95.41, süt örneği için % 94.40 ± 5.67 bulunmuştur.

Garry ve arkadaşları [46] idrarda iyodun tayini için, seryum iyonu- arsenik asit sistemini kullanmışlardır. Bu çalışmada, As₂O₃ ve NaOH karışımına ilave edilen derişik H₂SO₄ ve NaCl'den hazırlanan arsenöz asit çözeltisi, serik amonyum sülfat, 100 µg/mL derişiminde stok iyodür çözeltisi hazırlanmış ve iyot analizleri yaşları 1 ile 6 arasında değişen 1224 çocuk üzerinde yapılmıştır. Toplanan idrar örnekleri analize kadar buzdolabında saklanmıştır. Stok iyot çözeltisinin seyreltilmesi ile kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. İdrar örnekleri, analizden önce 0.1 M HCl ile derişim 50 µg/dL 'nin üzerinde olacak şekilde seyreltilmiştir. Bu metot, kesinliği kaybetmeksizin pek çok örneğin analizine imkan vermektedir. Yöntemin standart sapması 7.70 µg/dL olarak bulunmuştur.

4.4. İdrarda Sıvı-Sıvı Kromatografisi (HPLC) İle İyot Tayini

Rendl ve arkadaşları [47] HPLC ile idrarda iyot tayini üzerinde çalışmışlardır. Bunun için öncelikle özel karışımlı bir hareketli faz hazırlamışlardır. 10 mmol/L Na₂HPO₄.12H₂O , 1 mmol/L Titriplex III , 10 mmol/L tetrabutil amonyum fosfat ve 6 mmol/L di-n-bütülamın çözeltilerini karıştırıp, % 85'lik H₃PO₄ ile pH=7 'ye ayarlamışlardır. Analitik kolon, C₁₈-Sep-Pak Plus maddesi ile doldurulmuştur. Aletin pompa basıncı 136 kg/cm² 'ye ayarlanmıştır. Önce sistemden hareketli faz geçirilmiştir. Sonra, çift destile deiyonize su ve 0.05 µmol KI içeren standart çözelti enjekte etmişlerdir. Sistemin örnek enjeksiyon bölümü, 100 µL' ye

kadar örnek enjekte edilmesine elverişli şekilde yapılmıştır, kalan 1 mL analiz için kullanılmıştır. İdrar örneği enjekte edilirken, sistemden bir yandan da hareketli faz sıvısı geçirilmiştir. Hareketli faz sıvısında bulunan tetrabütil amonyum fosfat çözeltisi iyon değiştirici özelliğe sahiptir. Analitik kolonda, iyot tutulurken, idrardaki diğer bileşenler bir sıra pik verir. İyoda ait pik ise, 5,4 dakika gibi bir alıkonma zamanından sonra bilgisayar ekranında görülebilmektedir. Dedektörün dalga boyu ise 223 nm'ye ayarlanmıştır. Alıcı olarak U.V - Visible dedektörü kullanılmıştır.

Rendl ve arkadaşları bu yöntemle, 0.05 μmol gibi düşük derişimdeki iyodu tayin edebilmişlerdir. Bir örneğin analizi, 7,5 dakika gibi kısa bir zamanda gerçekleştirilebilmiştir. İyot için, ortalama geri kazanma verimi % 3,9 kesinlikle 94.45 nmol/L bulunmuştur.

5. BÖLÜM

5.1. Materyal ve Metot

Çalışmamızda Sandell-Kolthoff tekniği yeniden düzenlenerek idrarda iyot tayini için kullanılmıştır. Bu düzenleme kullanılan Arsenik Asit, Amonyum Peroksidi di Sülfat ve Seryum(IV) Amonyum Sülfat miktarını değiştirmekle birlikte parçalanma, okuma ve Arsenik Asit ekledikten sonra bekleme süresi değiştirilerek yapılmıştır.

Yöntem esas olarak iyodun katalitik etkisiyle, As^{3+} 'ün As^{5+} e yükseltgenmesine ve Ce^{4+} iyonunun Ce^{3+} iyonuna indirgenmesine dayanır. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



Ce^{4+} iyonu sarı renklidir, Ce^{3+} iyonu ise renksizdir. Ortamdaki İyot miktarı Ce^{4+} iyonunun indirgenerek sarı renginin kaybolmasından anlaşılabilir. Renk şiddeti, katalizlenen iyodürün miktarıyla orantılıdır. Arsenik asit çözeltisindeki H_2SO_4 ve klorür, reaksiyon karışımının önemli bileşenleridir. H_2SO_4 , reaksiyon hızını arttırırken klorür ise, iyodürün iyodata yükseltgenmesine engel olur.

5.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Alet

Bu çalışmadaki ölçümlerde tarafımızdan dizayn edilen menekşe lazer diyotlu spektrofotometre ile yapılmıştır. Işık kaynağı olarak kullanılan lazer diyot 405 nm dalga boyuna sahip mor-menekşe renkli monokromatik ışık kaynağıdır. Nichia ve Sanyo tarafından yaklaşık üç yıldır üretilen menekşe lazer diyot biraz pahalı ancak uygulamalara oldukça açıktır. Kurulan düzeneğin fotoğrafı Bölüm 2'de gösterilmiştir.

5.3. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

Yapılan çalışmada analitik saflıktaki kimyasal maddeler ve çift distile deiyonize su kullanıldı.

İyodür stok çözeltisi: Hazırladığımız bu çözelti, kalibrasyon grafiğini çizmek ve tayindeki etkilerini amaçlamak için kullanıldı. 168,6 mg KIO_3 tartıldı ve 100 mL deiyonize suda çözüldü. KIO_3 stabilize olarak KI'dan daha fazla durduğundan KIO_3 tercih edildi. Güneş görmeyecek şekilde buzdolabında saklandı.

Amonyum Peroksidi Sülfat Çözeltisi: Amonyum Peroksidi sülfat [$(NH_4)_2S_2O_8$] çözeltisi % 30'luk olacak şekilde hazırlanır. Burada dikkat edilmesi gereken Amonyum Peroksidi Sülfat çözeltisinin parçalama işleminden hemen önce hazırlanması gerekmektedir.

Arsenik Asit Çözeltisi : 20 g As_2O_3 , 50 g NaCl 1 L 1 M H_2SO_4 içinde ısıtılarak çözülür. Soğuduktan sonra deiyonize suyu ile 2 L'ye tamamlanır. Koyu renkli şişede oda sıcaklığında saklanır.(H_3AsO_3)

Seryum(IV) Amonyum Sülfat Çözeltisi :48 g Seryum(IV) Amonyum Sülfat [$(NH_4)_4Ce(SO_4)_4$] 1 L 1.75 M H_2SO_4 içinde çözülür ve koyu renkli şişede oda sıcaklığında saklanır.

Yapay İdrar Hazırlanması :Yapay idrar örneği, Brown, Riedel, West, Todd ve Mason [29,30] tarafından verilen Tablo 5.1'deki ana bileşen derişimlerinde olacak şekilde bir litre olarak saf su ile hazırlandı. Buzdolabında saklandı.

5.4. Örnek Kaplarının Temizliği ve Örneklerin Toplanması

İdrar örneklerinin alındığı deney tüpleri sırasıyla deterjan, musluk suyu, HCl, musluk suyu ve saf su ile yıkandı numuneler için içlerine 0,1 mL derişik HCl eklendi.

İdrar örnekleri Kayseri'nin farklı ilçe ve farklı köylerinden Kayseri İl Sağlık Müdürlüğü Yetkilileri ile birlikte alındı. Çocuklar ilkokul 3.,4. ve 5. sınıflarda okuyan çocuklardan 25 sınıftan toplam 525 örnek alındı ve 6 saat içinde $-24\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ölçüm yapılanaya kadar saklandı.

Tablo 5.1. Yapay İdrarın Bileşenleri [29,30].

Derişim(mg/L)	Bileşen
3100	NH ₄ H ₂ PO ₄
5100	NaCl
2900	KCl
312	CaCO ₃
418	MgCl ₂
60	Ürik asit
50	Üre
25.10 ⁻³	Keratin
1200	Fenil alanin
670µg/L	Derişik H ₂ SO ₄
8700 µg/L	Derişik HCl

5.5 İyot Tayini

a) İyot tayini için, ağzı kapaklı deney tüpüne 250 µL idrar örneği üzerine 1 mL Amonyum Peroksidi Sülfat eklenir. Ağzı sıkıca kapatılan deney tüpü 70 dakika 105°C de parçalanması için beklenir. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur. Deney tüpünün kapakları çeker ocakta açılır. Üzerine 3 mL arsenik asit çözeltisi eklenerek 15 dakika beklenir. Bu sırada



reaksiyonu oluşur. Sonra üzerine 350µL Seryum(IV) Amonyum Sülfat Çözeltisi eklenir 10 dakika bekledikten sonra üzerlerine 5,4 mL su eklenir.



11dakika 30 saniyede absorbans değeri okunur.

b) Tıp Fakültesinde kullanılan metot Sandell-Kolthoff metodu olup Wawschinek ve arkadaşlarının yöntemi modifiye edilerek uygulanmaktadır.

Bu yöntemdeki temel farklılık parçalayıcı olarak klorik asit çözeltisinin kullanılıyor olması ve Ceryum (IV) çözeltisi eklendikten 20 dakika sonra 405 nm de okunmasıdır.

5.6 Reaktiflerin İyot Tayinine Etkileri

Sandell-Kolthoff tekniğinde kullanılan her bir reaktif miktarının iyot tayinine etkisi incelendi. Reaktif miktarları iyodun spektrofotometrik tayine etkisinin incelenmesi amacıyla 400 ng iyodür içeren model çözeltilerle çalışıldı tayinlerden sonra bulunan iyodür derişimi, başlangıçtaki ilave edilen iyodüre oranlanarak % geri kazanımı hesaplandı. %95 in üzerindeki geri kazanımlar, kantitatif olarak kabul edildi.

5.6.1. İdrar Parçalayıcı Seçimi

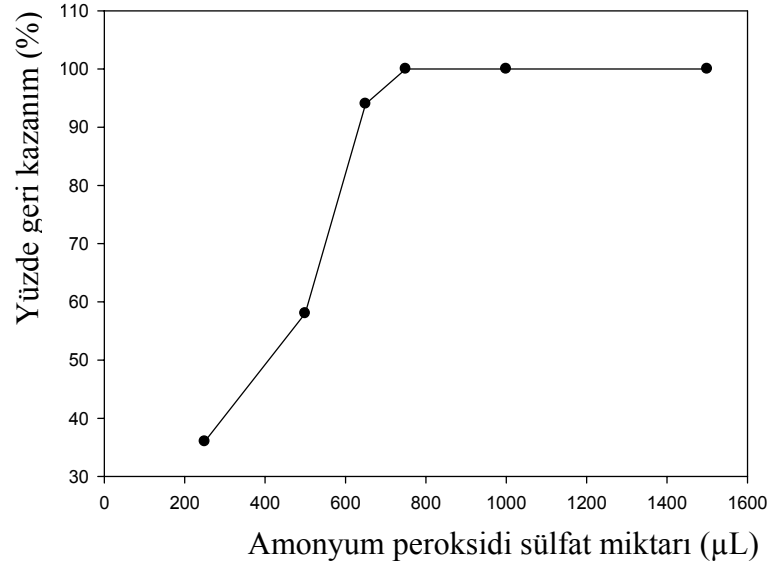
Farklı reaktifler kullanılarak idrar örneklerini parçalamaya çalıştık. Bulunan sonuçlar Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Parçalayıcı Seçim Tablosu.

Parçalayıcı	İyot Tayin Durumu
Sülfürik Asit	Tayin edilemedi
Perklorik Asit	Tayin edilemedi
Nitrik Asit	Tayin edilemedi
Sodyum Hidroksit	Tayin edilemedi
Perklorik Asit ve Hidrojen Peroksit	Parçalanma oldu fakat tayin edilemedi
Klorik Asit Çözeltisi	Parçalanma tam değil
Amonyum Peroksido Sülfat	Parçalanma tam

5.6.2. Amonyum Peroksidi Sülfat Miktarı

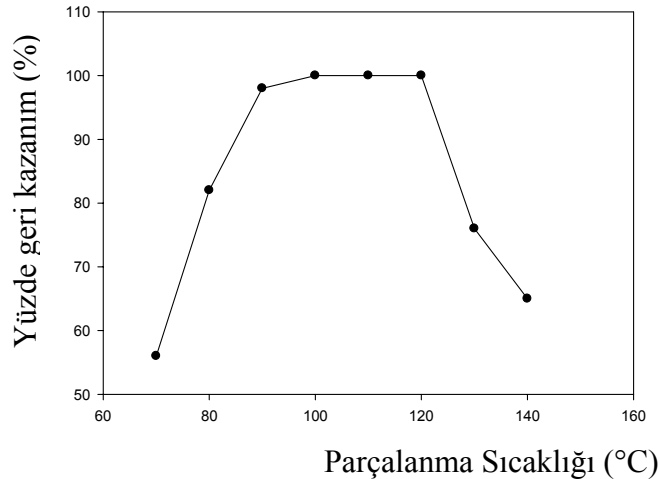
İdrarı parçalamak için kullanılan Amonyum Peroksidi di sülfat miktarı tarandı. 250 µL idrarı parçalamak için sırasıyla 250, 500, 650, 750, 1000 ve 1500 µL amonyum peroksidi di sülfat eklendi. 750 µL ve üstünde parçalanmanın tam olduğu görüldü. Yöntemi garantiye almak adına 1 mL eklemek uygun görüldü.



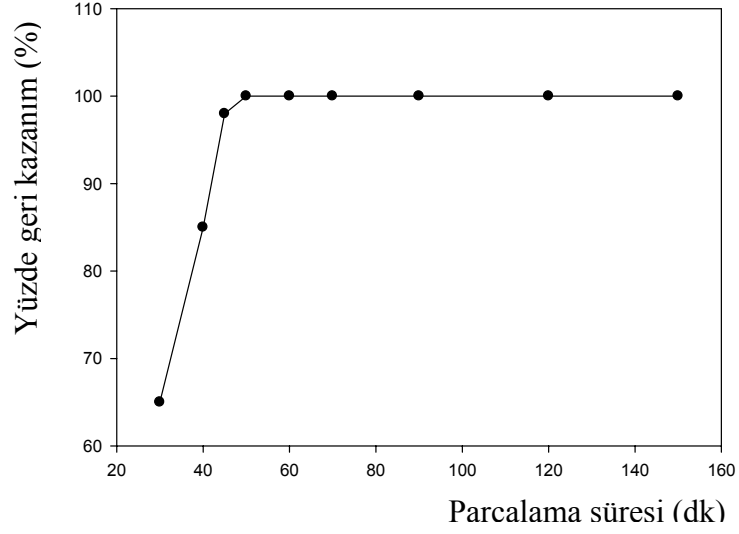
Şekil 5.1. Yüzde Geri Kazanımın Amonyum Peroksidi Sülfat Miktarına Göre Değişimi.

5.6.3. Parçalama Isısı ve Süresi

Parçalanması için ısıtma tablasında bekleme süresi ve ısı miktarı tarandı. Sıcaklık değişimine göre yapılan çalışmalarda 125°C ve üstünde ki parçalama işlemlerinde paralellerde uyumsuzluk olduğu görüldü. 90°C altında da parçalama işleminin tam olmadığı görüldü ve çalışma sıcaklığı 110°C seçildi. Parçalama sırasında tablada kalış süreleri tarandı bulunan sonuçlarda 45 dakikanın altında parçalanmanın tam olmadığı görüldü. 60 dakika ve 150 dakika arası tarandı ve bu aralıkta çok ufak değişimler görüldüğü tespit edildi ve 70 dakika tablada kalma süresi olarak tespit edildi.



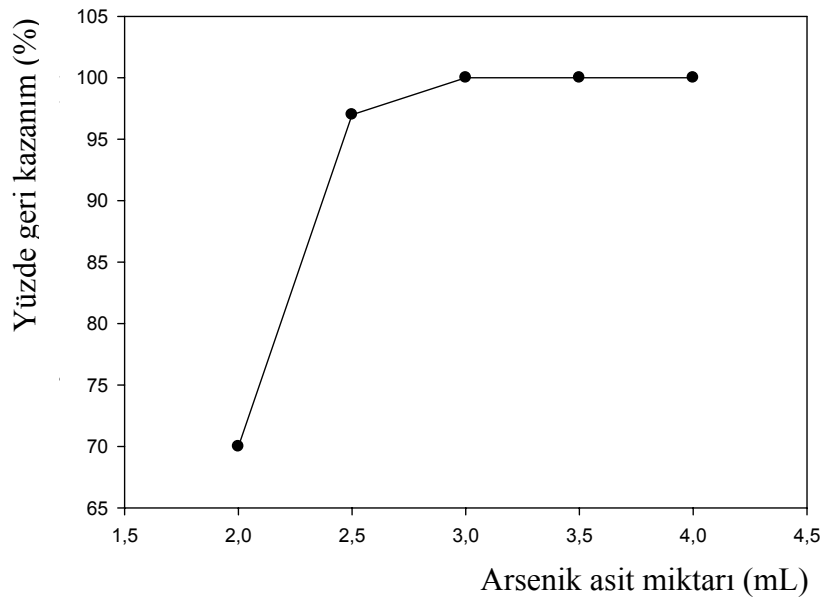
Şekil 5.2. Yüzde Geri Kazanımın Parçalanma Sıcaklığına Göre Değişimi.



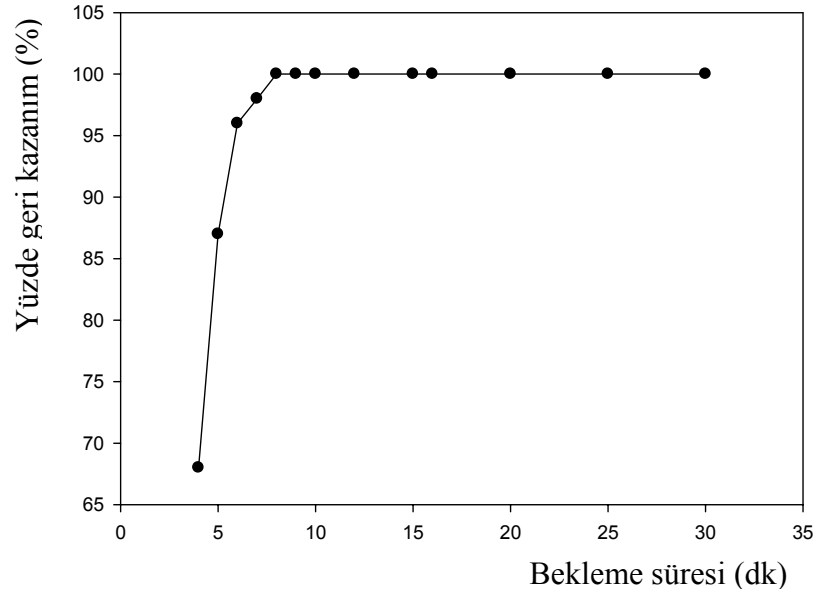
Şekil 5.3. Yüzde Geri Kazanımın Parçalama Süresine Göre Değişimi.

5.6.4. Arsenik Asit Çözeltilisi Miktarı ve Bekleme Süresi

Parçalama işlemi sonunda yöntemde eklenen arsenik asit solüsyonu miktarı tarandı. 2 - 2.5- 3- 3.5- 4 mL arası yapılan ölçümlerde 3 mL ve üstü değerlerin neredeyse aynı sonucu verdiği görüldü. 3 mL bu çalışma için uygun olarak tespit edildi. Arsenik asit çözeltisi eklendikten sonraki bekleme süresi olarak ta 5–25 dakika arası değişen sürelerde beklendi 8 dakikadan sonra sonuçların anı olduğu görüldü ve çalışma için 15 dakika uygun görüldü.



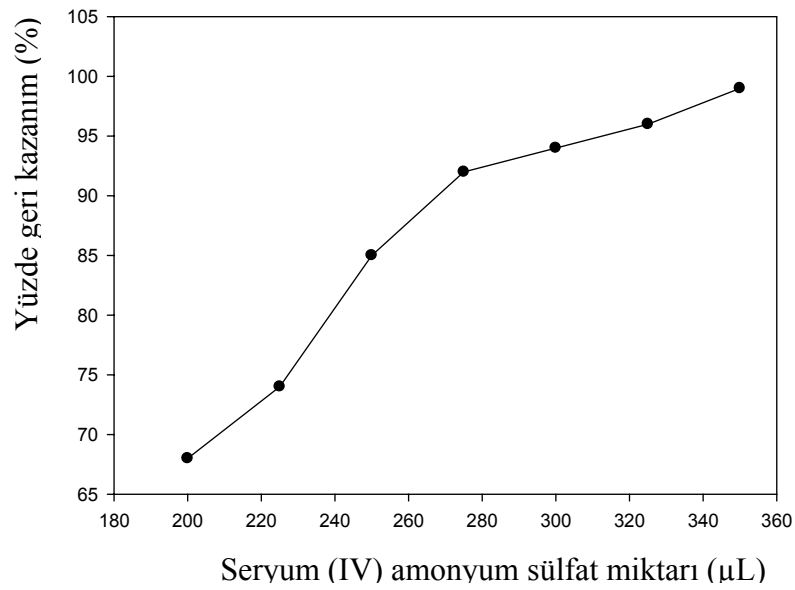
Şekil 5.4. Yüzde Geri Kazanımın Arsenik Asit Miktarına Göre Değişimi.



Şekil 5.5. Yüzde Geri Kazanımın Bekleme Süresine Göre Değişimi.

5.6.5. Seryum(IV) Amonyum Sülfat Miktarı

Tayin sırasında absorbansın ölçüldüğü sarı rengi veren Seryum(IV) amonyum sülfat miktarı ise 200 μ L ile 500 μ L arası değişen değerlerde ölçüldü. 300 μ L ve üstündeki değerlerde sonuçların birbirine yakın çıktığı görüldü. 350 μ L çalışma için uygun görüldü.



Şekil 5.6. Yüzde Geri Kazanımın Seryum (IV) Amonyum Sülfat Miktarına Göre Değişimi.

5.6.6. Okuma Süresi

Seryum(IV) amonyum sülfat'ı ekledikten kaç dakika sonra okumanın yapılacağı çok önemli olduğundan bu basamak için çok özenle çalışıldı. 2-35 dakika arasında yapılan seri ölçümlerde Seryum(IV) amonyum sülfat ekleme süresi ve örnek miktarını 11. dakika veya 12. dakika da okuma değerleri en iyi sonucu verdiği için okuma süresi 11 dakika 30 saniye olarak tespit edildi. Okuma süresine göre bulunan değerler Tablo 5.3'te verilmiştir.

5.7. İyot Tayinine Ortam Bileşenlerinin Etkisi

Yapılan analizlerde örneklerde iyot tayini yapılacağından idrarın ana bileşenlerinin ve eser düzeydeki bazı bileşenlerin spektrofotometrik Sandell-Kolthoff yöntemi ile iyot tayinleri etkileri araştırıldı. Bu türlerin artan derişimli çözeltilerinden hazırlanan model çözeltilerle çalışıldı. Bu model çözeltilerdeki iyot spektrofotometrik olarak tayin edildi. İdrarda bulunan iyonlardan NH_4 , Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , H_2PO_4 , CO_3^{-2} , Cl^- , fenil alanin, üre, üril asit, kreatin in idrarda bulunması gereken düzeylerinin 4 katı eklendi ve %1-2 fark ettiği görülmüştür.

Tablo 5.3. Okuma Süresine Göre Bulunan Sonuçlar.

Dakika	Kör ($\mu\text{gr/L}$)	25 ($\mu\text{gr/L}$)	50 ($\mu\text{gr/L}$)	75 ($\mu\text{gr/L}$)	100 ($\mu\text{gr/L}$)	125 ($\mu\text{gr/L}$)	150 ($\mu\text{gr/L}$)	r	a	b
5	1.850	1.750	1.680	1.518	1.496	1.389	1.363	-0,998	1840	-3,25
6	1.820	1.709	1.630	1.501	1.408	1.291	1.252	-0,998	1812	-3,82
7	1.799	1.667	1.573	1.429	1.324	1.197	1.150	-0,998	1786	-4,35
8	1.773	1.631	1.513	1.357	1.242	1.110	1.058	-0,997	1756	-4,81
9	1.749	1.593	1.461	1.288	1.169	1.030	0.966	-0,997	1730	-5,26
10	1.722	1.552	1.407	1.224	1.101	0.954	0.889	-0,996	1697	-5,58
11	1.697	1.512	1.353	1.161	1.031	0.884	0.816	-0,995	1666	-5,90
12	1.676	1.470	1.303	1.101	0.963	0.818	0.746	-0,994	1636	-6,21
13	1.646	1.434	1.254	1.042	0.902	0.759	0.680	-0,994	1604	-6,46
14	1.626	1.398	1.217	0.987	0.846	0.704	0.627	-0,992	1577	-6,69
15	1.600	1.362	1.160	0.932	0.790	0.653	0.583	-0,990	1541	-6,81
16	1.576	1.329	1.117	0.881	0.745	0.610	0.536	-0,989	1512	-6,94
17	1.552	1.295	1.075	0.835	0.699	0.567	0.490	-0,988	1483	-7,08
18	1.530	1.259	1.032	0.787	0.652	0.525	0.450	-0,985	1452	-7,18
19	1.503	1.226	0.997	0.743	0.618	0.488	0.416	-0,985	1421	-7,22
20	1.480	1.196	0.957	0.704	0.576	0.450	0.373	-0,984	1394	-7,35
21	1.452	1.161	0.915	0.666	0.536	0.420	0.341	-0,982	1360	-7,36
22	1.428	1.130	0.879	0.630	0.501	0.389	0.311	-0,980	1331	-7,40
23	1.404	1.099	0.847	0.603	0.469	0.360	0.285	-0,979	1301	-7,40
24	1.380	1.069	0.810	0.569	0.436	0.335	0.261	-0,976	1272	-7,40

Tablo 5.3 'ün devamı

25	1.357	1.041	0.779	0.535	0.408	0.311	0.238	-0,974	1244	-7,38
26	1.333	1.012	0.748	0.508	0.384	0.289	0.217	-0,973	1216	-7,34
27	1.313	0.984	0.720	0.478	0.357	0.270	0.201	-0,970	1190	-7,30
28	1.290	0.958	0.691	0.455	0.333	0.250	0.184	-0,968	1163	-7,26
29	1.267	0.931	0.662	0.428	0.312	0.230	0.171	-0,965	1135	-7,18
30	1.245	0.907	0.636	0.405	0.292	0.215	0.153	-0,964	1111	-7,14
31	1.229	0.883	0.617	0.383	0.273	0.200	0.139	-0,962	1090	-7,11
32	1.206	0.858	0.593	0.361	0.254	0.186	0.128	-0,956	1064	-7,02
33	1.186	0.835	0.565	0.340	0.236	0.175	0.120	-0,956	1039	-6,93
34	1.168	0.810	0.548	0.319	0.220	0.164	0.109	-0,954	1017	-6,87

5.8. Gözlenebilme Sınırı

Uyguladığımız yöntemin gözlenebilme sınırının tayini için, tüm iyonları ve bileşenleri içeren fakat iyot içermeyen 3 paralelden oluşan içlerinde farklı miktarlarda iyot bulunan toplam 30 model örnek alındı. Örneklerden ağzı kapaklı deney tüpüne 250 µL eklendi üzerine 1 mL amonyum peroksidi sülfat eklenip ağzı sıkıca kapatıldı deney tüpü 70 dakika 105 °C'de parçalanması için bekletildi daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur. Deney tüpünün kapakları çeker ocakta açılır. Üzerine 3 mL arsenik asit çözeltisi eklenerek 15 dakika beklendi sonra üzerine 350 µL Seryum(IV) Amonyum Sülfat Çözeltisi eklenir 10 dakika beklendikten sonra üzerlerine 5,4 mL su eklenir. 11 dakika 30 saniyede absorbans değeri okundu. Gözlenebilme sınırı değeri 80 ng/L olarak bulundu.

5.9. İdrarda İyot Tayini

5.9.1 Yapay İdrar ve Gerçek İdrar Örneklerinde Geri Kazanmalar

Yapay idrar örneği hazırlamak için, 1 litrelik balon jöjeye 3100mg/L NH₄H₂PO₄, 5100 mg/L NaCl, 2900 mg/L KCl, 312 mg/L CaCO₃, 418 mg/L MgCl₂, 60 mg/L ürik asit, 50 mg/L Üre, 25.10⁻³ mg/L kreatin, 1200 mg/L fenil alanin konuldu. Ayrıca, 670 µL derişik H₂SO₄ ve 8700 µL derişik HCl ilave edilerek saf suyla bir litreye tamamlandı.

DeneySEL çalışmaların kontrolü için 250 µL idrar örnekleri alındı. Üzerlerine değişik miktarlarda stok iyot çözeltisinden hazırlanmış farklı ppm'lerdeki iyot çözeltisi eklendi. DeneySEL kısım aynen uygulanarak geri kazanımlar hesaplandı(Tablo 5.5.)

Deneysel çalışmaların kontrolü için 250 µL idrar alındı. Üzerlerine değişik miktarlarda stok iyot çözeltisinden hazırlanmış farklı ppm'lerdeki iyot çözeltisi eklendi. Deneysel kısım aynen uygulanarak geri kazanımlar hesaplandı.

Tablo 5.4. Yapay İdrar Örneklerinde % Geri Kazanım Değerleri.

Yapay idrar (mL)	Eklenen iyodür (ng)	Bulunan iyodür (ng)	% Geri Kazanma
0.25	10	10	100 ± 1
0.25	25	25	100 ± 2
0.25	50	49	98 ± 1
0.5	10	10	100 ± 2
0.5	25	24	98 ± 2
0.5	50	49	98 ± 1
1	10	10	99 ± 1
1	25	25	98 ± 2
1	50	48	97 ± 2

Tablo 5.5. Gerçek İdrar Örneklerinde % Geri Kazanım Değerleri.

İdrar (mL)	Eklenen iyodür (ng)	Bulunan iyodür (ng)	% Geri Kazanma
0.25	0	18	-
0.25	10	28	99 ± 2
0.25	25	42	98 ± 1
0.25	50	65	98 ± 2
0.5	0	35	-
0.5	10	44	99 ± 2
0.5	25	58	97 ± 1
0.5	50	88	96 ± 2
1	0	72	-
1	10	84	97 ± 2
1	25	90	94 ± 1
1	50	112	92 ± 2

5.9.2. Spektrofotometrik Tayin

Örneklerden ağzı kapaklı deney tüpüne 250 µL eklendi üzerine 1 mL amonyum peroksidi sülfat eklenip ağzı sıkıca kapatıldı deney tüpü 70 dakika 105 °C de parçalanması için bekletildi daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur. Deney tüpünün kapakları çeker ocakta açılır. Üzerine 3 mL arsenik asit çözeltisi eklenerek 15 dakika beklendi bu sırada Arsenik asit indirgenerek iyot yüksetgendi sonra üzerine 350 µL Seryum(IV) Amonyum Sülfat Çözeltisi eklendi bu sırada da sarı renkli Seryum (IV), renksiz Seryum(III)'e indirgenirken İyot yükseltgendi. 10 dakika beklendikten sonra üzerlerine 5,4 mL su eklendi. Bu sıradaki iyot miktarınca Seryum (IV), Seryum (III)'e indirgendiğinden ortamdaki İyot miktarı ne kadar fazla ise sarı renk o derecede kayboldu. Bu renk değişimi 11 dakika 30 saniye sonra absorbans olarak okundu.

Genel ve ilçelere göre idrarda iyot miktarları ve standart sapmaları aşağıdaki gibidir:

Genel	:44,6 ± 1,5
Yahyalı	:38,8 ± 3.0
İncesu	:49,0 ± 2.3
Melikgazi	:41,8 ± 2,8

Tablo 5.6. Genel Değerlendirme.

İdrar İyodu (µg/L)	İyot Beslenmesi	Kişi	Yüzde (%)
<20	Ağır iyot eksikliği	118	22,5
20-49	Orta iyot eksikliği	232	44,2
50-99	Hafif iyot eksikliği	142	27,0
100-199	Optimal	32	6,1
200-299	İyodla-indüklenmiş Hipertiroidizm riski	0	0
>300	Yan etki riski	1	0,2

Tablo 5.7. 9 Yaşındaki Çocuklar İçin Genel Değerlendirme.

İdrar İyodu (µg/L)	İyot Beslenmesi	Kişi	Yüzde (%)
<20	Ağır iyot eksikliği	38	23,9
20-49	Orta iyot eksikliği	66	41,5
50-99	Hafif iyot eksikliği	42	26,4
100-199	Optimal	12	7,5
200-299	İyodla-indüklenmiş Hipertiroidizm riski	0	0
>300	Yan etki riski	1	0,6

Tablo 5.8. 10 Yaşındaki Çocuklar İçin Genel Değerlendirme.

İdrar İyodu ($\mu\text{g/L}$)	İyot Beslenmesi	Kişi	Yüzde (%)
<20	Ağır iyot eksikliği	36	23,8
20-49	Orta iyot eksikliği	69	45,7
50-99	Hafif iyot eksikliği	37	24,5
100-199	Optimal	9	6,0
200-299	İyodla-indüklenmiş Hipertiroidizm riski	0	0
>300	Yan etki riski	0	0

Tablo 5.9. 11 Yaşındaki Çocuklar İçin Genel Değerlendirme.

İdrar İyodu ($\mu\text{g/L}$)	İyot Beslenmesi	Kişi	Yüzde (%)
<20	Ağır iyot eksikliği	44	20,5
20-49	Orta iyot eksikliği	97	45,1
50-99	Hafif iyot eksikliği	63	29,3
100-199	Optimal	11	5,1
200-299	İyodla-indüklenmiş Hipertiroidizm riski	0	0
>300	Yan etki riski	0	0

Tablo 5.10. Yahyalı İlçesi İçin Genel Değerlendirme.

İdrar İyodu ($\mu\text{g/L}$)	İyot Beslenmesi	Kişi	Yüzde (%)
<20	Ağır iyot eksikliği	48	33,8
20-49	Orta iyot eksikliği	52	36,6
50-99	Hafif iyot eksikliği	34	23,9
100-199	Optimal	8	5,6
200-299	İyodla-indüklenmiş Hipertiroidizm riski	0	0
>300	Yan etki riski	0	0

Tablo 5.11. İncesu İlçesi İçin Genel Değerlendirme.

İdrar İyodu ($\mu\text{g/L}$)	İyot Beslenmesi	Kişi	Yüzde (%)
<20	Ağır iyot eksikliği	43	16,4
20-49	Orta iyot eksikliği	122	46,6
50-99	Hafif iyot eksikliği	80	30,5
100-199	Optimal	16	6,1
200-299	İyodla-indüklenmiş Hipertiroidizm riski	0	0
>300	Yan etki riski	1	0,4

Tablo 5.12. Melikgazi İlçesi İçin Genel Değerlendirme.

İdrar İyodu ($\mu\text{g/L}$)	İyot Beslenmesi	Kişi	Yüzde (%)
<20	Ağır iyot eksikliği	27	22,3
20-49	Orta iyot eksikliği	58	47,9
50-99	Hafif iyot eksikliği	28	23,1
100-199	Optimal	8	6,6
200-299	İyodla-indüklenmiş Hipertiroidizm riski	0	0
>300	Yan etki riski	0	0

Tablo5.13. İyodun Cinsiyete Göre Dağılımı.

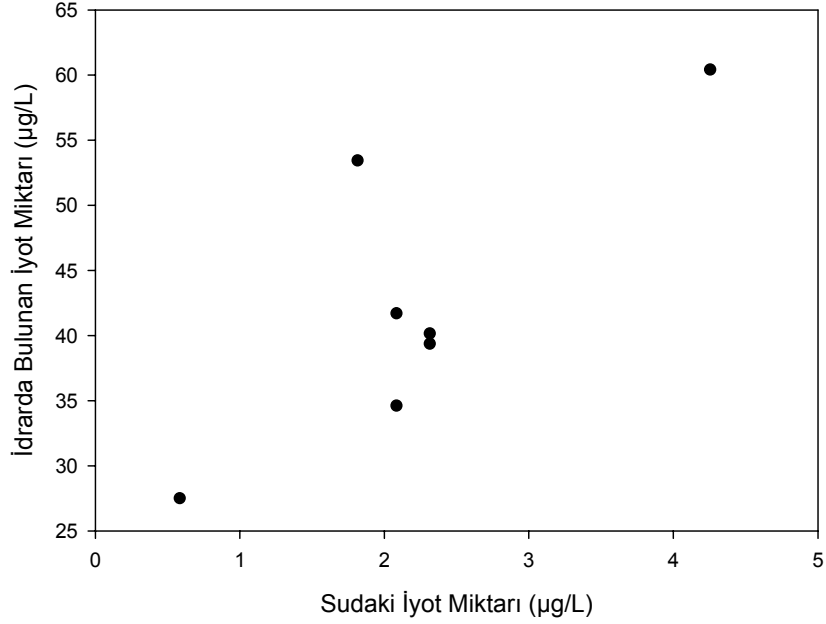
İdrar İyodu ($\mu\text{g/L}$)	İyot Beslenmesi	Kişi (Erkek)	Yüzde (% Erkek)	Kişi (Kız)	Yüzde (% Kız)
<20	Ağır iyot eksikliği	65	22.1	49	21.2
20-49	Orta iyot eksikliği	135	45.9	93	40.2
50-99	Hafif iyot eksikliği	74	25.2	72	31.2
100-199	Optimal	19	6.5	16	6.9
200-299	İyodla-indüklenmiş Hipertiroidizm riski	1	0.3	0	0
>300	Yan etki riski	0	0	1	0.4

Tablo5.14. İyotun Okullara Göre Dağılımı.

İlçe	İlköğretim Okul İsmi	İdrar Ortalama İyot Miktarı ($\mu\text{g/L}$)	İyot Beslenmesi
Yahyalı	Karaköy	40,23 \pm 4,11	Orta iyot eksikliği
Yahyalı	Kavacık	41,65 \pm 7,95	Orta iyot eksikliği
Yahyalı	Namık Kemal	34,56 \pm 4,93	Orta iyot eksikliği
İncesu	Ayfer-İsmail Şahbaz	39,32 \pm 4,95	Orta iyot eksikliği
İncesu	Karakoyunlu	40,10 \pm 3,22	Orta iyot eksikliği
İncesu	Atatürk	60,36 \pm 2,95	Hafif iyot eksikliği
Melikgazi	Germirli	27,44 \pm 1,88	Orta iyot eksikliği
Melikgazi	H.Osman Güldüoğlu	53,39 \pm 4,36	Hafif iyot eksikliği

Tablo5.15. Sudaki ve İdrardaki İyotun Karşılaştırılması.

İlköğretim Okul İsmi	Sudaki İyodür Derişimi ($\mu\text{g/L}$)	İdrar Ortalama İyot Miktarı ($\mu\text{g/L}$)
Karaköy		$40,23 \pm 4,11$
Kavacık	$2,09 \pm 0,35$	$41,65 \pm 7,95$
Namık Kemal	$2,09 \pm 0,35$	$34,56 \pm 4,93$
Ayfer-İsmail Şahbaz	$2,32 \pm 0,22$	$39,32 \pm 4,95$
Karakoyunlu	$2,32 \pm 0,22$	$40,10 \pm 3,22$
Atatürk	$4,26 \pm 0,43$	$60,36 \pm 2,95$
Germirli	$0,59 \pm 0,05$	$27,44 \pm 1,88$
H.Osman Güldüoğlu	$1,82 \pm 0,12$	$53,39 \pm 4,36$



Şekil 5.7. İdrarda Bulunan İyot Miktarının Sudaki İyot Miktarına Göre Değişimi.

6. BÖLÜM

6. GENEL DEĞERLENDİRME ve SONUÇ

İdrarda $\mu\text{g/L}$ derişimi düzeyinde bulunan iyodun klinik laboratuvarında güvenilir,hızlı ve rutin tayini için standart bir yöntem geliştirmek amacıyla yürütölen bu çalışmada Sandell-Kolthoff yöntemi araştırıldı.

Sandell-Kolthoff Metodu, yani reaksiyon iyodun katalitik etkisiyle, As^{3+} 'ün As^{5+} 'e yükseltgenmesine ve Ce^{4+} iyonunun Ce^{3+} 'e indirgenmesidir. Bununla birlikte Ce^{4+} iyonu sarı renkli, Ce^{3+} iyonu ise renksizdir. Ce^{4+} iyonunun indirgenerek sarı renginin kaybolması ve bunun spektrofotometrik olarak ölçölmesi kullanıldı.

Reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir:



Bu yöntemle önce model sulu çözeltilerde iyot tayini için bilinen miktarlarda iyot tayininde kullanılan reaktiflerin yani amonyum peroksidi sülfat, arsenik asit çözeltileri, Seryum (IV) amonyum sülfat etkileri incelendi ve aynı zamanda bu reaktiflerin eklendikten sonraki bekleme süreleri de tayin edildi.

Amonyum peroksidi di sülfat miktarı, idrarı parçalamak için kullanılan Amonyum peroksidi di sülfat miktarı tarandı. 250 μL idrarı parçalamak için sırasıyla 250, 500, 650, 750, 1000 ve 1500 μL Amonyum peroksidi di sülfat eklendi. 750 μL ve üstünde parçalanmanın tam olduğu göröldü. Yöntemi garantiye almak adına 1 mL eklemek uygun göröldü. Parçalama ısı ve süresi, parçalanması için ısıtma tablasında bekleme süresi ve sıcaklık tarandı. Sıcaklığa göre yapılan çalışmalarda 125°C ve üstünde ki parçalama işlemlerinde paralellerde uyumsuzluk olduğu göröldü. 90°C altında ise

parçalama işleminin tam olmadığı tespit edildi ve çalışma sıcaklığı 110°C seçildi. Parçalama sırasında tablada kalış süreleri tarandı, bulunan sonuçlarda 45 dakikanın altında parçalanmanın tam olmadığı görüldü, 60 dakika ve 150 dakika arası tarandı, bu aralıkta çok ufak değişimler görüldüğü tespit edildi ve 70 dakika tablada kalma süresi olarak tespit edildi. Arsenik asit çözeltisi miktarı ve bekleme süresi, parçalama işlemi sonunda yöntemde eklenen arsenik asit solüsyonu miktarı tarandı. 2 -2.5 – 3- 3.5- 4 mL arası yapılan ölçümlerde 3 mL ve üstü değerlerin neredeyse aynı sonucu verdiği görüldü. 3 mL bu çalışma için uygun olarak tespit edildi. Arsenik asit çözeltisi eklendikten sonraki bekleme süresi olarak ta 5-25 dakika arası değişen sürelerde beklendi, 8 dakikadan sonra sonuçların aynı olduğu görüldü ve çalışma için 10 dakika uygun görüldü.

Seryum (IV) amonyum sülfat miktarı, tayin sırasında absorbansın ölçüldüğü sarı rengi veren Seryum (IV) amonyum sülfat miktarı ise 200 µL ile 500 µL arası değişen değerlerde ölçüldü. 300 µL ve üstündeki değerlerde sonuçların birbirine yakın çıktığı görüldü. 350 µL çalışma için uygun görüldü. Okuma süresi, Seryum (IV) amonyum sülfatı ekledikten kaç dakika sonra okumanın yapılacağı çok önemli olduğundan bu aşamada çok özenle çalışıldı. 2-35 dakika arasında yapılan seri ölçümlerde Seryum (IV) amonyum sülfat ekleme süresi ve örnek miktarını 11.dakika veya 12. dakika da okuma değerleri en iyi sonucu verdiği için okuma süresi 11 dakika 30 saniye olarak tespit edildi. Matris etkisi, idrarda iyot tayini araştırıldığından idrarın ana bileşimini oluşturan katyonların (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) anyonlardan (H_2PO_4^- , CO_3^{2-} , Cl^-) ve bileşiklerin (fenil alanin, üre, ürik asit, kreatin) değerlerinin de geniş derişim aralığında iyot tayinine etkileri model çözeltilerle araştırılmış ve önemli bozucu etkilerinin olmadığı görülmüştür.

Yöntemin doğruluğunu kontrol için hem yapay hem de gerçek idrar örneklerinden değişik hacimlerde alınarak bunlarla bilinen miktarlarda stok iyodür çözeltisi ilave edildi ve yeniden düzenlediğimiz Sandell-Kolthoff metodu uygulandı. Geri kazanım değeri ≥ 97 ' dir. Bu sonuçlara göre düzenlediğimiz Sandell-Kolthoff idrarda iyot ölçümü için uygun olduğu görülmüştür.

İdrar örnekleri Kayseri'nin farklı ilçeleri ve köylerinden Kayseri İl Sağlık Müdürlüğü Yetkilileri ile birlikte alındı. İlköğretim 3.,4. ve 5. sınıflarda okuyan çocuklardan 25

sınıftan toplam 525 örnek alındı ve 6 saat içinde -24°C 'de ölçüm yapılana kadar saklandı.

İyot tayini için, ağzı kapaklı deney tüpüne 250 μL idrar örneği üzerine 1 mL amonyum peroksidi sülfat eklenir. Ağzı sıkıca kapatılan deney tüpü 70 dakika süresince 105°C 'de parçalanması için beklenir. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur. Deney tüpünün kapakları çeker ocakta açılır. Üzerine 3 mL arsenik asit çözeltisi eklenerek 15 dakika beklenir. Bu sırada



reaksiyonu oluşur. Sonra üzerine 350 μL Seryum (IV) amonyum sülfat çözeltisi eklenir. 10 dakika bekledikten sonra üzerlerine 5,4 mL su eklenerek 11 dakika 30 saniyede absorbans değeri okunur. Deneyde en çok dikkat edilmesi gereken nokta parçalama esnasında tüpün kapağından hava çıkışının olmaması gerekmektedir.

Toplam 525 çocuktan alınan idrarlarda yapılan ölçümler sonucunda çocukların %93'ünde iyot yetersizliği görülmüştür(Tablo 5.6).

Üniversite araştırma hastanelerinde yapılan iyot analiz yöntemi laboratuvar şartlarında birebir uygulandı. Bu yöntemde yüzde Bağlı Standart Sapma % BSS= % 6-10 ve yüzde Bağlı Hata % BH= % 5-20 olarak tespit edilmiştir. Bunun nedeninin yöntemde uygulanan parçalama işleminin yeterli olmayışı yada kullanılan reaktiflerin uygun olmayışı gösterilebilir. %BSS 'nin yüksek oluşu elde edilen ölçüm sonuçlarının tekrarlına bilirliliğinin kötü olduğunu yani genellikle aynı örnek için farklı sonuçların elde edildiğini ifade eder, bu ise bir çok hastalığın teşhis ve tedavisinde çok önemli bir kriter olan iyot tayini güvenilir bir şekilde doğru olarak tespit edilemediğini gösterir.

Tıp fakültesinde kullanılan bu yöntem yukarıda sayılan eksikliklerini gidermek amacıyla yöntemde örneğin çözünürleştirme basamağı, tayin sırasında kullanılan kimyasal maddelerin cinsi ve miktarı, okuma süresi gibi parametreler değiştirilerek taranmıştır. Yapılan değişiklikler sonunda %BSS<2 , %BH<2 ve %geri kazanımın ise % 97,4 olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada önemli olan noktalardan biride kalibrasyon eğrisinin her çalışma için ayrı oluşturulması ve önceki eğrilere güvenilmemesi gerekmektedir. Çünkü kalibrasyon eğrisi ortam sıcaklığı gibi etkenlere göre değişim göstermektedir.

Ayrıca bu çalışmada yaşam alanları etrafındaki su kaynaklarındaki iyot miktarları ile insan idrarındaki iyot miktarları paralellik göstermiş olup sudan iyot alımının ne derece önemli olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 5.6'daki grafikte sapan değer iyotlu tuz kullanan ailelerin çocuklarının yoğun olduğu okuldan alınmış olup iyotlu tuz kullanımının önemi ise açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak düzenlemiş Sandell-Kolthoff tekniği ile iyot tayini basit,güvenli ve rutin yöntem olarak iyot tayini için kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Saka N. Türkiye’de iyot eksikliği. 22. Pediatri Günleri, 2000’li Yıllarda Çocuk Sağlığı Kongresi Bildiri Kitabı, , 38-40, İstanbul, 2000.
2. Üstündağ M. İyot Yetersizliği Hastalıkları ve Tuzun İyotlanması. 22. Pediatri Günleri, 2000’li Yıllarda Çocuk Sağlığı Kongresi Bildiri Kitabı 47-51, İstanbul 2000.
3. H. Yardımcı, Eser Düzeyde İyot ve İyodürün Spektrofotometrik Titrasyonla Tayini, Yüksek Lisans Tezi Erciyes Ün., Kayseri, 1995.
4. J. R. Merrit, J. A. Dean, Instrumental Methods of Anafysis, Sixth Edition, Published.
5. Ullmans Encyklopadie der Technischen Chemie, 4. Neubearbeitete Band 12, p.483-495 Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
6. A. Yıldız, Ö. Genç, Enstrümental Analiz, b.6, p. 130-131, Hacettepe Üniversitesi Yayınevi, Ankara, 1993.
7. H. IsraeJ, Experimente mit Sichtbaren Laser Dioden, p. 19-20 Franzis Verlag GmbH, München, 1992.
8. K. Chan, H. Ito and H. Inata, Absorption Measurement of V2 - 2V3 Band of CH4 at 1.33um Using an İnGaAsP Light Emitting Diode, Appl. Opt. 22, 3802-3804, 1983.
9. T. Imasaka, A. Yoshitake and N. Ishibashi, Semiconductor Laser Fluorimetry in the Near- Infrared Region, Anal. Chem. 56, 1077- 1079, 1984.
10. K.Nakanishi, T. Imasaka and N. Ishibashi, Termal Lens Spectrophotometry of Phosphorus Using a Near - Infrared Semiconductor Laser, Anal. Chem. 57, 1219-1223, 1985.
11. K.Sauda, T. Imasaka and N. Ishibashi, Determination of Protein in Human Serum by High-Performance Liquid Chromatograph with Semiconductor Laser Fluorometric Detection, Anal. Chem. 58, 2649-2653, 1986.
12. P. A. Johnson, T. E. Barber, B.VV. Smith and J.D. VVinefordner, Ultralov/ Detection Limits for an Organic Dye Determined by fluorescence Spectroscopy vwith Laser Diode Excitation, Anal. Chem. 861-863, 1989.
13. J. Hicks and G. Patonay, Linearity Considerations for a Near- Infrared Laser Diode Intracavity Absorption Spectrophotometer, 62, 1543-1545, 1990.
14. A.E. Bayer, M. Üpovvska, S.M. Zen, G. Patonay and V.C.W. Tsang, Evaluation of Near Infrared DYES as Labels for Immunoassay (NIRDIA), Anal.Letters 45(3), 415-428,

- 1992.
15. A.Ülgen, Ş. Kartal, L. Elçi ve A. Gökmen, Laser Diyotla Monokromatörsüz Moleküler Absorpsiyon ölçümü, Doğa Türk Kimya Dergisi, 16, 38-44,1992.
 16. U. Şahin, A.Ülgen, and L.Elçi, Determination of Phosphorus and Silicon in Rock and Cement Samples by Near-Infrared Absorption Spectroscopy with a Laser Diode, Analytical Methods and Instrumentation Vol2 No 3,142-144, 1995.
 17. H J.Ache, Chemical Mikroanalytical Systems; Objektiven and Latest Developments, Fresenius J.Anal.Chem., 355, 467-474, 1996.
 18. U.Şahin, Laser Diyotlu Spektrometre Yapımı ve Absorpsiyon ölçümleri, Yüksek Lisans Tezi Erciyes Üni., Kayseri, 1993.
 19. M.Soylak, U.Şahin, A.Ülgen, L.Elçi and M.Doğan, Determination of Aluminum at Trace Spectroscopy with a Laser Diode, Analytical Siences, Vol.13, No.2, 287-289, 1997.
 20. A.J.G. Mank, E.S.Yeung, Diode Laser-induced Fluorescence Detection in Capillary Elektrophoresis after pre-columnn Derivatization of Amino Acids and small Peptides, Journal of Chromatography A, 708, 309-321, 1995.
 21. T.F.Cooney, H.T.Skinner and S.M Angel, Evaluation of External - Cavity Diode Lasers for Raman Spectroscopy, Applied Spectroscopy, Vol.49, No. 12, 1846-1851, 1995.
 22. K.Wendt, K.Blaum, B.A. Bushaw, F.Juston, W.Nörtershauser, N.Trautmann and B.Wiche, Ultratrace Analysis of Calcium with High İstotopic Selectivity by diyotelase Resonance Ionisation Mass Spectrometry, Fresenius J. Anal Chem. 359, 361-363,1997.
 23. M.Ohtsu, H.Kotani and H.Tagawa, Spectral Measurements of NH₃ and H₂O for Pollutant Gas Monitoring by 1.5 u,m InGa AsP/InP Lasers , Japanese Journal of Applied Physics, Vol.22, No. 10, 1553-1557, 1983.
 24. M.R.De Backer, B.Parvitte, V.Zeninari and D.Courtois, Precise and Absolute Intensity Measurement of the ν_3 (10, 5,6)-(9,5,5) Ozone Line with High Resolution Spectrometers, J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol.54, No.6, 1009-1018, 1995.
 25. R.Göbel, R.Krska, R.Kellner, J.Kastner, A.Lambrecht, M. Tacke and A.Katzir, Enhancing the Sensitivity of Chemical Sensor for Chlorinated Hydrocarbons in Water by the Use of Tapered Silver Halide Fibers and Tunable Diode Lassers, Applied Spectroscopy, Vol.49, No.8, 1995.

26. Ana Britannica, Vol.12, p.169.
27. Z. Marczenko, Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, Publishers-Ellis Horwood Limited, ch-25, pp.315-319, John Wiley and Sons, New York, 1986.
28. T.D. Dunn, H.E. Crutchfield, R. Gutekunst, A.D. Dunn, Methods for Measuring Iodine in Urine, pp 7-12, Netherlands 1993.
29. TS 3309 Standardı,Suyun Analiz Yöntemleri iyodür ve Bromür Miktarları Tayini, 1979.
30. T. Tomiyasu, H. Sakamoto, N. Yonehara, Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Iodide by Its Catalytic Effect on the Chlorpromazine-Hydrogen Peroxide Reaction, Anal. Sci., 8, 293-298, 1992.
31. S. Hirata, T. Tanimoto, A. Hoshika, Determination of Iodide-And Total -Iodine in Osaka Bay by an Electrolytic Concentration Method, Anal Sci., 7, 1147-1150, 1991.
32. A. Altınata, B. Pekin, Ş. Ülgü, Determination of Iodine Using a Kinetic Method with an Iodide Ion-selective Electrode, Analyst 102, 876-878, 1977.
33. J. L. Lambert.G. L. Hatch, D. Mosier, Iodide and Iodine Determination in the Parts - per-Billion Range with Leuco Crystal Violet and N-Chlorosuccinimide-succinimide Reagents, Anal.Chem., 47, 915-916, 1975.
34. G.L. Hatch, Hypoiodous Acid,Iodine,and Iodide Determination with Leuco Crystal Violet and N-Chlorosuccinimide-Succinimide Reagents, Anal.Chem.,56, 2238-2241, 1984.
35. V.W. Truesdale, P.J. Smith, The Automatic Determination of Iodide or Iodate in Solution by Catalytic Spectrophotometry, with Particular Reference to River Water, Analyst, 100, 111-123, 1975.
36. Z. Zhu, Z. Gu, Simultaneous Determination of Iodide and Nitrite by Catalytic Kinetics, Analyst, 118, 105-108, 1993.

37. M. Pesavento, R. Biesuz, Photometric Titration of Total Iodine at Trace Levels in Concentrated Chloride Solutions, *Anal. Chim. Acta*, 158, 143-146, 1984.
38. W.H. Crouch, A Spectrophotometric Determination of Iodine in Silicate Rocks, *Anal. Chem.*, 34, 1698-1700, 1962.
39. R. E.Moxon, Automatic Methods for the Determination of Total Inorganic Iodine and Free Iodide in Waters, *Analyst*, 109, 425-430, 1984.
40. S. Barua, B.S.Garg, R.P.Singh, I. Singh, Spectrophotometric Micro-determination of Silver(I) and Iodide Ions, *Analyst*, 105, 996-998, 1980.
41. S. Hamada, S. Motomizu, K. Toei, Spectrophotometric Determination of Iodide Ion Using Palladium and 2-Nitroso-5-diethylaminophenol, *Analyst*, 104, 880-882, 1979.
42. K. Oguma, K. Kitada, R. Kuroda, Microchemical Determination of Iodate and Iodide in Sea Waters by Flow Injection Analysis, *Microchim. Acta*, 110, 71-77, 1993.
43. A.K. Ayiannidis, A.N. Voulgaropoulos, Catalytic Determination of Iodine in Biological Materials, *Analyst*, 113, 153-157, 1988.
44. İ.G. Gökmen, G. Dağlı, Determination of Iodine Concentration in Human Milk, Cows' Milk and Infant Formula and Estimation of Daily Iodine Intake of Infants, *Analyst*, 120, 2005-2008, 1995.
45. G. Aumont, J.C. Tressol, Rapid Method for the Direct Determination of Inorganic Iodine in Plasma Using Ion-exchange Chromatography and the Sandell and Kolthoff Reaction, *Analyst*, 112, 875-878, 1987.
46. G. Aumont, J. Tressol, Improved Routine Method for the Determination of Total Iodine in Urine and Milk, *Analyst*, 111, 841-843, 1986.
47. P.J. Garry, D.W. Lashley, G.M. Owen, Automated Measurement of Urinary Iodine, *Clin. Chem.*, 19, 950-953, 1973.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet ÖZDEMİR

Baba Adı : Yunus

Ana Adı : Emine

Doğum Yeri : Kayseri

Doğum Tarihi :20.11.1979

İlk ve orta öğrenimimi Kayseri’de tamamladım. 1998 yılında Atatürk Üniversitesinde Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisans eğitimime başladım. Atatürk Üniversitesinde 2002 yılında Biyokimya dalında yüksek lisansa başladım. 2004 yılında ailevi nedenlerden dolayı Kayseri’ye geldim aynı yıl Erciyes Üniversitesi Organik Kimya dalında Yüksek lisansa başladım. Sonra Analitik Kimya dalına geçerek çalışmalara başladım. Şu an Endüstriyel Tasarım alanında çalışmaktayım.

İletişim Bilgileri,

Mevlana Mah. Akşemsettin Cad.

Yükseliş Apt. No :81/12

Pk: 38090 Kocasinan / KAYSERİ

e-mail: bymokurai@yahoo.com