



**TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN TÜTÜN ÜRÜNLERİNDE <sup>210</sup>Pb VE <sup>210</sup>Po  
RADYOAKTİVİTE SEVİYELERİNİN VE MARUZ KALINAN  
RADYASYON DOZUNUN ARAŞTIRILMASI - <sup>210</sup>Pb  
UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ**

**INVESTIGATION OF RADIOACTIVITY LEVELS OF <sup>210</sup>Pb AND  
<sup>210</sup>Po IN PRODUCED TOBACCO PRODUCTS IN TURKEY AND  
THE RADIATION DOSE BY EXPOSURE – DEVELOPMENT OF  
ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF <sup>210</sup>PB**

**MİHRİBAN ŞAHİN**

**PROF. DR. DİLEK ŞOLPAN ÖZBAY**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2019



Mihriban Şahin'nin hazırladığı "Türkiye'de üretilen tütün ürünlerinde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoaktivite seviyelerinin ve maruz kalınan radyasyon dozunun araştırılması -  $^{210}\text{Pb}$  uzaklaştırılması için adsorbent geliştirilmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

Başkan




Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

Danışman



Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL

Üye




Doç. Dr. Murat TORUN

Üye



Doç. Dr. Meryem SEFERİNOĞLU

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak ..... / ..... /..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Sevgili eşim Namık'a ve canım oğlum Emir Mete'ye



## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

22 / 08 / 2019



MİHRİBAN ŞAHİN





## YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKKLARI BEYANI

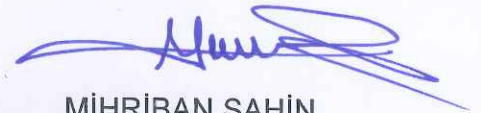
Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren .... ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

22 /08 /2019



MİHRİBAN ŞAHİN



## ÖZET

### TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN TÜTÜN ÜRÜNLERİNDE $^{210}\text{Pb}$ VE $^{210}\text{Po}$ RADYOAKTİVİTE SEVİYELERİNİN VE MARUZ KALINAN RADYASYON DOZUNUN ARAŞTIRILMASI - $^{210}\text{Pb}$ UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ

**Mihriban ŞAHİN**

**Doktora, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY**

**22 Ağustos 2019, 175 sayfa**

Kurşun-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) ve Polonyum-210 ( $^{210}\text{Po}$ ), Uranyum-238 ( $^{238}\text{U}$ ) bozunma serisine ait doğal radyoizotoplardır. Bir soy gaz olan Radon-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ) radyoizotopunun yer kabuğunda bulunan çatlaklardan sulara, yüzey toprağına ve topraktan da havaya sızmasıyla ve bozunmasıyla bu radyoizotopun bozunma ürünleri olan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotopları da sulara, toprakta, havada, bitkilerde ve diğer çevresel örneklerde bulunur. Doğal radyoaktiviteyi artıran başlıca kaynaklar madencilik aktiviteleri, kömür ve fosil yakıtların yanması, jeotermal enerji ve fosfat kayalarının kullanımı olarak sıralanabilir. Doğal radyoaktivitenin artması  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının da artması ve aynı zamanda bu radyoizotoplar nedeniyle insanların maruz kaldığı radyasyon doz değerlerinin de artması anlamına gelmektedir. Bu tez çalışması kapsamında insanların sıklıkla tükettiği sigara tütününde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite değerleri ölçülmüştür ve buna bağlı olarak sigara içen bir insanın maruz kaldığı etkin doz değeri hesaplanmıştır.

$^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite değerlerini belirlemek için ölçüm sisteminde saymadan önce tütün numunelerinin bir dizi karmaşık radyokimyasal işlemlere tabi

tutularak sayıma hazır hale getirilmesi gerekir. Bu işlemler temelde numune çözme ve radyoizotopları ayırma işlemleridir.

Bu çalışmada iki farklı çözme tekniği kullanılarak tütün numunelerinin çözünmesi sağlanmıştır. İlk olarak asit karışımları ile numunenin çözünmesi prosedürü, daha sonra da asit ile katı-sıvı ekstraksiyonu (leaching) ile numunenin çözünmesi prosedürü kullanılmıştır. Numune çözme işlemleri tamamlandıktan sonra Stronsiyum reçine (Sr) kullanılarak radyokimyasal ayırma işlemleri yapılmıştır. Radyokimyasal işlemler sonucunda elde edilen  $^{210}\text{Po}$  radyoizotopunun  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, 4 saat süreyle gümüş disk üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Gümüş disk daha sonra saf su ile yıkanmış ve alfa spektrometrede sayılmıştır. Radyokimyasal ayırma işlemleri sonucunda Sr-reçinede adsorplanan  $^{210}\text{Pb}$  radyoizotopu çeşitli kimyasal işlemler vasıtasıyla kolondan sıyrılıp alınmış ve sonrasında sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ) çözeltisi ilave edilmesi ve manyetik karıştırıcıda ısıtılması ile kurşun(II) sülfat ( $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$ ) çökeleği elde edilmiştir. ( $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$ ) çökeleği bir sıra daha kimyasal işlemlere tabi tutulduktan sonra tamamen kurutularak kalıntı ( $\text{PbSO}_4$  çökeleği) miktarı tartılmıştır. Kalıntı miktarı yardımıyla  $^{210}\text{Pb}$  için kimyasal verim belirlenmiştir. Hazırlanmış olan örnek,  $^{210}\text{Pb}$ /Bizmut-210 ( $^{210}\text{Bi}$ ) radyoaktif dengesi kurulması için bir ay desikatörde bekletilmiştir ve orantılı sayaçta sayılmıştır.

Türkiye'nin tütün üretimi yapılan 11 iline ait tütün numunelerinde  $^{210}\text{Po}$  aktivite derişimi  $10,54 \pm 1,01\text{ Bq (Becquerel) kg}^{-1}$  ile  $31,05 \pm 1,71\text{ Bq kg}^{-1}$  arasında bulunurken  $^{210}\text{Pb}$  aktivite derişimi  $12,60 \pm 1,01\text{ Bq kg}^{-1}$  ile  $31,30 \pm 1,71\text{ Bq kg}^{-1}$  arasında bulunmuştur.

Günde bir paket (20 adet) sigara içen bir kişinin  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarından kaynaklı maruz kaldığı radyasyon dozu hesaplanmıştır.  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının akciğerde tutunma oranları göz önüne alındığında günde 20 adet sigara içen bir kişi ortalama  $68,19\text{ }\mu\text{Sv (Sievert) yıl}^{-1}$   $^{210}\text{Po}$  kaynaklı,  $24,45\text{ }\mu\text{Sv yıl}^{-1}$   $^{210}\text{Pb}$  kaynaklı radyasyon dozuna maruz kalacağı hesaplanmıştır.

$^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivitesini belirlemede kullanılmak üzere Sr-reçineye alternatif iki adet adsorbent sentezlenmiştir.

Adsorbent sentezi için ekonomik ve kolay bulunan ticari bir ürün olan Sodyum aljinat (NaAlg) kullanılmıştır. Gama radyasyonu ile farklı özellikte ve yapıda NaAlg/ Akrlamit (AAm) ile yarı iç içe geçmiş ağ yapı (NaAlg/AAm)IPN ve NaAlg/kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) ile CaAlg yapıları hazırlanmıştır. Hazırlanan yapıların  $^{210}\text{Pb}$  analizinde adsorbent olarak kullanılabilirliği üzerine çalışılmıştır. Radyoaktif kurşunun kütlesi ihmal edilebilir seviyede olduğu için numuneye eklenen  $\text{Pb}^{2+}$  taşıyıcı üzerine tutunarak analiz süresince ilerlemektedir. Bu sebeble yapılan çalışmalarda radyoaktif olmayan  $\text{Pb}^{2+}$ 'dan faydalanılarak optimum adsorpsiyon/desorpsiyon koşulları araştırılmıştır. CaAlg polimeri kullanılarak kurşun iyonları için optimum adsorpsiyon koşulları  $60 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç derişimi, 100 mg adsorbent miktarı, 6 pH değeri,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 120 dakika karıştırma süresi olarak belirlenmiştir. (NaAlg/AAm)IPN kullanılarak kurşun iyonları için optimum adsorpsiyon koşulları ise  $75 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç derişimi, 300 mg adsorbent miktarı, 7 pH değeri,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 240 dakika karıştırma süresi olarak belirlenmiştir.

1,0 M  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$  çözültisi ile 25 mL çözülti hacminde,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve 2 saat süre sonunda CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinden kurşunun % desorpsiyonu sırasıyla %96 ve %85 olarak bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmalarında 100 mg CaAlg polimerinde adsorplanmış  $\text{Pb}^{2+}$  miktarı  $72 \text{ mg L}^{-1}$  olarak alınırken, 300 mg (NaAlg/AAm)IPN polimerinde adsorplanmış  $\text{Pb}^{2+}$  miktarı  $58,6 \text{ mg L}^{-1}$  olarak alınmıştır. CaAlg ve (NaAlg/AAm) IPN'in spektroskopik ve ısıl karakterizasyonları FTIR ve TGA yöntemleri ile yapılmıştır.

CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinin kurşun iyonlarını adsorplama prosesine ait termodinamik parametreler ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ ) hesaplanmış ve mevcut sistem için sırasıyla  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (CaAlg için) ve  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  ((NaAlg/AAm)IPN için) Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanabilirliği incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , tütünde radyoaktivite, Sodyum aljinat, polimer sentezi, adsorpsiyon.

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF RADIOACTIVITY LEVELS OF $^{210}\text{Pb}$ AND $^{210}\text{Po}$ IN THE PRODUCED TOBACCO PRODUCTS IN TURKEY AND THE RADIATION DOSE BY EXPOSURE – DEVELOPMENT OF ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF $^{210}\text{Pb}$**

**Mihriban ŞAHİN**

**Doctor of Philosophy, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY**

**22 August 2019, 175 pages**

Lead-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) and polonium-210 ( $^{210}\text{Po}$ ) are the natural radioisotopes of the uranium-238 ( $^{238}\text{U}$ ) decay chain. They are released into air by the emanation of radon-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ), a radioactive noble gas in  $^{238}\text{U}$  decay chain, from soil through fissures. Since  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  have very long half lives, they maintain in water, soil, plant and other environmental samples. The major sources of enhanced natural radioactivity are mining activities, combustion of coal and fossil fuels and other energy production such as geothermal energy, and the use of phosphate rock. The enhancement of the natural radioactivity means the enhancement of the  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  amounts in the environment which increases the radiation dose the people are exposed to. In this study, the activity values of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in the tobacco samples have been measured. The radiation dose to which a smoking person is exposed to originating from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  activities have been calculated in a defined scenario. The tobacco samples were subjected to a series of complicated radiochemical processes to become ready to measure the  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  activities in the

measurement systems. These processes are mainly solving the sample and the radiochemical separation of the radioisotopes.

In this study, two different methods have been applied to dissolve the tobacco samples. The first method was dissolving of the samples by acid mixture, and the second was dissolving of the samples by leaching. After the dissolving procedures of samples were completed the radiochemical separation of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  radioisotopes were performed by using Sr-resin. The adsorption of  $^{210}\text{Po}$  obtained at the end of radiochemical separation onto the silver disc was performed during 4 hours at  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The silver disc then was washed with distilled water and put in the alpha spectrometer to measure the  $^{210}\text{Po}$  activity. The adsorbed  $^{210}\text{Pb}$  on the Sr-resin at the end of the radiochemical separation was poured off from the column by various chemical processes. By adding sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{aq})}$ ) solution and then heating on a magnetic mixer lead (II) sulphate ( $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$ ) residue was gained. After a series of chemical processes applied, the ( $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$ ) residue was completely dried and the amount of the residue was weighted to determine the chemical efficiency for  $^{210}\text{Pb}$ . The prepared sample was waited for during about one month in a desiccator for the  $^{210}\text{Pb}/(\text{Bismuth-210})\text{ }^{210}\text{Bi}$  radioactive equilibrium and then measured by proportional counter to determine the  $^{210}\text{Pb}$  activity.

In the tobacco samples collected from the 11 different regions of Turkey, the  $^{210}\text{Po}$  activity concentrations were determined between  $10.54 \pm 1.01$  Becquerel ( $\text{Bq}$ )  $\text{kg}^{-1}$  and  $31.05 \pm 1.71$   $\text{Bq kg}^{-1}$ , and the  $^{210}\text{Pb}$  activity concentrations were determined between  $12.60 \pm 1.01$   $\text{Bq kg}^{-1}$  and  $31.30 \pm 1.71$   $\text{Bq kg}^{-1}$ .

The radiation dose to which a cigarette smoker in one package (20 cigarettes) per day was exposed to radioisotopes  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  was calculated. By considering the stored percentage of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in lung, it is estimated that a person smoking 20 cigarettes in a day will expose to  $68.19\text{ }\mu(\text{Sievert})\text{Sv year}^{-1}$  and  $24.45\text{ }\mu\text{Sv year}^{-1}$  average dose caused by  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$ , respectively.

Two adsorbents have been synthesized as an alternative to Sr-resin to be used to determine  $^{210}\text{Pb}$  activity. Sodium alginate, which is a cheap and easily available was used to prepare two different adsorbents. Sodium alginate ( $\text{NaAlg}$ )/Acrylamide ( $\text{AAm}$ ) and  $\text{NaAlg}$  / Calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) materials have



been prepared by using gamma -radiation. The usability of the prepared adsorbents to adsorb and analyze  $^{210}\text{Pb}$  was investigated. The optimum adsorption conditions of the lead ions by CaAlg were determined as 60 mg L<sup>-1</sup> initial concentration, 100 mg adsorbent amount, 6 pH value at 60 °C for 120 minutes agitation time. The optimum adsorption conditions of the lead ions by (NaAlg/AAm)IPN were determined as 75 mg L<sup>-1</sup> initial concentration, 300 mg adsorbent amount, 7 pH value at 40 °C and 240 minutes agitation time.

The desorption efficiencies of lead from CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN by using 1.0 M (HNO<sub>3</sub> (aq)) for 25 mL solution volume and at 30 °C at the end of 2 hours were determined as 96% and 85%, respectively. In the desorption studies, the adsorbed lead amounts were 72 mg mL<sup>-1</sup> in 100 mg CaAlg and 58,6 mg mL<sup>-1</sup> in 300 mg (NaAlg/AAm)IPN. The spectroscopic and thermal characterizations of CaAlg and (NaAlg/AAm)IPN were also performed by using FTIR and TGA techniques.

The thermodynamical parameters of ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ ) the processes of Pb<sup>2+</sup> ion adsorption by CaAlg and (NaAlg/AAm)IPN polymers have been calculated. The applications to the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms at 25 °C (for CaAlg) and at 30 °C (for (NaAlg/AAm)IPN) have been analyzed.

**Keywords:**  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , radioactivity in tobacco, sodium alginate, synthesis of hydrogel, adsorption.

## TEŞEKKÜR

Danışmanım; Sayın Prof. Dr. Dilek Şolpan ÖZBAY'a tez çalışmam süresince değerli yardımları, tavsiyeleri, önemli yorumları ve gösterdiği anlayış için en derin şükranlarımı sunar, teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasındaki değerli yardımları için Doç.Dr. Murat TORUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarından dolayı K. Furkan NAZIR, Yusuf ÖZDEMİR ve tüm arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını "Ölçüm ve Analiz Hizmetlerinin Verilmesi ve Ölçüm Yeteneklerinin Geliştirilmesi" faaliyeti kapsamında destekleyen Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), Radyasyon ve Hızlandırıcı Teknolojileri Daire Başkanlığına (RHTD) desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak yaşamımın her aşamasında ve eğitim hayatım süresince her zaman beni destekleyen ve cesaretlendiren sevgili aileme, varlığı ile bana güç veren oğlum Emir Mete ŞAHİN'e ve tez çalışmam süresince gösterdiği sabır, anlayış ve özveri için eşim Namık Kemal ŞAHİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
ÇİZELGELER.....	xv
ŞEKİLLER.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	4
2.1. Nükleer Bozunmanın Kısa Özeti .....	4
2.1.1. Alfa Bozunumu .....	6
2.1.2. Beta Bozunumu .....	8
2.1.2.1. $\beta^-$ Bozunumu .....	8
2.1.2.2. $\beta^+$ Bozunumu.....	9
2.1.3. Gama Işınması .....	10
2.2. Radyoaktivite.....	13
2.2.1. Radyoaktif Denge ve Dengesizlik .....	14
2.3. Doğal Radyoaktivite .....	16
2.3.1. Uranyum Bozunma Zinciri .....	17
2.3.2. Kurşun .....	18
2.3.3. Polonyum.....	21
2.3.4. Taşıyıcı İçermeyen Radyoizotoplar.....	23
2.3.5. Kurşun ve Polonyum Elementlerinin İnsan Sağlığına Etkileri	24

2.3.6. Kurşun ve Polonyum Elementlerinin Tütüne Geçiş Mekanizmaları .....	27
2.4. Radyasyon Ölçüm Sistemleri .....	28
2.4.1. Alfa Spektrometri Sistemi .....	28
2.4.2. Beta Spektrometri Sistemi .....	31
2.5. Numune Çözme ve Analitik Ayırma Yöntemleri.....	32
2.5.1. Katı Matrisli Numuneler İçin Çözme Yöntemleri.....	33
2.5.1.1. Asitte Çözme Yöntemi.....	33
2.5.1.2. Eritiş İşlemi ile Çözme Yöntemi.....	34
2.5.1.3. Mikrodalga ile Çözme Yöntemi.....	35
2.5.2. Radyokimyasal Ayırma ve Saflaştırma Yöntemleri .....	35
2.5.2.1. İyon Değişimi Yöntemi .....	35
2.5.2.2. Çözücü Ekstraksiyon Yöntemi.....	36
2.5.2.3. Ekstraksiyon Kromatografisi Yöntemi.....	37
2.6. Hidrojeller .....	38
2.7. Hidrojellerin Sınıflandırılması .....	39
2.8. Hidrojellerin Sentezlenmesi.....	39
2.8.1. Radyasyon ile Hidrojel Sentezlenmesi.....	39
2.9. Hidrojellerde Suyun Korunumu .....	40
2.10. IPN veya İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Hidrojeller .....	41
2.11. Hidrojellerin Kullanım Alanları .....	42
2.12. Hidrojellerde Karakterizasyon .....	42
2.13. Adsorpsiyon .....	43
2.13.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	44
2.13.1.1. Değişim Etkisi .....	44
2.13.1.2. pH Etkisi.....	44
2.13.1.3. Tuz Etkisi.....	45

2.13.1.4. Sıcaklık Etkisi .....	45
2.13.1.5. Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi .....	46
2.13.2. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları .....	46
2.13.3. Adsorpsiyon İzotermi .....	48
2.13.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	48
2.13.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....	49
2.13.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi ...	50
2.13.4. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	51
3. RADYASYON ÖLÇÜM SİSTEMLERİ .....	55
3.1. Alfa Spektrometri Sistemi .....	55
3.1.1. Alfa Spektrometre .....	55
3.1.2. Kalibrasyonlar .....	58
3.1.2.1. Enerji Kalibrasyonu .....	58
3.1.2.2. Verim Kalibrasyonu .....	59
3.1.3. Doğal Fon Radyasyonu .....	61
3.2. Beta Spektrometri Sistemi.....	61
3.2.1. Orantılı Sayaçlar .....	61
3.2.2. Kalibrasyonlar .....	63
3.2.2.1. Voltaj Kalibrasyonu .....	63
3.2.2.2. Verim Kalibrasyonu .....	64
3.2.3. Doğal Fon Radyasyonu .....	64
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	65
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	65
4.2. Kullanılan Cihazlar .....	65
4.3. Örnekleme ve Örnek Hazırlama.....	66
4.3.1. Numunelerin Çözünmesi .....	67

4.3.1.1.	Asit Karışımları ile Numunelerin Çözünmesi .....	67
4.3.1.2.	Asit ile Katı-Sıvı Ekstraksiyon İşlemi ile Numunelerin Çözünmesi .....	68
4.4.	Radyokimyasal Ayırma .....	69
4.4.1.	Stronsiyum (Sr) Reçine Kullanarak Radyokimyasal Ayırma ..	69
4.5.	Alfa Spektrometri ile $^{210}\text{Po}$ Aktivitesinin Ölçümü.....	70
4.5.1.	Şartların Optimizasyonu ve Kaynak Hazırlanması.....	70
4.5.1.1.	Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılacak Diskin Belirlenmesi.....	70
4.5.1.2.	Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Asit Hacminin Belirlenmesi.....	71
4.5.1.3.	Adsorpsiyon İşlemleri için Ortam Sıcaklığının Belirlenmesi.....	71
4.5.1.4.	Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi .....	71
4.5.1.5.	$^{210}\text{Po}$ Kaynağının Hazırlanması.....	72
4.5.2.	Alfa Spektrumunun Değerlendirilmesi ve Aktivite Hesabı .....	73
4.5.2.1.	Aktivite Belirsizliğinin Hesaplanması .....	76
4.6.	Orantılı Sayaç ile $^{210}\text{Pb}$ Aktivitesinin Ölçümü .....	77
4.6.1.	$^{210}\text{Pb}$ Ölçümü İçin Kaynak Hazırlanması .....	77
4.6.2.	Aktivite Hesabı.....	78
4.6.2.1.	Aktivite Belirsizliğinin Hesaplanması .....	79
4.7.	İş Akış Şeması .....	81
4.8.	Ölçülebilir Minimum Aktivite Değerinin Hesaplanması .....	82
4.9.	Metot Validasyonu.....	82
4.9.1.	Sonuçların Değerlendirilmesi.....	83
4.10.	Doz Değerlendirmesi.....	85
4.10.1.	Uygulanan Senaryo ve Hesaplamalar .....	85

4.11.	$^{210}\text{Pb}$ için Uygun Adsorbent Sentezlenmesi .....	87
4.12.	Polimerlerin Sentezi .....	89
4.12.1.	Sodyum Aljinat (NaAlg) / Akrilamid (AAm) IPN Sentezi .....	89
4.12.2.	Sodyum Aljinat (NaAlg) / Kalsiyum Klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) Polimerinin Sentezi.....	90
4.13.	(NaAlg)/(AAm)IPN ve (CaAlg) Polimerlerinin Karakterizasyonu....	93
4.13.1.	(NaAlg/AAm)IPN'nin ve CaAlg'ın Şişme Özelliklerinin İncelenmesi .....	93
4.13.2.	Spektroskopik Karakterizasyon.....	94
4.13.3.	Isıl Karakterizasyon .....	95
4.13.4.	(NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg'nin Adsorpsiyonu .....	95
4.13.4.1.	Kurşun Adsorplamış (NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg Polimerlerinden Kurşunun Desorpsiyonu.....	96
4.13.6.	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kurşun Tayini ..	97
4.14.	(NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg Polimerlerinin $^{210}\text{Pb}$ Aktivitesinin Belirlenmesinde Adsorbent Olarak Kullanımı .....	98
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	100
5.1.	Ölçüm Sistemlerinin Kalibrasyonları.....	100
5.1.1.	Beta Ölçüm Sisteminin Kalibrasyonları .....	100
5.1.1.1.	Voltaj Kalibrasyonu .....	100
5.1.1.2.	Verim Kalibrasyonu .....	101
5.1.2.	Alfa Ölçüm Sisteminin Kalibrasyonları .....	105
5.2.	Validasyon Çalışmalarının Sonuçları .....	105
5.3.	Tütün Numunelerinde Aktivite Ölçüm Sonuçları.....	107
5.4.	Doz Hesaplama Sonuçları .....	111
5.5.	Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu.....	113
5.5.1.	Aljinat Esaslı Polimerlerinin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri ..	113

5.5.1.1.	(NaAlg /AAm)IPN Polimerlerinin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri.....	113
5.5.1.2.	(NaAlg/AAm)IPN Polimerinin Jelleşme Oranının Tespit Edilmesi.....	116
5.5.2.	CaAlg Polimerlerinin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri .....	118
5.5.3.	Yapısal Karakterizasyon .....	120
5.5.4.	Isıl Karakterizasyon .....	123
5.5.5.	CaAlg Polimeri İle Optimum Kurşun Adsorpsiyon Koşullarının İncelenmesi .....	127
5.5.5.1.	pH'ın Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi .....	127
5.5.5.2.	Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi Verimi.....	129
5.5.5.3.	Çalkalama Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	130
5.5.5.4.	Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Adsorbent Miktarının Etkisi ....	132
5.5.5.5.	Pb <sup>2+</sup> 'nun Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	134
5.5.6.	(NaAlg/AAm)IPN Polimerine Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyon Koşullarının İncelenmesi .....	136
5.5.6.1.	Pb <sup>2+</sup> 'nin (NaAlg/AAm)IPN Polimerine Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi .....	136
5.5.6.2.	(NaAlg/AAm)IPN Polimerine Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Pb <sup>2+</sup> Derişiminin Etkisi.....	137
5.5.6.3.	(NaAlg/AAm)IPN Polimerine Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Çalkalama Süresinin Etkisi.....	139
5.5.6.4.	(NaAlg/AAm)IPN Polimerine Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonunda Adsorbent Miktarının Etkisi.....	141
5.5.6.5.	(NaAlg/AAm)IPN Polimerine Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi.....	143
5.6.	CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerlerine Pb <sup>2+</sup> 'nin Adsorpsiyon İzotermi .....	144



5.6.1.	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi ile CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerleri ile Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonunun İncelenmesi .....	145
5.6.2.	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi ile CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerleri ile Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonunun İncelenmesi .....	147
5.6.3.	Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi ile CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerleri ile Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonunun İncelenmesi .....	149
5.7.	(NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg Polimerlerinin Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi.....	151
5.7.1.	CaAlg Polimerlerinin Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyon Termodinamiği.....	151
5.7.2.	(NaAlg/AAm)IPN Polimerlerinin Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyon Termodinamiği .....	152
5.7.3.	Optimum Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonu İçin Optimum Koşullar .....	153
5.7.4.	Pb <sup>2+</sup> 'nin CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerlerinden Desorpsiyon Çalışmaları.....	155
5.7.5.	CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerlerinin <sup>210</sup> Pb Aktivitesinin Belirlenmesinde Adsorbent Olarak Kullanımı .....	156
6.	SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	158
7.	KAYNAKLAR.....	162
	EKLER.....	173
	EK1- Polimerlerin Fiziksel Karakterizasyonunda Kullanılan Eşitlikler ....	173
	ÖZGEÇMİŞ.....	175

## ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Kurşun elementinin doğal radyoaktif izotoplarına ait bozunum parametreleri [NuDat, 2019].....	20
Çizelge 2.2. Kurşun ve polonyum elementlerine ait bazı fiziksel özellikler [Johansson, 2008]. ....	20
Çizelge 2.3. Polonyum elementinin radyoaktif izotoplarına ait bozunum parametreleri [NuDat, 2019].....	21
Çizelge 4.1. Kopolimerlerin sentezinde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları .....	65
Çizelge 4.2. 150 mL, 0,5 M HCl <sub>(aq)</sub> ortamında 120 dakika süre ile 70-75 °C'de gerçekleştirilen 0,85 Bq aktiviteye sahip <sup>210</sup> Po'nun adsorpsiyon işlemi sonucu farklı metal diskler üzerinde kimyasal verim değerleri.....	70
Çizelge 4.3. Radyoizotoplara göre belirlenmiş KKL ile MKF verileri.....	84
Çizelge 4.4. Farklı CaCl <sub>2</sub> derişimlerinde CaAlg polimerlerinin hazırlanması (% 3 (m/v)'lük NaAgl 10 mL, 60 °C, 15 dakika polimerleştirici reaktifte bekletme, 50 mL CaCl <sub>2</sub> çapraz bağlayıcı) .....	90
Çizelge 5.1. IAEA, NPL ve TAEK yeterlilik testlerine ait çay ve su numunelerinde <sup>210</sup> Pb ve <sup>210</sup> Po aktivite değerleri.....	106
Çizelge 5.2. IAEA, NPL ve TAEK yeterlilik testlerine ait çay ve su numunelerinde <sup>210</sup> Pb ve <sup>210</sup> Po aktivite değerlerinde doğruluk ve kesinlik değerlendirmesi.....	106
Çizelge 5.3. Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan tütün numunelerinde	108
Çizelge 5.4. Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan tütün numunelerinden sigara başına bulunan <sup>210</sup> Po ve <sup>210</sup> Pb aktivite değerleri.....	109
Çizelge 5.5. Çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalarda tütün ve sigara örneklerinde bulunan <sup>210</sup> Po ve <sup>210</sup> Pb aktivite konsantrasyonları. ....	110
Çizelge 5.6. <sup>210</sup> Pb ve <sup>210</sup> Po radyoizotoplarının akciğerde tutunma oranları, doz dönüşüm faktörleri ve uygulanan senaryodaki sigara içme durumu.....	111

Çizelge 5.7. $^{210}\text{Pb}$ ve $^{210}\text{Po}$ radyoizotoplarının akciğerlerde tutulan ve sigara başına içerdiği aktivite değerleri.....	112
Çizelge 5.8. $^{210}\text{Pb}$ ve $^{210}\text{Po}$ radyoizotopları dolayısıyla maruz kalınan akciğer doz değerleri.....	112
Çizelge 5.9. Hazırlanan (NaAlg/AAM)IPN polimerlerinin fiziksel özellikleri.....	117
Çizelge 5.10. Hazırlanan (NaAlg/AAM)IPN polimerlerinin şişme özellikleri.....	117
Çizelge 5.11. $\gamma$ -radyasyonuyla sentezlenen CaAlg polimerinin fiziksel özellikleri.....	119
Çizelge 5.12. Hazırlanmış olan polimer küreciklerin şişme özellikleri.....	120
Çizelge 5.13. $\text{Pb}^{2+}$ CaAlg polimerine adsorpsiyonunda pH etkisi ( $[\text{Pb}^{2+}]$ : 65 $\text{mg L}^{-1}$ , V: 25 mL, m: 60 mg, t: 30 °C, karıştırma süresi: 2 saat.....	128
Çizelge 5.14. Kurşunun CaAlg polimerine ile adsorpsiyonunda $\text{Pb}^{2+}$ başlangıç derişiminin etkisi (pH: 6,0, m: 60 mg, V: 25 mL, t: 30 °C, karıştırma süresi: 2 saat).....	129
Çizelge 5.15. $\text{Pb}^{2+}$ 'nin CaAlg polimerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi (pH: 6,0, $[\text{Pb}^{2+}]$ : 59,61 $\text{mg L}^{-1}$ , V: 25 mL, m: 60 mg, t: 30 °C).....	131
Çizelge 5.16. $\text{Pb}^{2+}$ 'nin CaAlg polimerine adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH: 6,0, $[\text{Pb}^{2+}]$ : 59,61 $\text{mg L}^{-1}$ , karıştırma süresi: 2 saat, t: 30 °C).....	133
Çizelge 5.17. $\text{Pb}^{2+}$ 'nin CaAlg polimerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH:6,0, $[\text{Pb}^{2+}]$ : 59,49 $\text{mg L}^{-1}$ , V:25 mL, m: 50 mg, karıştırma süresi: 2 saat).....	134
Çizelge 5.18. $\text{Pb}^{2+}$ 'nin (NaAlg/AAM)IPN polimerine adsorpsiyonunda pH'in etkisi ( $[\text{Pb}^{2+}]$ : 65 $\text{mg.L}^{-1}$ , V: 25 mL, m: 75 mg, t: 30 °C, karıştırma süresi: 2 saat, karıştırma hızı: 300 rpm).....	136
Çizelge 5.19. $\text{Pb}^{2+}$ 'nin (NaAlg/AAM)IPN polimerine adsorpsiyonunda $\text{Pb}^{2+}$ derişiminin etkisi (pH: 7,0, m: 100 mg, V: 25 mL, t: 30 °C, karıştırma süresi: 4 saat, karıştırma hızı: 300 rpm).....	138

Çizelge 5.20. Pb <sup>2+</sup> 'nun (NaAlg/AAm)IPN polimeri ile adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi (pH: 7,0, [Pb <sup>2+</sup> ]: 65 mg L <sup>-1</sup> , V: 25 mL, m: 100 mg, t: 30 °C, karıştırma süresi: 4 saat, karıştırma hızı: 300 rpm). .....	140
Çizelge 5.21. Pb <sup>2+</sup> 'nun (NaAlg/AAm)IPN polimerine adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH: 7,0, [Pb <sup>2+</sup> ]: 62,7 mg L <sup>-1</sup> , karıştırma süresi: 4 saat, t: 30 °C, karıştırma hızı: 300 rpm). 142	142
Çizelge 5.22. Pb <sup>2+</sup> 'nun (NaAlg/AAm)IPN polimerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH:7,0, [Pb <sup>2+</sup> ]: 62,7 mg L <sup>-1</sup> , V:25 mL, m: 100 mg, karıştırma süresi: 4 saat, karıştırma hızı: 300 rpm).....	143
Çizelge 5.23. CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine Pb <sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanarak bulunan sonuçlar. ....	145
Çizelge 5.24. CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine Pb <sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanarak bulunan sonuçlar. ....	147
Çizelge 5.25. CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine Pb <sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen verilerin D-R adsorpsiyon izotermine uygulanarak bulunan sonuçlar. ....	149
Çizelge 5.26. CaAlg polimeri üzerine Pb <sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler .....	151
Çizelge 5.27. (NaAlg/AAm)IPN polimeri üzerine Pb <sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için .....	153
Çizelge 5.28. Pb <sup>2+</sup> 'nun CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine adsorpsiyonuna etki eden parametrelerin optimum koşulları. 154	154
Çizelge 5.29. 1,0 M HNO <sub>3</sub> çözeltisi ile CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinden Pb <sup>2+</sup> 'nun desorpsiyonu (polimer miktarı: 100 mg (CaAlg)-300 mg ((NaAlg/AAm)IPN), adsorplanmış Pb <sup>2+</sup> derişimi: ((58,6 mg L <sup>-1</sup> (NaAlg/AAm)IPN) - 72 mg L <sup>-1</sup> CaAlg) , çözelti hacmi: 25 mL, sıcaklık: 30 °C, süre: 2 saat).....	155
Çizelge 5.30. Sr-reçine, CaAlg ve (NaAlg / AAm) IPN polimerlerinin <sup>210</sup> Pb aktivitesinin belirlenmesinde adsorbent olarak kullanımı sonucu elde edilen <sup>210</sup> Pb radyoaktivite sonuçları.....	157

## ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Atomun yapısının basit şematik gösterimi. ....	4
Şekil 2.2. Nötron ve proton sayısına göre kararlı ve kararsız (radyoaktif) nüklitler [Ebbing ve Gammon, 2005]. ....	5
Şekil 2.3. Fotoelektrik olayın şematik gösterimi. ....	11
Şekil 2.4. Compton saçılmasının şematik gösterimi. ....	12
Şekil 2.5. <sup>238</sup> U doğal bozunma zinciri [Keightly, 2008]. ....	18
Şekil 2.6. Tarlada tütün bitkisi [Anonim, 2019]. ....	26
Şekil 2.7. Kurutulmuş tütün yaprakları (Anonim,2019) ....	26
Şekil 2.8. Alfa spektrometri sisteminde yer alan ana bileşenler. ....	30
Şekil 2.9. Orantılı sayacın şematik gösterimi. ....	32
Şekil 2.10. 23-25 °C'de bazı iyonların Sr-reçinede farklı HNO <sub>3</sub> derişimlerine .....	37
Şekil 2.11. Çapraz bağlı hidrojinin yapısı. ....	41
Şekil 3.1. Sıvı sintilasyon sayım sistemi kullanılarak elde edilmiş <sup>208</sup> Po, <sup>209</sup> Po ve <sup>210</sup> Po spektrumu. ....	55
Şekil 3.2. Ölçümlerde kullanılan alfa spektrometrik sistem ve bileşenleri. ....	56
Şekil 3.3. Alfa sayım hücreleri ve PIPS dedektörlerin görüntüsü. ....	57
Şekil 3.4. PIC WPC 9550 model otomatik ve PIC MPC 9604 model çoklu detektörlü olmak üzere iki ayrı düşük zemin sayımlı alfa/beta sayım sistemi. ....	62
Şekil 4.1. Tütün numunelerinin asitle çözülmesi işlemi. ....	68
Şekil 4.2. Stronsiyum reçine ile hazırlanmış kolonlar. ....	69
Şekil 4.3. Kolondan alınan <sup>210</sup> Po çözeltisinin buharlaştırılmış hali. ....	72
Şekil 4.4. Disk tutucular ve <sup>210</sup> Po'nun gümüş disk yüzeyine adsorpsiyonu. ....	73
Şekil 4.5. Gümüş diske adsorplanmış <sup>210</sup> Po'dan bir görüntü. ....	73
Şekil 4.6. Tütün numunesine ait örnekte <sup>209</sup> Po ve <sup>210</sup> Po piklerini gösteren alfa spektrumu. ....	74
Şekil 4.7. Orantılı sayaçlarda <sup>210</sup> Pb ölçümü yapılmak üzere hazırlanmış numunenin sayım öncesi görüntüsü. ....	78
Şekil 4.8. <sup>210</sup> Po ve <sup>210</sup> Pb ölçümleri için numune hazırlanmasına ait iş akış. ....	81

Şekil 4.9. Sr-resin molekül yapısı (4,4'(5')-di-t-bütilsiklo hekzan 18-taç-6). .	87
Şekil 4.10. Akrilamid ve Sodyum Aljinatın molekül yapıları [Şolpan ve Torun, 2005].	88
Şekil 4.11. (NaAlg/AAm)IPN'lerin görüntüsü.	89
Şekil 4.12. CaAlg polimerinin hazırlanma akış şeması.	92
Şekil 4.13. Kurşun tayini için AAS yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.	98
Şekil 5.1. $^{210}\text{Pb}$ ölçümlerinde kullanılan orantılı sayacın voltaj kalibrasyonu.	101
Şekil 5.2. 1-A dedektörüne ait verim kalibrasyonu eğrisi.	102
Şekil 5.3. 1-B dedektörüne ait verim kalibrasyonu eğrisi.	103
Şekil 5.4. 1-C dedektörüne ait verim kalibrasyonu eğrisi.	103
Şekil 5.5. 1-D dedektörüne ait verim kalibrasyonu eğrisi.	104
Şekil 5.6. Farklı $\text{PbSO}_4$ miktarları için zamanla artan $^{210}\text{Pb}$ verim değerleri (1-A dedektörü için).	105
Şekil 5.7. Tütün numunelerinin alındığı bölgeleri gösteren Türkiye haritası.	107
Şekil 5.8. Çeşitli bölgelerden alınan tütün numunelerinde bulunan $^{210}\text{Pb}$ ve $^{210}\text{Po}$ aktivite derişimi değerleri.	109
Şekil 5.9. Çeşitli bölgelerden alınan tütün numunelerinde bulunan $^{210}\text{Pb}$ ve $^{210}\text{Po}$ radyoizotopları kaynaklı maruz kalınan akciğer doz değerleri.	113
Şekil 5.10. Sodyum aljinatın yapısal bölümleri [LeRoux, 1999].	115
Şekil 5.11. Sodyum aljinat ile Akrilamidin gama radyasyonu ile muhtemel reaksiyon mekanizması [Solpan, Torun ve Güven, 2008].	115
Şekil 5.12. $\text{Ca}^{2+}$ iyonları ile aljinat arasındaki reaksiyon (a) Sodyum Alginat çözeltisi, (b) Divalent katyonların şelatlanması, (c) 10 kGy ışınlama sonrası CaAlg polimerleri.	118
Şekil 5.13. (a) NaAlg, (b) PAAm, (c) (NaAlg/AAm)IPN, (d)(NaAlg/AAm)IPN/ $\text{Pb}^{2+}$ yapılarının FTIR spektrumları.	122
Şekil 5.14. (a) NaAlg, (b) $\text{CaCl}_2$ , (c) CaAlg ve (d) CaAlg/ $\text{Pb}^{2+}$ yapılarının FTIR spektrumları.	123

Şekil 5.15. NaAlg (siyah), PAAm (kırmızı), (NaAlg/AAm)IPN (mavi), (NaAlg/AAm)IPN/Pb <sup>2+</sup> (yeşil) yapılarının TGA-DTG termogramları. ....	125
Şekil 5.16. NaAlg (siyah), CaCl <sub>2</sub> (kırmızı), CaAlg (mavi), CaAlg/Pb <sup>2+</sup> (yeşil) yapılarının TGA-DTG termogramları.....	126
Şekil 5.17. Kurşunun CaAlg hidrojel ile adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.....	128
Şekil 5.18. CaAlg polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunda başlangıç Pb <sup>2+</sup> .....	130
Şekil 5.19. CaAlg polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.....	132
Şekil 5.20. CaAlg polimerlerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi.....	133
Şekil 5.21. CaAlg polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi. ....	135
Şekil 5.22. (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunda pH'ın etkisi. ....	137
Şekil 5.23. (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunda Pb <sup>2+</sup> başlangıç derişiminin etkisi. ....	139
Şekil 5.24. Pb <sup>2+</sup> 'nın (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi. ....	141
Şekil 5.25. (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi.....	142
Şekil 5.26. (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	144
Şekil 5.27. (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi. ....	146
Şekil 5.28. CaAlg polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	146
Şekil 5.29. (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	148
Şekil 5.30. CaAlg polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon .....	148
Şekil 5.31. (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait D-R adsorpsiyon izotermi.....	150

Şekil 5.32. CaAlg polimerine $Pb^{2+}$ adsorpsiyonuna ait D-R adsorpsiyon izotermi. ....	150
Şekil 5.33. CaAlg polimerinin $\ln(K)$ ' ya karşı $1/T$ 'ye karşı grafiği. ....	152
Şekil 5.34. (NaAlg/AAm)IPN polimerinin $\ln(K)$ ' ya karşı $1/T$ grafiği. ....	153



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$z$	: Atom Numarası
$A$	: Atom Kütlesi
$P^+$	: Pozitron
$e^-$	: Elektron
$\beta^-$	: Beta (negatron) bozunumu
$\beta^+$	: Pozitron Bozunumu
$\gamma$	: Gama ışıması
Bq	: Becquerel
Ci	: Curie
G	: Giga
K	: Kilo
$\lambda$	: Bozunma sabiti
$q_e$	: Adsorbent başına adsorplanan madde miktarı
$C_0$	: Başlangıç derişimi
$C_{eq}$	: Denge derişimi
V	: Hacim
m	: Kütle
%Ads	: Adsorpsiyon yüzdesi
$K_d$	: Dağılma katsayısı

$Q$	: Adsorpsiyon kapasitesi
$b$	: Yüzey bağlanma enerjisi ile ilgili sabit
$\varepsilon$	: Polayni sabiti
$K_f$	: Adsorpsiyon kapasitesi
$n$	: Yüzey bağlanma enerjisi sabiti
$\beta$	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit
$R$	: Mutlak gaz sabiti
$T$	: Mutlak sıcaklık
$\Delta G^\circ$	: Gibbs serbest enerji değişimi
$\Delta H^\circ$	: Entalpi değişimi
$\Delta S^\circ$	: Entropi değişimi
$K$	: Adsorpsiyon denge sabiti
$E$	: Adsorpsiyon enerjisi
$h$	: Yükseklik
$r$	: Yarıçap
$t_{ayır}$	: Ayırma zamanı
$t_{ser}$	: İzleyicinin sertifikasındaki referans zaman
$t_{say}$	: Sayım süresi
$G$	: Toplam sayım hızı
$B$	: Doğal fon sayım hızı
$N$	: Net sayım hızı
$R_{kim}$	: Kimyasal verim

$U_{ref}$	: Referansın ölçüm belirsizliği
$U_{lab}$	: Laboratuvarın ölçüm belirsizliği
p-faktör	: Kesinlik
D	: Doz dönüşüm faktörü
F	: Radyoizotopun vücutta tutunma oranı
$\mu Sv$	: Mikrosievert
kGy	: Kilo gray
$\%E_{ff}$	: Yüzde verim değeri
$R^2$	: Korelasyon katsayısı

### **Kısaltmalar**

WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
ÇKA	: Çok Kanallı Analizör
MeV	: Mega elektron volt
PC	: Orantılı Sayıcı
LSC	: Sıvı Sintilasyon Sayıcıları
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
AAS	: Alevli Atomik Absorpsiyonu
IPN	: İç içe geçmiş polimer
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
D-R	: Dubinin – Radushkevich

SSB	: Silikon yüzey barrier
TGA	: Termogravimetri cihazı
IAEA	: Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu
TAEK	: Türkiye atom Enerjisi Kurumu
RHTDB	: Radyasyon ve Hızlandırıcı Teknolojileri Daire Başkanlığı
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
ICRP	: Uluslararası Radyasyondan Korunma Komitesi
MDA	: Minimum dedekte edilebilir aktivite
KKL	: Kabul edilebilir kesinlik limiti
MKF	: Maksimum kabul edilebilir limit
GF	: Göreceli fark
NaAlg	: Sodyum Aljinat
CaAlg	: Kalsiyum Aljinat
AAM	: Akrilamid

# 1. GİRİŞ

Kurşun-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) ve Polonyum-210 ( $^{210}\text{Po}$ ), Uranyum-238 ( $^{238}\text{U}$ ) bozunma serisine ait, sırasıyla 22,3 yıl ve 138,4 gün yarı ömüre sahip doğal radyoizotoplardır. Bir soy gaz olan Radon-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ) radyoizotopunun yer kabuğunda bulunan çatlaklardan sulara, yüzey toprağına ve topraktan da havaya sızmasıyla ve sonrasında bozunmasıyla bu radyoizotopun ürünleri olan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$ ' da sularda, toprakta, havada, bitkilerde ve diğer çevresel örneklerde bulunmuş olur.

Doğal radyoaktiviteyi artıran başlıca kaynaklar madencilik aktiviteleri (uranyum, kömür, vb.), kömür ve fosil yakıtların yanması, jeotermal enerji ve fosfat kayalarının kullanımı olarak sıralanabilir. Doğal radyoaktivitenin artması  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının da artması ve aynı zamanda bu radyoizotoplar nedeniyle insanların maruz kaldığı radyasyon doz değerlerinin de artması anlamına gelmektedir.  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının doz dönüşüm faktörlerinin göreceli olarak yüksek olması ve özellikle  $^{210}\text{Pb}$ 'un iskelet sisteminde uzun süre depolanabilmesi sebebiyle insanların maruz kaldığı radyasyon dozunun önemli bir kısmı (yaklaşık %8)  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  kaynaklıdır [UNSCEAR, 1988]. Bu nedenle çevresel örneklerde ve insanların sıklıkla tükettiği ürünlerde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoaktivite (ya da kısaca *aktivite*) değerlerinin tespit edilmesi ve maruz kalınan dozun hesaplanması oldukça önem arz etmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında insanların sıklıkla tükettiği ve sağlığa olan zararları kesinlik kazanmış olan sigara tütününde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite değerleri ölçülmüş ve buna bağlı olarak sigara içen bir insanın maruz kaldığı etkin doz değeri hesaplanmıştır.

$^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$ 'nun tütüne geçmesinde üç önemli yol vardır. İlk sırada kimyasal gübre kullanımı gelmektedir. Kalsiyum fosforlu gübreler radyum bakımından zengindir ve tütün yetiştiriciliğinde kullanımı ile tütün içine giren radyum miktarı artmakta ve bu sebeple tütündeki  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$ 'nun

miktarını arttırmaktadır. Bitki kökleri ile ayrıca bu radyoizotopları uranyum bakımından zengin topraklardan da alabilmektedir. Yağmur, kar ve toz gibi hava olayları nedeniyle,  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$ 'na bozunan radyoaktif izotopların tütün yapraklarında birikmesi ile bu radyoizotopların tütünün yapısına geçmesinin farklı bir yoludur.

Diğer çevresel örneklerde olduğu gibi tütünde de  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivitelerinin ölçümü genellikle zordur ve kimyasal işlemler gerektirir. Kimyasal işlem gerektirmeyen gama spektrometrik yöntem nispeten daha kolay olmasına rağmen, çevresel örneklerde  $^{210}\text{Pb}$  aktivitesinin çok düşük seviyelerde olması,  $^{210}\text{Pb}$ 'un gama enerjisinin (46,5 keV) ve bu enerjinin yayımlanma olasılığının (%4,05) düşük olması gibi nedenlerle gama spektrometrik yöntem tercih edilmez. Dolayısıyla,  $^{210}\text{Pb}$  aktivitesi genellikle kimyasal ayırma işlemleri ile örnek hazırlanmasından sonra beta dedektörleri kullanılarak beta parçacıklarının sayımı yoluyla bulunur. Beta dedektörü olarak sıvı sintilasyon sayacı ya da orantılı sayaç kullanılabilir.

$^{210}\text{Po}$  ise saf alfa yayımlayıcısı olduğu için bu radyoizotopun aktivitesi sadece alfa spektrometrik yöntem kullanılarak bulunabilir. Alfa dedektörü olarak genellikle pasifleştirilerek yerleştirilmiş düzlemsel silikon (*passivated implanted planar silicon-PIPS*) dedektörler kullanılır. Sayım işleminden önce yapılan kimyasal ayırma ve örnek hazırlama işlemleri bu yöntemde de oldukça uzun ve karmaşıktır. Bu işlemlerin detaylarına ilerleyen bölümlerde yer verilecektir.

Bu tez çalışmasının iki ana kısımdan oluştuğu söylenebilir. Çalışmanın ilk bölümünde, Türkiye'nin değişik bölgelerinde yetiştirilen tütün örneklerinde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının aktivite derişimleri bulunmuştur.  $^{210}\text{Pb}$  ölçümleri için orantılı sayaç sistemi,  $^{210}\text{Po}$  ölçümleri için ise alfa spektrometrik sistem kullanılmıştır. Aktivite derişimlerinin bulunmasının ardından, uygulanan bir senaryo kapsamında sigara içen bir kişinin maruz kaldığı etkin doz hesaplanmıştır.

İkinci bölümünde ise tütün numunesinde radyoaktif kurşun iyonlarını tutan polimer adsorbent geliştirme çalışmaları yapılmıştır.  $^{210}\text{Pb}$  ölçümünden önce,

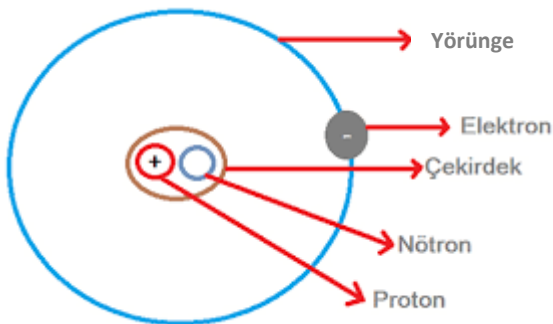
ileriki bölümlerde ayrıntılarıyla anlatılacağı üzere, çeşitli kimyasal ayırma işlemleri ve reçine kullanılarak kurşun elementini ayırmak gerekmektedir. Bu işlemlerde kullanılan reçineler yurtdışından satın alınmakta olup oldukça pahalı malzemelerdir. Hali hazırda kullanılan bu reçinelerin yerine kendi laboratuvarımızda geliştirebileceğimiz ve aynı işi görecek yeni reçinelerin sentezlenmesinin hem ülkemizi maddi bir külfetten kurtaracağı hem de bu konudaki araştırma ve geliştirme faaliyetlerine katkıda bulunacağı düşünülmüştür.

## 2. GENEL BİLGİLER

Tezin bu bölümünde, literatür ile ilgili bilgiler iki ana başlık altında verilmiştir. Öncelikli olarak, iyonlaştırıcı radyasyon ile ilgili temel bilgiler, tanımlamalar,  $^{210}\text{Pb}$  /  $^{210}\text{Po}$  ile ilgili temel bilgiler, radyasyon ölçüm sistemleri ve çalışma prensipleri ile radyoizotopik analizler hakkında temel bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde ise hidrojellerin üzerinde durulmuş ve hidrojellerin sentez yöntemleri, kullanım alanlarına değinilmiştir. Ayrıca hidrojellerin karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilerek, adsorpsiyon kimyası üzerinde durulmuştur.

### 2.1. Nükleer Bozunmanın Kısa Özeti

Atom numarası  $Z$ , atom kütlesi  $A$  ile tanımlanan ve  ${}^Z\text{X}$  ( $X$ , elementin kimyasal sembolüdür) şeklinde ifade edilen atomlara nüklit denir. Atom numarası atom çekirdeğindeki proton sayısına, atom kütlesi ise atom çekirdeğindeki proton ve nötronların toplam sayısına (nükleon sayısına) eşittir. Nötr bir atomda, çekirdekteki proton sayısı,  $Z$ , kadar elektron bulunur. Elektronlar atomun yörüngelerinde bulunur. Protonlar pozitif nükleer yüke sahipken elektronlar aynı şiddette fakat negatif nükleer yüke sahiptirler. Nötronlar ise yüksüzdürler.

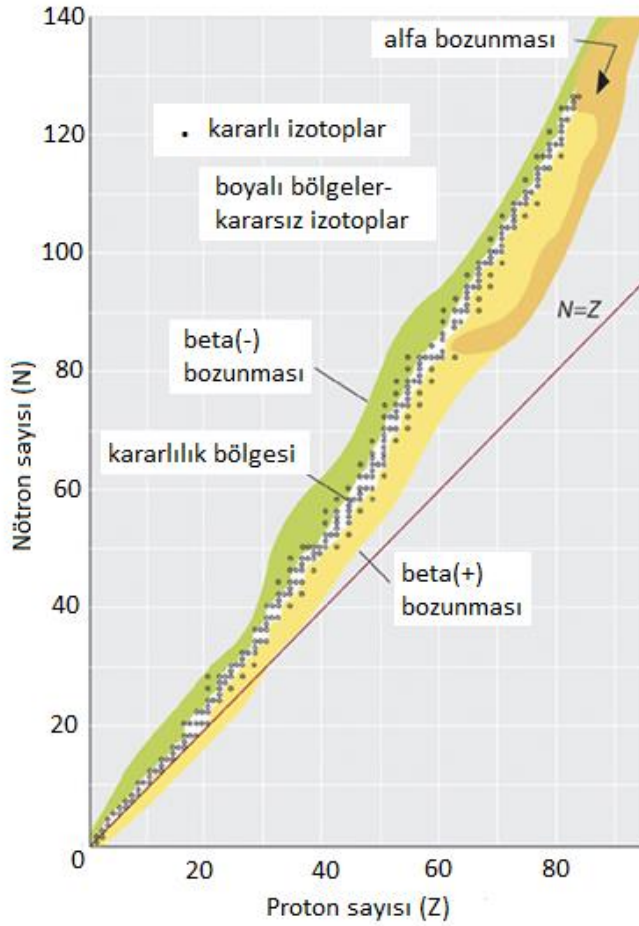


Şekil 2.1. Atomun yapısının basit şematik gösterimi.

Nükleonlar, protonlar arasındaki elektromanyetik (Coulomb) itme kuvveti ve nükleonlar arasındaki nükleer çekme kuvveti altında çekirdekte bir arada



bulunurlar. Düşük atom numarasına sahip atomlarda güçlü nükleer çekme kuvveti (Coulomb) itme kuvvetine karşı üstünlük sağlar ve nükleon ayrılması önlenmiş olur. Atom numarası arttıkça çekirdek hacmi de artar ve dolayısıyla çekirdeğin zıt taraflarında birbirlerine uzak haldeki protonlar daha büyük bir ayrılma eğilimi gösterirler. Bu durumda protonlar arasındaki Coulomb itme kuvveti nükleonlar arasındaki güçlü nükleer çekme kuvvetine üstünlük sağlar. Çekirdeğin güçlü bir şekilde bağlanması için nötronların varlığına ihtiyaç vardır. Bu etkiler kararlı ve kararsız (radyoaktif) nüklitler için nötron sayısına karşı proton sayısının çizildiği Şekil 2.2'de incelenebilir.



Şekil 2.2. Nötron ve proton sayısına göre kararlı ve kararsız (radyoaktif) nüklitler [Ebbing ve Gammon, 2005].

Düşük atom numarasına (proton sayısına) sahip atomlar için kararlılık durumunda proton/nötron oranı yaklaşık olarak 1'e eşittir. Daha büyük atom numaraları için kararlı nüklitler 1'den daha düşük proton/nötron orana sahiptirler. Atom numarasının yaklaşık 83'den büyük olduğu ve proton/nötron oranının yaklaşık 2/3 olduğu durumdan sonra kararlılık bölgesi sona erer. Kararlı çekirdekler genellikle çift proton ve nötron sayılarına sahiptirler. Bu durum nükleonların çiftler halinde bulunması ve nükleer bağlanma enerjisine daha büyük bir katkı vermesi ile açıklanmaktadır [Keightly, 2008].

Kararlı olmayan yani radyoaktif nüklitlere *radyoizotop* denir. Radyoizotoplarda atom çekirdeği kendiliğinden meydana gelen bir dönüşümle daha düşük enerji seviyesine iner ve atomda ve atomun çekirdeğinde bir yeniden yapılanma olur. Atom çekirdeğinin mümkün olan en alt enerji seviyesinde (temel seviye) olmadığı durumlarda böyle bir nükleer bozunma kaçınılmazdır. Fakat bu çekirdeğin ne zaman bozunacağını tahmin etmek mümkün değildir.

Nükleer bozunma, bir çekirdeğin daha kararlı hale geçebilmek için, taşıdığı fazla enerjiyi atarak başka bir çekirdeğe dönüşmesi olayı olarak açıklanabilir. Bozunmaya uğrayan çekirdeğe *ana çekirdek*, bozunma sonucunda oluşan çekirdeğe *yavru çekirdek* denir. Bir radyoizotopun bozunması olayı alfa parçacığı, beta parçacığı veya gama ışını yayımlayarak olabilir. Bazen de alfa veya beta parçacığı yayımlanması olayını gama ışını yayımlanması takip eder. Bu bozunma tiplerinden meydana gelmesi süreci ve süresi her radyoizotop için farklıdır.

### **2.1.1. Alfa Bozunumu**

Alfa bozunumu, kararsız bir çekirdeğin yüksek hızlarda bir alfa parçacığı (Helyum,  ${}^4_2\text{He}$ ) yayımlayarak bozunması olayıdır ve genellikle atom numarası 82'den büyük radyoizotoplarda daha sık görülür. Alfa bozunumu yapan nispeten hafif radyoizotoplar için enerji seviyeleri arasındaki geçiş genellikle ürün radyoizotopun temel seviyesine doğrudan olur ve yayımlanan

alfa parçacıkları tek enerjilidir. Daha ağır radyoizotoplar için birçok geçiş olasılıkları vardır ve her bir geçiş ürün radyoizotopun farklı uyarılmış enerji seviyelerinde olabilir. Bu durumda yayımlanan alfa parçacıkları tek enerjili değildirler, birkaç farklı enerjide alfa parçacıkları yayımlanabilir. Bu bozunma olayı Eşitlik 2.1’de şematik olarak gösterilebilir:



Burada  $X$  ana radyoizotopun kimyasal sembolü,  $Y$  ise ürün radyoizotopun kimyasal sembolüdür.

Alfa parçacıkları genellikle 4-8 MeV arasında enerjilere ve kesikli enerji spektrumuna sahiptirler. Alfa parçacıkları yüksek enerjiye sahip olsalar da ağır kütleleri sebebiyle ortamda yol alırken enerjilerini çok kısa sürede kaybederler ve dolayısıyla ortamda aldıkları yol çok kısadır. Bunun nedeni de alfa parçacıklarının çift pozitif yüke sahip olmalarından dolayı buldukları ortamdaki elektronlarla yoğun bir şekilde etkileşime girmeleridir. Alfa parçacığının herhangi bir ortamda kat edebileceği mesafe parçacığın enerjisine ve ortamın yoğunluğuna bağlıdır. Ortamın yoğunluğu fazla ise alfa parçacığının ortamda enerjisini kaybetmesi ve soğurulması daha kısa mesafede gerçekleşir. Alfa parçacığı geçtiği ortamda iyonlaşmaya neden olarak (elektron-iyon çiftleri oluşturarak) enerjisini kaybeder. Örneğin, 3,6 MeV enerjiye sahip bir alfa parçacığı silikon yarı iletken bir malzeme içerisinde bir elektron-iyon çifti oluşturmak için 3,6 eV enerji kaybeder ve bu demektir ki tüm enerjisini kaybedene kadar o ortamda  $10^6$  iyon çifti oluşturur. Ortalama bir enerjiye (5-6 MeV) sahip bir alfa parçacığı havada sadece birkaç cm yol alabilir, sonrasında enerjisini kaybederek nötr helyum atomu halini alır. Bu nedendir ki alfa parçacıkları çok fazla dış radyasyon tehlikesi yaratmazlar.

## 2.1.2. Beta Bozunumu

Beta bozunumu iki şekilde meydana gelebilir; radyoizotop ya elektron ( $e^-$ ) ya da pozitron ( $p^+$ ) yayımlar. Her iki tip bozunumda da atom ağırlığı  $A$  değişmezken atom numarası  $Z$  değişir.

### 2.1.2.1. $\beta^-$ Bozunumu

Kararsız bir radyoizotoptaki kararsızlık, çekirdekteki nötron fazlalığından ileri geliyorsa, nötronun protona dönüşümünden kaynaklı olarak bir elektron ve bir anti-nötrino yayımlanır. Burada elektron atomdan hızla atılırken proton çekirdekte kalmaktadır. Bu olaya  $\beta^-$  bozunumu denir. Bu bozunma olayı Eşitlik 2.2 ve 2.3 ile şematik olarak gösterilebilir:



Bozunum sonucunda ortaya çıkan ürün radyoizotopun kütlelerinin diğer ortaya çıkan ürünlere göre çok daha fazla olduğu için ürün radyoizotopun hemen hemen durgun olduğu ve enerjisi olmadığı farz edilir. Bu durumda bozunum reaksiyonunun maksimum enerjisi elektron ve anti-nötrino arasında paylaşılır. Bu paylaşım olayında elektron ve anti-nötrinin maksimum reaksiyon enerjisinden alacağı oranlar rastlantısaldir ve her bir radyoizotop için özeldir. Belli sayıda bozunum için enerjinin tamamını anti-nötrino alabilirken, belli sayıda bozunum için enerjinin tamamını elektron da alabilir. Fakat çoğunlukla bu enerjiyi değişik oranlarda paylaşırlar. Tam da bu yüzden beta parçacığının enerji spektrumu alfa parçacığının enerji spektrumunun aksine sıfırdan maksimum beta enerjisi arasında süreklidir.

### 2.1.2.2. $\beta^+$ Bozunumu

Kararsız bir radyoizotoptaki kararsızlık çekirdekteki proton fazlalığından ileri geliyorsa, protonun nötrona dönüşümünden kaynaklı olarak bir elektron ve bir nötrino yayımlanır. Elektron hızla atomdan dışarı atılırken nötron çekirdekte kalırmaktadır. Bu olaya  $\beta^-$  bozunumu denir. Bu bozunma olayı Eşitlik 2.4 ve 2.5 ile şematik olarak gösterilebilir:



Pozitron yayımlanması olayının gerçekleşebilmesi için ana radyoizotopun atom kütlesi ürün radyoizotopun atom ağırlığından en az iki durgun elektron kütlesi ( $2m_0$ ) kadar fazla olması gerekir. Enerji olarak baktığımızda gerekli olan fark en az  $2m_0c^2$  yani 1,022 MeV olmalıdır. Bunun sebebi ana radyoizotopun hem pozitron yayımlayarak hem de yörüngede ekstra bir elektronla sonuçlanan atom numarasındaki azalmayla birer elektron (toplam iki elektron) kaybetmesidir. Bozunum sonucunda ortaya çıkan ürün radyoizotopun kütlesinin diğer ortaya çıkan ürünlere göre çok daha fazla olduğu için ürün radyoizotopun hemem hemen durgun olduğu ve enerjisi olmadığı farz edilir. Bu durumda bozunum reaksiyonunun maksimum enerjisi pozitron ve nötrino arasında paylaşılır. Bu paylaşım olayında pozitron ve nötrinonun maksimum reaksiyon enerjisinden alacağı oranlar rastlantısaldır ve her bir radyoizotop için özeldir. Belli sayıda bozunum için enerjinin tamamını nötrino alabilirken, belli sayıda bozunum için enerjinin tamamını pozitron da alabilir. Fakat çoğunlukla bu enerjiyi değişik oranlarda paylaşırlar. Tam da bu yüzden pozitron enerji spektrumu sıfırdan maksimum pozitron enerjisi arasında süreklidir.

$\beta^+$  bozunumunda yukarıda ifade edilen olaylara ek olarak fotonlar (gama ışını) da ortaya çıkar. Bozunumda ortaya çıkan pozitron enerjisini kaybedip hızı sıfıra yakın olduğu zaman ortamda bulunan bir elektronla etkileşime

girer ve elektronun bünyesine katar. Bu olay sonucunda 511 keV enerjili zıt yönlerde hareket eden iki adet foton yayımlanır ve pozitron-elektron çifti yok olur (anilasyon olayı). Yayımlanan bu fotonlara *anihilasyon fotonları* ya da *anihilasyon radyasyonu* denir.

Elektronlar veya pozitronlar, alfa parçacıklarına kıyasla kütleleri küçük olduğundan ve tek yükle yüklendiklerinden herhangi bir ortamda çok yüksek hızlarda hareket ederler ve alfa parçacıklarının aksine absorbe olmadan sadece saçılma yaparak daha uzun mesafeler kat edebilirler. Ortamda yol alan bir elektronun veya pozitronun yönünde ya da hızındaki ani değişimler sonucunda ortaya çıkan fotonlara *Bremsstrahlung* (frenleme)  $\gamma$  radyasyonu denir.

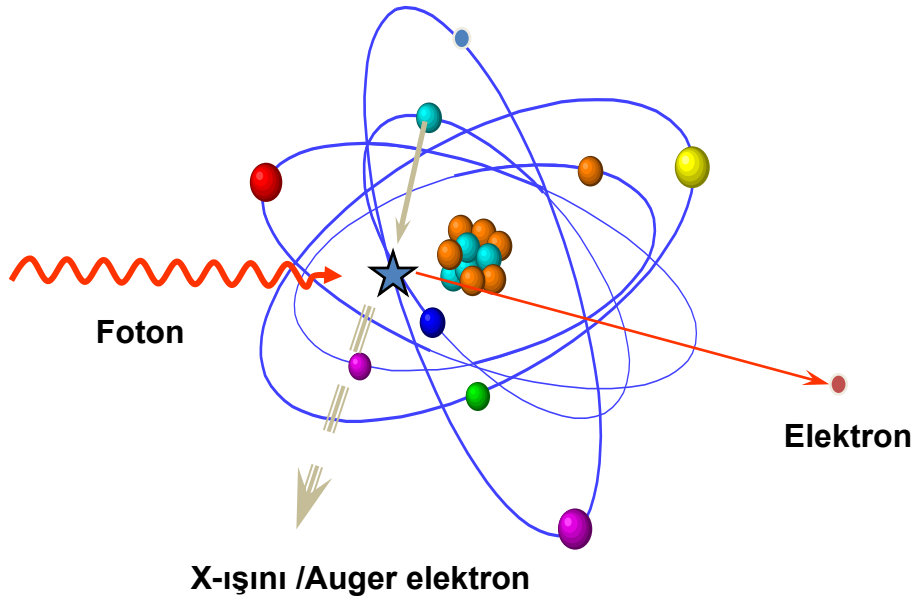
### 2.1.3. Gama Işınması

Önceki bölümlerde bahsedilen bozunma tiplerini takiben bazı durumlarda ürün radyoizotop kendisine ait üst uyarılmış enerji seviyelerinin birinde kalabilir ve daha alt bir uyarılmış enerji seviyesine ya da temel seviyeye inebilmek için foton ( $\gamma$ -ışını) yayımlar. Yayımlanan  $\gamma$ -ışınının enerjisi uyarılmış seviyelerin arasındaki enerji farkına eşittir. Temel seviyeye inene kadar bir enerji seviyesinden daha alttaki birkaç farklı enerji seviyesine foton salınımı olabilir. Bazı durumlarda çekirdekten yayımlanan gama atomun iç yörüngelerinden birinde bulunan bir elektronlar çarpışır ve tüm enerjisini elektrona aktarır ve elektron atomdan koparak uzaklaşır. Bu olaya *iç dönüşüm*, kopan elektrona da *iç dönüşüm elektronu* denir. İç dönüşüm elektronunun enerjisi fotondan aldığı enerjiden atoma bağlanma enerjisi kadar eksiktir. İç dönüşüm elektronu yayımlanma olasılığının gama ışını yayımlanma olasılığına oranına *iç dönüşüm katsayısı* denir. Gama enerjisi arttıkça bu katsayı düşer. Yüksek enerjilerde bu katsayı genellikle ihmal edilebilir.

İç dönüşüm olayı neticesinde iç yörüngelerde meydana gelen boşluklar ardışık olarak dış yörüngede bulunan elektronlar tarafından doldurulurlar. Bu sırada da karakteristik X-ışınları yayımlanır.

Fotonların ( $\gamma$  ve X-ışınları) dedektör malzemesiyle veya herhangi bir ortamla etkileşimi üç ana olay vasıtasıyla olur: fotoelektrik absorpsiyon, compton saçılması ve çift oluşumu.

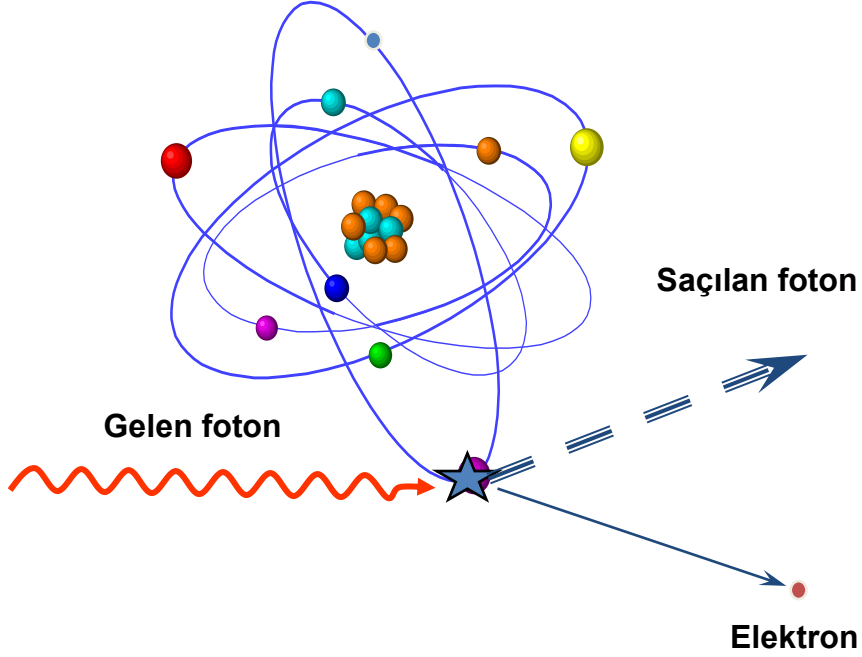
Fotoelektrik absorpsiyon olayında malzemeye gelen foton malzemenin atomunun yörüngesinde bağlı (genellikle bir iç yörüngede) bulunan bir elektron ile etkileşime girer. Fotonun tüm enerjisi elektrona aktarılır, foton yok olur ve elektron yörüngeden kopar. Bu elektrona *fotoelektron* denir. Fotoelektronun enerjisi fotonun enerjisinden elektronun kopmadan evvel yörüngeye bağlanma enerjisi arasındaki fark kadardır. Bu etkileşim sonucunda uyarılmış seviyeye çıkan atom Auger elektronları veya karakteristik X-ışını yayımlanması ile tekrar alt en alt enerji seviyesine iner. Şekil 2.3'de fotoelektrik olay gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Fotoelektrik olayın şematik gösterimi.

Compton saçılması olayında foton malzeme içerisindeki serbest bir elektron (atomun en dış yörüngesinde bulunan bağlanma enerjisi çok zayıf bir elektron serbest elektron olarak tanımlanabilir) ile etkileşime girer ve foton enerjisinin bir kısmını elektrona aktarır. Foton daha düşük bir enerji ile,

elektron ise fotondan kendisine aktarılan enerji ile belli açılarla saçılırlar. Fotondan elektrona yapılan enerji transferi saçılma açısına bağlıdır ve eşitlikler momentumun ve enerjinin korunumu kanunlarına göre düzenlenir. Şekil 2.4'de compton saçılması şematik gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Compton saçılmasının şematik gösterimi.

Çift oluşumunda yeterli enerjiye sahip bir foton (iki durgun elektron kütlesi enerjisi = 1022 keV) madde tarafından soğrulur ve bir elektron-pozitron çifti meydana gelir. Enerji ve momentum korunumunun sağlanması ve pozitron ile elektronun fazla enerjiyi kinetik enerji olarak paylaşabilmeleri için bu etkileşimin atomun Coulomb alanı içerisinde meydana gelmesi gerekir. Pozitron yeterli derecede yavaşladığı ve enerjisini kaybettiği zaman ortamda bulunan bir elektronla etkileşime girerek yok olur ve sonucunda 511 keV enerjili zıt yönlerde hareket eden iki adet foton yayımlanır [Keightly, 2008].



## 2.2. Radyoaktivite

Atom çekirdeğinin iyonlaştırıcı radyasyon yayımlayarak kendiliğinden bozunması olayına *radyoaktivite* denir. Bu bozunma olayı çekirdeğin kendi içerisinde kaynaklanabileceği gibi çekirdeğin atomik elektronlarla çarpışmasından da kaynaklanabilir. Bir radyoizotopun bozunma oranına (birim zamandaki bozunma sayısına) o radyoizotopun *aktivitesi* denir ve  $A$  ile gösterilir [ICRU, 1994]. Aktivite birimine *Becquerel* denir ve *Bq* diye kısaltılır. Bir saniyede bir bozunma gerçekleştiren bir radyoizotopun aktivitesine 1 Bq denir.

Radyoaktivite; uranyum içeren mineraller tarafından yayımlanan radyasyonu inceleyen Henri Becquerel tarafından 1896 yılında keşfedilmiştir [Becquerel, 1896]. Bundan iki yıl sonra Marie Curie ve G.C. Schmidt toryum elementi içeren minerallerin de radyasyon yaydığını farkettiler [Curie, 1898]. Daha hassas radyasyon ölçümleri yaparak uranyum mineralleri üzerine çalışmalarına devam eden Marie Curie uranyum minerallerinin uranyumun kendisinden daha fazla radyoaktiviteye sahip olduğunu fark etti ve bu durumda minerallerin içerisinde uranyuma ek olarak henüz bilinmeyen başka radyoaktif elementlerin de bulunması gerektiği sonucuna vardı. Radyasyon yayan bu bilinmeyen maddeleri araştırmak için sistematik çalışmalara başlayan Curie 1898 yılında polonyumu ve radyumu keşfetmiştir [Mann, Ayres ve Garfinkel, 1980].

Radyoaktif bozunum istatistik kurallarını takip eder. Yeterince çok sayıda radyoaktif atom,  $N$ , yeterince uzun bir süre boyunca gözlemlenirse radyoaktif bozunum kuralı aşağıdaki gibi bulunur [Mann, Ayres ve Garfinkel, 1980]:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (2.6.)$$

Yukarıdaki eşitlikte  $-dN/dt$  parçalanma oranı,  $\lambda$  bozunma katsayısıdır ( $s^{-1}$ ) [Mann, Ayres ve Garfinkel, 1980; Lieser, 2001]. Eşitlik 2.6 üzerinde integrasyon yapılırsa;

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.7.)$$

bulunur.  $N_0$  başlangıç zamanındaki ( $t = 0$ ) radyoaktif atom sayısıdır. Genellikle bozunma katsayısı yerine yarı ömür,  $t_{1/2}$ , ifadesi kullanılır. Radyoaktif atomların yarısının bozunması ( $N = N_0 / 2$ ) için geçen zamana yarı ömür denir.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.8.)$$

Bir radyoizotopun aktivitesi aşağıdaki parçalanma oranı ile ifade edilir:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} N \quad (2.9.)$$

Yukarıdaki eşitlikte zaman saniye (s) olarak ifade edildiğinde aktivitenin birimi Becquerel (Bq) olarak bulunur.

Başlangıç aktivitesi  $A_0$  olan bir radyoizotopun aktivitesinin zamanla değişimi aşağıdaki gibi olur:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2.10.)$$

Bir radyoizotopun aktivitesinden bahsederken hangi zamandaki değer olduğu mutlaka belirtilmelidir. Bu *referans zaman* olmadan tek başına aktivite değeri anlamlı değildir.

### 2.2.1. Radyoaktif Denge ve Dengesizlik

Radyoaktif denge ve dengesizlik durumlarını incelemek için radyoaktif elementlerin bozunma serilerine ilişkin eşitlik ifadelerinin elde edilmesi

gereklidir. Bu çalışmalar ilk olarak Rutherford tarafından yapıldığı literatürde yer almaktadır [Mann, Ayres ve Garfinkel, 1980].

Bozunma serisi ve bozunma katsayıları aşağıdaki gibi tanımlandığında



radyoizotop 2'nin net üretilme oranı aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (2.11.)$$

Yukarıdaki birinci dereceden diferansiyel denklem  $N_2$  için çözüldüğünde

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (2.12.)$$

Başlangıç zamanında ( $t = 0$ ) radyoizotop 2'nin ortamda hiç olmadığı düşünülüğünde  $N_2^0 = 0$  olur.

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}) \quad (2.13.)$$

Ana radyoizotop ve ürün radyoizotop arasında radyoaktif dengenin oluşması için gereken süre ürün radyoizotopun yarı ömrüne bağlıdır. Radyoaktif denge durumunda radyoizotop 1 ile radyoizotop 2'nin aktivite oranları ( $N_1/N_2$ ) sabit olur. Bu denge durumunun termodinamik veya kimyasal kinetikteki kullanılan denge durumu olmadığı belirtilmesi gerekir. Çünkü bu denge tersinir değildir ve sabit bir durumu temsil etmez.

Yarı ömür değerlerine göre 3 durum aşağıdaki gibi incelenebilir:

- Daimi radyoaktif denge ( $t_{1/2}(1) \gg t_{1/2}(2)$ )

Daimi radyoaktif denge durumunda,  $\lambda_2 \gg \lambda_1$  olacağından eşitlik 2.14 aşağıdaki eşitliğe indirgenir:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (2.14.)$$

Geçen süre radyoizotop 2'nin yarı ömründen çok daha uzunsa (yaklaşık yarı ömrün 10 katı), radyoaktif denge durumuna ulaşılmış olur ve ana radyoizotop ile ürün radyoizotopun aktiviteleri eşit olur ( $A_1 = A_2$ ). Bu denge durumlarına  $^{210}\text{Pb}$  ile  $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  ile  $^{222}\text{Rn}$  arasındaki durumlar örnek gösterilebilir.

- Geçici radyoaktif denge ( $t_{1/2}(1) > t_{1/2}(2)$ )

Ana radyoizotopun yarı ömrünün, ürün radyoizotopun yarı ömründen büyük olduğu durumlarda kısa bir süre için aktivitelerinin eşit olduğu denge durumudur. Fakat burada ürün radyoizotopun yarı ömrü ihmal edilebilecek kadar küçük değildir. Kısa süreliğine oluşan bu denge durumundan sonra ürünün aktivitesi ananın radyoaktivitesinden her zaman büyük olur ve aralarındaki oran sabit kalır.

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (2.15.)$$

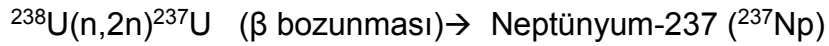
- Ana radyoizotopun yarı ömrünün ürününkinden kısa olma durumu ( $t_{1/2}(1) < t_{1/2}(2)$ )

Bu durumda ana radyoizotop daha hızlı bozunur ve ana radyoizotop tamamen tükenene kadar aralarındaki oran sürekli değişir. Radyoaktif denge durumu söz konusu değildir.

### 2.3. Doğal Radyoaktivite

Doğada ölçülebilir düzeyde yaklaşık 80 doğal radyoizotop bulunmaktadır. Bu radyoizotoplar orijinlerine göre 4 gruba ayrılırlar [National Research Council, 1999; Ojovan ve Lee, 2005]:

- Başlangıçta var olan radyoizotoplar: Potasyum-40 ( $^{40}\text{K}$ ), Toryum-232 ( $^{232}\text{Th}$ ), Uranyum-238 ( $^{238}\text{U}$ ) ve Uranyum-235 ( $^{235}\text{U}$ ) radyoizotopları evrenin oluşumundan beri var olan ve çok uzun olan yarı ömürlerinden dolayı hala doğada var olan radyoizotoplardır.
- Doğada nükleer reaksiyon sonucu oluşan (nükleojenik) radyoizotoplar: Nötron akısının bulunduğu yerlerde nükleer reaksiyonlar sonucu meydana gelirler.

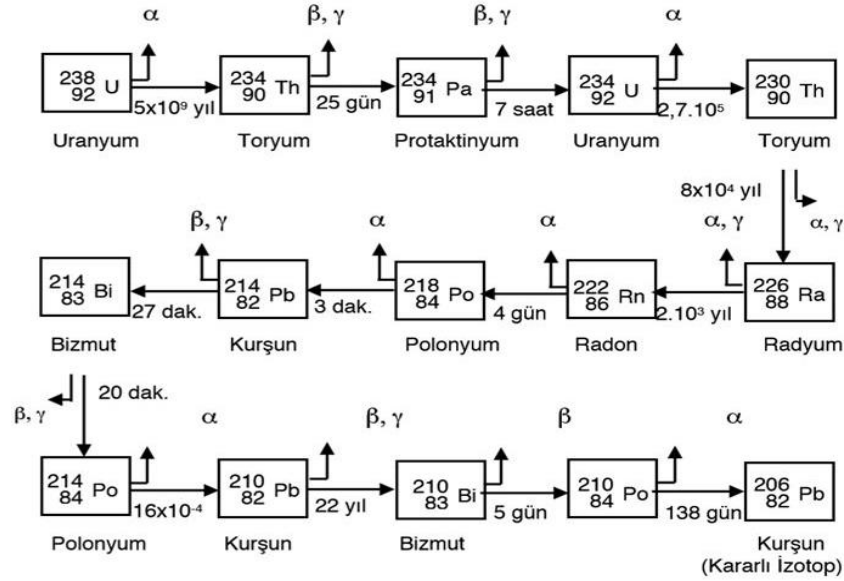


- Bozunum zincirinde bulunan radyoizotoplar:  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  ve  $^{235}\text{U}$  ve  $^{237}\text{Np}$  ile başlayan 4 doğal bozunum zinciri vardır. Neptünyum zinciri kararlı Bizmut-209 ( $^{209}\text{Bi}$ ) ile biterken diğer üç zincir kararlı kurşun izotopları ile bitmektedir. Zincirde en uzun yarı ömre sahip radyoizotop olan  $^{237}\text{Np}$ 'nin yarı ömrü güneş sisteminin yaşına kıyasla çok daha kısa olduğu için Np zincirindeki bütün radyoizotoplar bozunup tükenmiştir.
- Kozmojenik radyoizotoplar: Bu radyoizotoplar (Tritiyum-3 ( $^3\text{H}$ ), Berilyum-10 ( $^{10}\text{Be}$ ), Karbon-14 ( $^{14}\text{C}$ )) gibi atmosferde ve litosferin yüzeyinde meydana gelen nükleer reaksiyonlar sonucunda üretilirler. Çökme (sedimentasyon) vasıtasıyla daha alt hava katmanlarına ve biyosfere ulaşabilirler.

### 2.3.1. Uranyum Bozunma Zinciri

Önceki bölümlerde ifade edildiği gibi kararsız çekirdekler nükleer bozunmaya uğrayarak (alfa, beta veya gama yayımlayarak) fazla enerjilerinden kurtulmaya ve kararlı hale gelmeye çalışırlar. Bir ana radyoizotoptan başlayarak ardışık bozunmalarla ürün radyoizotoplarının oluşmasına *radyoaktif seri* veya *bozunma zinciri* denir. Uranyum, toryum, aktinyum ve neptünyum olmak üzere dört adet doğal bozunum serileri mevcuttur [Konya ve Nagy, 2012].

Uranyum ( $^{238}\text{U}$ ) serisi ana radyoizotop olan  $^{238}\text{U}$  ile başlar ve Radyum-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ),  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  gibi önemli radyoizotoplar ile devam ederek kararlı haldeki  $^{206}\text{Pb}$  izotopu ile son bulur. Bu çalışmanın konusu olan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotopları bu serinin birer halkası oldukları için bu bölümde sadece bu seriye yer verilmiştir, diğer bozunma serilerine değinilmemiştir. Diğer seriler hakkında bilgilere çeşitli kaynaklar vasıtasıyla ulaşılabilir.



Şekil 2.5.  $^{238}\text{U}$  doğal bozunma zinciri [Keightly, 2008].

### 2.3.2. Kurşun

Kurşun, periyodik cetvelin IV-A grubunda yer alan yoğun ( $11,34 \text{ g cm}^{-3}$ ) gri bir metaldir. Erime ve kaynama noktası sırasıyla  $327 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $1620 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Doğal bir element olan kurşun (Pb) yer kabuğunda çok az oranda ( $\%1,6 \times 10^{-3}$ ) bulunur [Gibson, 1961]. Kurşun en çok galenitten (kurşun sülfür ( $\text{PbS}$ )) kavurma yöntemiyle elde edilir. Kurşun sülfat ( $\text{PbSO}_4$ ), kurşun karbonat ( $\text{PbCO}_3$ ) ve kurşun(III) tetraoksit ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) diğer çokça bulunan kurşun mineralleridir [Gibson, 1961].

Kurşunun radyokimyasal tarihi hemen hemen radyokimyanın tarihi kadar eskidir. Radyoaktivitenin Henri Becquerel tarafından keşfinden 3 yıl sonra ve

polonyum ve radyumun Marie Curie tarafından keşfinden sadece 1 yıl sonra, 1899 yılında uranyum oksit'den ( $U_3O_8$ ) elde edilen kurşun sülfatın aktif olduğu bildirilmiştir [Elster ve Geitel, 1899]. O zamanlar bu durum cevherdeki radyum radyasyonuna maruz kalan kararlı kurşun içindeki aktiviteden kaynaklı olduğu şeklinde yorumlanmıştır ve adına "radyokurşun" denilmiştir.

Doğal kurşun,  $^{204}Pb$  (%1,4),  $^{206}Pb$  (%24,1),  $^{207}Pb$  (%22,1) ve  $^{208}Pb$  (%52,4) kararlı izotoplarını içerir. Bu izotoplar üç doğal bozunum zincirinin son ürünleridir:  $^{206}Pb$  uranyum serisinin,  $^{207}Pb$  aktinyum serisinin ve  $^{208}Pb$  toryum serisinin son ürünüdür. Bunların dışında kütle numaraları 183 ile 214 arasında değişen ve hepsi de radyoaktif olan 27 kurşun izotopu daha tespit edilmiştir [Pfenning, Klewe-Nebenius ve Seelmann-Eggebert, 1998]. Doğal radyoaktif kurşun izotoplarının bozunum bilgileri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Nispeten uzun yarı ömründen dolayı  $^{210}Pb$  doğada en çok bulunan radyoaktif kurşun izotopudur. Uygun radyoaktif kurşun izotopunun doğal bozunum serilerinde ortaya çıkması beraberinde bu izotopların doğal işlemlerde izleyici olarak kullanılmasını da getirmiştir.

$^{210}Pb$  sedimentasyon çalışmalarında ve sedimentlerin tarihlendirilmesinde sıklıkla kullanılır [Appleby ve Oldfield, 1992]. Kurşun ve polonyum elementlerinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Yüksek yoğunluk değerinden dolayı kurşun, X-ışını ekipmanlarının etrafında radyasyon zırhı olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Gama ve X-ışınları kurşun zırh tarafından önemli ölçüde zayıflatılırlar.

Kurşun  $2^+$  ve  $4^+$  oksidasyon basamaklarına göre iki seri bileşik oluşturur. Periyodik tablodaki diğer 4. grup elementlerinin aksine kurşunun bileşiklerindeki en yaygın oksidasyon basamağı  $2^+$ 'dir. Kurşun(IV)'ün bileşikleri genellikle kovalent bağlı kabul edilirken, kurşun(II)'nin bileşikleri iyonik bağlı kabul edilir [Gilbert, 1964].

Çizelge 2.1. Kurşun elementinin doğal radyoaktif izotoplarına ait bozunum parametreleri [NuDat, 2019].

Radyoizotop	Yarılanma ömrü	Beta enerjisi (MeV)	Yayımlanma olasılığı (%)	Gama enerjisi (MeV)	Yayınlanma olasılığı (%)
<sup>210</sup> Pb	22,3 yıl	0,017 0,063	82,0 18,0	46,5	4,0
<sup>211</sup> Pb	36,1 dakika	1,37 0,54 0,97	90,8 6,5 1,7	405 832 427	3,8 3,8 1,7
<sup>212</sup> Pb	10,64 saat	0,33 0,57 0,16	82,6 12,3 5,1	239 300	43,4 3,2
<sup>214</sup> Pb	26,8 dakika	0,68 0,74 1,03 0,19	48,2 43,0 5,6 2,2	352 295 242	36,9 19,2 7,5

Çizelge 2.2. Kurşun ve polonyum elementlerine ait bazı fiziksel özellikler [Johansson, 2008].

Özellik	Kurşun	Polonyum
Elektron konfigürasyonu	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
İyonik yarıçap (pm)	Pb <sup>2+</sup> : 133 (6) Pb <sup>2+</sup> : 143 (8)	Po <sup>4+</sup> : 108 (6) Po <sup>4+</sup> : 122 (8)
Yoğunluk (g cm <sup>-3</sup> )	11.34	9.20
Erime sıcaklığı (°C)	327	254
Kaynama sıcaklığı (°C)	1751	962



### 2.3.3. Polonyum

Polonyum 1898 yılında Marie Curie tarafından  $U_3O_8$  mineralinden ayrıştırılan ilk element olarak keşfedilmiştir ve Marie Curie'nin doğduğu ülke olan Polonya'dan ismini almıştır. Kütle numaraları 192 ile 218 arasında 25 tane bilinen radyoaktif izotopu vardır. Bu izotoplar arasında sadece  $^{208}Po$ ,  $^{209}Po$  ve  $^{210}Po$  izotoplarının yarı ömrü 1 günden fazladır [Pfenning, Klewe-Nebenius ve Seelmann-Eggebert, 1998]. Radyoaktif polonyum izotoplarının bozunma parametreleri Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Polonyum elementinin radyoaktif izotoplarına ait bozunum parametreleri [NuDat, 2019].

Radyoizotop	Yarılanma ömrü	Bozunma türü (%)	Enerji (MeV)	Yayınlanma olasılığı (%)
$^{208}Po$	2,898 yıl	$\alpha$ : 99,99777	5,115 4,220	99,9956 $2,4 \cdot 10^{-4}$
		$\epsilon$ : 0,00223		
$^{209}Po$	102 yıl	$\alpha$ : 99,52	4,885 4,883 4,622 4,310 4,110	20 80 0,551 $1,5 \cdot 10^{-4}$ $5,6 \cdot 10^{-4}$
		$\epsilon$ : 0,48		
$^{210}Po$	138,4 gün	$\alpha$ : 100	5,304 4,517	100 $1,22 \cdot 10^{-3}$

Polonyum oldukça nadiren bulunan doğal bir elementtir. Uranyum cevherlerinin 1000 kilogramında sadece 100 mikrogram polonyum elementi bulunur [Sedlet, 1964]. 1934 yılında doğal Bizmut-209'un ( $^{209}\text{Bi}$ ) nötronlarla bombardımanı sonucu polonyumun anası olan  $^{210}\text{Bi}$  elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu yolla yüksek nötron akısı kullanılarak miligram mertebelerinde polonyum hazırlanabilmektedir. Dünya genelinde yıllık  $^{210}\text{Po}$  üretiminin yaklaşık 100 g olduğu tahmin edilmektedir [NRC, 2019].  $^{208}\text{Po}$  ve  $^{209}\text{Po}$  izotopları kurşun veya bizmutun hızlandırıcılarda alfa, proton veya döteryum bombardımanına maruz bırakılması sonucu elde edilebilir [Figgins, 1961].

$^{210}\text{Po}$  bozunumu ile ortaya çıkan enerji oldukça büyüktür ( $140 \text{ W g}^{-1}$ ). İçerisinde yaklaşık yarım gram  $^{210}\text{Po}$  bulunan bir kapsülün sıcaklığı  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  üzerine çıkabilmektedir [Bagnell, 1957]. Birkaç Curie (Ci) aktiviteye sahip polonyum etraftaki gazları uyarması nedeniyle mavi akkor oluşumuna yol açabilir. Polonyumdan yayımlanan alfa parçacıkları katı kaynağın kendisinin ve onun muhafaza kabının malzemesinin içerisinde enerjisini kaybederek durdurulacağı için polonyum uzaya gönderilen uydularda termoelektrik güç üretimi için hafif ağırlıkta ısı kaynağı olarak kullanımı konusunda ilgi çekmektedir.

Polonyum, berilyum ile karıştırılarak veya alaşım yapılarak nötron kaynağı elde edilebilir. Nötron kaynağı veya başlatıcı bir fisyon silahı için en önemli araçlardan biridir. Bu tür silahlarda nötron kaynağının tek amacı sıkıştırılmış plütonyum veya uranyum yakıtta fisyon reaksiyonlarını doğru zamanda tetiklemek ve maksimize etmek için düşük enerjili nötronları üretmek ve dışarı salmaktır.

Polonyum dokuma atölyelerinde, kağıt endüstrisinde ve ince plastik üretiminde statik elektriği yok etmek için yapılmış olan aletlerde kullanılır. Ayrıca fotografik filmleri ve kamera lenslerini tozlardan temizlemek için yapılmış fırçaların üzerinde de polonyum kullanılır. Bu tür araç gereçlerde kullanılan  $^{210}\text{Po}$  aktivitesi 1-10 GBq arasında değişebilmektedir. Kullanıcıya olan potansiyel zararı en aza indirmek için bu aletlerde polonyum koruyucu bir kafesin içine yerleştirilmiş ince folyo içerisinde gümüş veya

başka bir metal ile bağlanır [NRC, 2019]. Bu aletlerden polonyumu çekmek veya kaynağa zarar vermek çok güçtür ve oldukça karışık laboratuvar işlemleri gerektirir. Miligram veya mikrogram mertebelerinde dahi olsa  $^{210}\text{Po}$  izotopunu elde tutmak oldukça tehlikelidir ve özel ekipmanlar ve sıkı kontrol gerektirir.

Polonyum elementinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir. Periyodik tablonun VI. Grubunun en ağır elementi olan polonyumun oksidasyon basamakları  $2^-$ ,  $2^+$ ,  $4^+$  ve  $6^+$ 'dır [Bagnell, 1957].  $2^+$  basamağı indirgeyici maddenin olmadığı çözeltilerde kararsızdır ve alfa parçacıklarının etkisiyle hızlı bir şekilde  $4^+$  basamağına oksitlenir. Dolayısıyla  $4^+$  basamağı çözeltide en kararlı basamaktır.  $\text{Po(IV)}$ 'ün bileşikler hazırladığında tetraklorür uçucu olduğu için (kaynama sıcaklığı  $390\text{ }^\circ\text{C}$ ) polonyumun hidroklorik asit çözeltileri polonyum kaybını önlemek açısından dikkatli bir şekilde buharlaştırılmalıdır.

Çok az asidik veya nötr çözeltilerde polonyum  $\text{PoO(OH)}^+$ ,  $\text{PoO(OH)}_2$  ve  $\text{PoO}_2$  oluşturarak hidrolize olur, alkaline çözeltilerde ise  $\text{PoO}_3^{2-}$  oluşturur [Figgins, 1961]. Hidroklorik asit çözeltilerinde polonyum karışıktır ve muhtemelen  $\text{PoCl}_6^{2-}$  ya da  $\text{PoCl}_4^{2-}$  şeklinde olur. Nitrik asit çözeltilerinde polonyum sadece kısmen karışıktır [Sedlet, 1964]. Sonuç olarak, adsorpsiyondan kaynaklı kaybı azaltmak açısından polonyumu hidroklorik asit çözeltisinde saklamak tercih edilir.

Polonyum metali hava ile temas ettiğinde oksitlenerek Polonyumdioksit ( $\text{PoO}_2$ ) oluşturur. Oda sıcaklığında kuru oksijen içinde reaksiyon yavaştır, fakat  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta hızlıdır [Sedlet, 1964].  $\text{PoO}_2$  elementel polonyumdan daha az uçucudur.

#### **2.3.4. Taşıyıcı İçermeyen Radyoizotoplar**

Kararlı izotoplar içermeyen radyoizotoplara taşıyıcı içermeyen radyoizotoplar denir. Taşıyıcı izotoplar radyoizotop ile aynı veya çok benzer kimyasal özelliklere sahiptirler ve radyoizotopların normal kimyasal davranışlarından

emin olmak için eklenirler. Mikro düzeyinde miktarlarda çalışmak özel önlemler gerektirir. Çünkü ölçülebilir düzeylerde taşıyıcının olmadığı durumlarda radyoizotoplar mikro bileşendir ve mikro bileşenlerin kimyasal davranışları makro bileşenlerinkinden çok farklı olabilir. Bir kabın duvarlarına tutunan radyoizotop yüzdesi radyoizotopun kimyasal formuna, konsantrasyonuna ve özgül aktivitesine (birim kütlesinin aktivitesine), ve kap malzemesinin özelliklerine bağlıdır. Çözelti içerisindeki radyoizotopun özgül aktivitesinin yüksek olduğu durumlarda, cam beherin yüzeyi genellikle yüzey soğurma bölgeleri fazlalığı gösterir. Cam yüzeyler  $10^{-10}$  mol.cm<sup>-2</sup> seviyelerinde iyon değişim kapasitesine sahiptir. Bu da cam beher için  $10^4$  iyon.cm<sup>-2</sup> değerine denk gelir [Lieser, 2001]. Taşıyıcının olmadığı durumlarda düşük aktivite konsantrasyonuna sahip radyoizotoplar cam yüzeylerde iyon değişimi yöntemiyle kolayca soğurulabilirler. Ancak, cam yüzeyde doygunluğa sebep olan ve itici pozitif bir yük yaratan fazla H<sup>+</sup> iyonlarından dolayı kabın yüzeyinde iyon değişimi ve hidroliz asidik çözeltilerde (pH < 2) baskılanmış olur. Polietilen gibi plastik malzemelerin yüzeylerinde iyon değişimi olmaz, fakat radyoizotopun organik karışımını içeren bileşiklerin yüzeye tutunmasından söz edilebilir. Bu durum polonyum ve radon için sıklıkla geçerli olabilir.

Radyoizotoplar için taşıyıcının uygunluğu konusunda kimyasal durum belirleyicidir. Bu amaçla, taşıyıcı ve radyoizotop aynı kimyasal durumda olmalıdır.

### **2.3.5. Kurşun ve Polonyum Elementlerinin İnsan Sağlığına Etkileri**

Radyumun çevremizdeki gama ışını aktivitesine olan katkısı çok küçüktür. Ancak bozunum ürünleri nedeniyle dolaylı yoldan önemli bir katkı sağlar [National Research Council, 1999]. İnsan vücudundaki temel kaynağı gıdalar olan <sup>210</sup>Pb ve <sup>210</sup>Po insan dokusunda farklı konsantrasyonlarda bulunur [Karali, Ölmez ve Yener, 1996]. <sup>210</sup>Pb ve <sup>210</sup>Po'un besin maddeleri yoluyla alımı ile ilgili oldukça fazla çalışmalar yapılmıştır. McDonald ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada, halkın yiyecek maddelerinden

aldığı radyasyon dozu saptanmıştır [McDonald, Baxter ve Scott, 1996; McDonald ve ark., 1999].

Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization (WHO)) raporlarına göre, dünyada yaklaşık 1,3 milyar insan sigara içmekte ve her yıl yaklaşık 5,5 milyon insan sigaraya bağlı hastalıklardan ölmektedir. Bu süreç 2030'lu yıllara kadar devam edecek olursa bu rakamın 30 milyonu aşacağı öngörülmektedir [Carvalho, 1994].

20. yüzyılın başlarında akciğer kanseri nadir görülen bir hastalık olmasına rağmen, sigara kullanımının artmasına bağlı olarak dünyada en sık görülen kanser türü haline geldiği yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur. Sigara içmeden kaynaklanan kanser riski; sigaranın miktarı ve içme süresi ile sigaraya başlama yaşına bağlı olarak değişmektedir. Pasif sigara içimi, aktif sigara içiminden sonra akciğer kanseri için ikinci en önemli risk faktörüdür. Her ne kadar akciğer kanserinden sorumlu sigara bileşenleri, katran, kadmiyum, aseton, arsenik vb. olarak biliniyor olsa da son yıllarda yapılan çalışmalarda, tütün ve sigaralarda bulunan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoaktif izotopların da çok önemli kanserojen bileşenleri olduğunu göstermiştir [Kilthau, 1996]. Sigarada  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  varlığı 1960'ların başlarında keşfedilmiştir [Turner, Radley ve Mayneord, 1958; Marsden ve Collins, 1963; Radford ve Hunt, 1964; Holtzman ve Ilcewicz, 1966].  $^{210}\text{Po}$  suda çözünür olması sebebiyle bütün doku ve hücrelere kadar ulaşım sağlamaktadır. Sigara tüketenlerin kan ve idrarlarında bu radyoizotopların analizleri gerçekleştirilerek elde edilen ölçüm sonuçları ile bu bilginin doğruluğu kanıtlanabilmektedir.  $^{210}\text{Po}$  'un akciğer kanseri, idrar yolu kanseri ve genetik hasar yaptığı, kan kanseri ve kalp rahatsızlıklarınada sebep olduğu belirlenmiştir. Sigara içmenin yıllar içinde meydana getirdiği zararlar konusunda kamuoyunda oluşan bilinçlenme sayesinde sigara ve tütündeki radyoaktif izotopların araştırılması son yıllarda oldukça popüler bir araştırma konusu haline gelmiştir.

Türkiye’de önemli bir tarım kolu olan tütün üretimi bölgelere göre çeşitlilik göstermektedir. Şekil 2.6’da tarlada tütün bitkisi ve 2.7 ‘de ise kurutulmuş tütün yapraklarının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.6. Tarlada tütün bitkisi [Anonim, 2019].



Şekil 2.7. Kurutulmuş tütün yaprakları (Anonim,2019)

### 2.3.6. Kurşun ve Polonyum Elementlerinin Tütüne Geçiş Mekanizmaları

$^{210}\text{Po}$  insan vücudunda bulunabildiği gibi birçok yiyecek, su ve bitkide bulunabilmektedir.  $^{210}\text{Po}$ 'nun temel kaynağı yiyeceklerdir. Spencer ve ark. araştırmalarına göre, erişkin bir insanın vücudundaki  $^{210}\text{Po}$ 'un %77,3'lük bir kısmı yiyeceklerden, %4,7'si sudan ve %0,6'sı da havadan vücuda geçerken, %17,4'lük gibi önemli bir kısmı da sigaradan vücuda geçmektedir [Spencer ve ark., 1977].

$^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$ 'nun tütüne geçmesinde üç önemli yol vardır:

- $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{238}\text{U}$  bozunum zincirinin ürünleridir ve bitki kökleri sayesinde direk uranyum içeren topraktan tütüne geçebilmektedir [Skwarzec ve ark., 2001; Tso, Hallden ve Alexander, 1964]. Tütün ekiminde faydalanılan tarım arazilerinin uranyum konsantrasyonlarının belirlenerek fazla uranyum derişimi içeren arazilerin tütün ekiminde kullanılmaması, sigaradaki  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoaktivite miktarlarını azaltabilir.
- Hava olayları nedeniyle (yağmur, kar ve toz gibi),  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$ 'na bozunan radyoaktif izotopların tütün yapraklarında birikmesi ile bu radyoizotoplar tütünün yapısına geçmektedir.  $^{222}\text{Rn}$  radyoaktif elementi oldukça kolay bir şekilde atmosfere karışabilen bir radyoizotopdur. Bu radyoizotopun bozunumu sonucu oluşan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoaktivitesinin tütün yapraklarında birikmesini sağlar. Sigaranın üretimi esnasında tütün yapraklarının yıkanması, yapraklarda bulunan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  konsantrasyonunun düşmesini sağlayacaktır. Tütünün aromasını kaybetmesi sebebiyle bu metot üreticiler tarafından pek tercih edilmemektedir [Fleisher ve Parungo, 1974; Martell, 1974].
- $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$ 'un tütünde birikme yollarından bir diğeri kimyasal gübre kullanımınıdır. Kalsiyum fosforlu gübreler oldukça fazla radyum içerirler. Bu sebepten kalsiyum fosfatlı gübrelerin kullanımı tütüne geçen radyum miktarını artırmaktadır. Bu sebeple tütünde bulunan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoaktivite seviyesi de artmaktadır. Bu gübrelerin yerine alternatif olarak amonyum fosfatlı gübre veya hayvansal gübrelerin tercih edilmesi

ile  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoaktivite seviyeleri düşebilmektedir. Farklı ortamlarda yetişen farklı ülkelerin tütünlerindeki  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  miktarları farklılıklar göstermektedir [Singh ve Nilekani, 1976; Peres ve Hiromoto, 2002; Karali, Ölmez ve Yener, 1996].

## **2.4. Radyasyon Ölçüm Sistemleri**

Radyasyon ölçümü, nükleer parçacıkların ve nükleer ışınların herhangi bir madde ile etkileşmesi sonucu meydana gelen fiziksel olayların ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bu esaslar yapılacak ölçümlerin amacına göre şekillenir.

Radyasyonu belirlemek için kullanılan bütün dedektörlerin temel çalışma prensipleri benzerdir. Radyasyonun dedektör malzemesiyle etkileşime girerek iyonizasyona yol açması sonucu artı yüklü iyonlar ve elektronlar ortaya çıkar. Dedektörün aktif bölgesinde ortaya çıkan bu yükler bir elektrik alan vasıtasıyla ters yönlerde hareket ederek ilgili elektrotlarda toplanırlar ve uygun elektrik devreleri kullanılarak elektrik sinyali oluştururlar.

Burada, önemli bir nokta dedektör malzeme seçiminin ölçülecek radyasyon tipine bağlı olmasıdır. Örneğin  $\alpha$  parçacıkları veya düşük enerjili yüklü parçacıklar için bu parçacıkların katılarda alabileceği maksimum mesafe düşük olduğu için çok ince pencereci dedektörler gereklidir.

### **2.4.1. Alfa Spektrometri Sistemi**

Alfa yayımlayan radyoizotopları tespit etmek ve ölçmek amacıyla kullanılan sistemlere alfa spektrometri sistemleri denir. Tipik bir alfa spektrometri sistemi dedektör, vakum odası, elektronik bileşenler ve analiz yazılımından oluşur. Alfa spektrometrik ölçümler gaz dolu dedektörler veya yarı iletken dedektörler kullanılarak alfa parçacığının iyonlaştırma etkisi sonucu meydana gelen elektrik akımının tespiti prensibine dayanır.

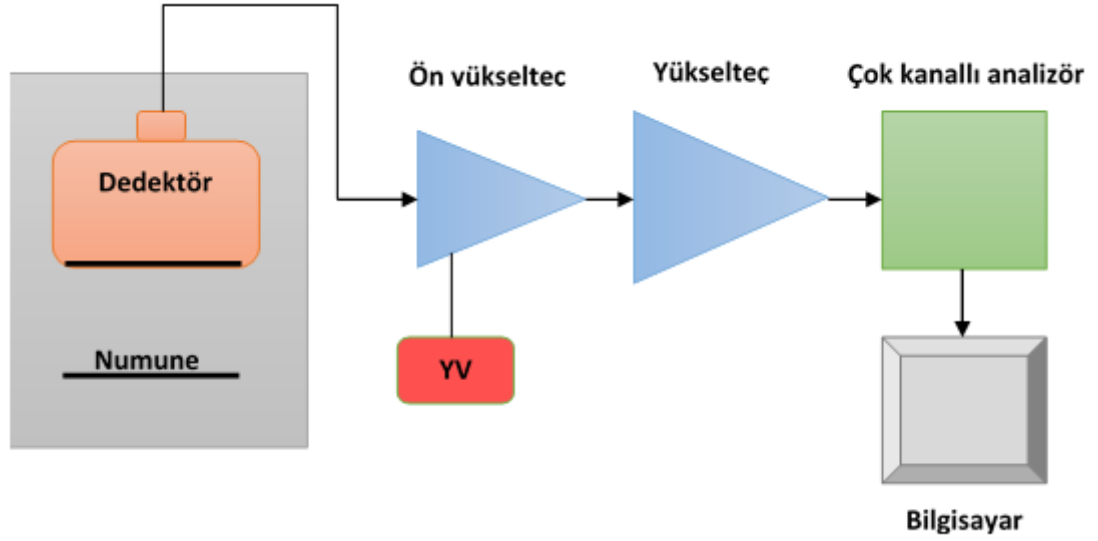


Alfa spektrometri sistemlerinde genel olarak yarı iletken tipi dedektörler kullanılır. Bu tip dedektörler içinde en çok tercih edilen ise passivated implanted planar silicon (PIPS) dedektörlerdir. PIPS dedektörlerde p- ve n-iletken tabakalar oluşturmak için ince silikon levhaya boron ve arsenik iyonları yerleştirilmiştir [Knoll, 1999].

Alfa parçacığını tespit edebilmek için alfa parçacığıyla dedektör malzemesi (yarı iletken malzeme) arasında bir etkileşimin meydana gelmesi gereklidir. Bu etkileşim sonucunda alfa parçacığının tüm enerjisinin dedektörün radyasyona duyarlı bölgesinde (aktif bölgesinde) soğurulması ile alfa radyasyonu ölçülebilir. Yarı iletken dedektörün radyasyona duyarlı bölgesine tükenim bölgesi denir ve bu bölge p-n bağlantısına voltaj uygulayarak elde edilir. Bu dedektörlerde 40-80 V değerinde voltaj uygulanarak 15 MeV'e kadar alfa enerjisini soğurmak için yeterli olabilecek en az 140 µm derinliğinde tükenim bölgesi elde edilebilmektedir. Dedektörlerde kullanılan silikon tabakanın kalınlığı 275 ve 315 µm arasında değişmektedir. Bu durumda dedektöre ulaşabilen alfa parçacıklarının ölçüm veriminin pratik olarak 100% olduğu söylenebilir [Knoll, 1999].

PIPS dedektörlerde alfa parçacıkları yarı iletken malzeme ile inelastik çarpışmaya girerek enerjilerini yarı iletken malzemeye aktarır ve malzemede iyonlaşmaya yol açar. Bu iyonlaşma sonucunda yarı iletken malzemede elektron-boşluk çiftleri (yük taşıyıcılar) oluşur. Oluşan elektron-boşluk çiftlerinin sayısı alfa parçacığının enerjisiyle doğru orantılıdır. Bu yük taşıyıcılar dedektörün elektrik alanı içerisinde ayrılırlar ve yarı iletken tabakalarda zıt kutuplu olarak toplanırlar. Yüke duyarlı bir ön yükselteç vasıtasıyla yükler toplanır ve alfa enerjisiyle doğru orantılı bir voltaj pulsu üretilir. Bu voltaj pulsu sistemde kullanılan diğer elektronik enstrümanlar vasıtasıyla işlenerek alfa spektrumu elde edilmiş olur.

Alfa spektrometri sisteminin temel bileşenleri Şekil 2.8.'de yer almaktadır.



Şekil 2.8. Alfa spektrometri sisteminde yer alan ana bileşenler.

Alfa spektrometri sistemi, detektörde meydana gelen sinyalleri işlemek ve uygun formlara dönüştürmek üzere ön yükselteç, yükselteç ve sinyal yükseklik analizörü (tek kanallı/çok kanallı analizör) gibi diğer temel cihazları kapsamaktadır. Ön yükseltecin görevi detektörden çıkan çok düşük genlikli sinyallerin genliğini yükseltmek ve ileriki aşamalar için sinyalleri biçimlendirmektir. Yükseltecin görevi ise ön yükselteçten çıkan ve genliği hala yeterli büyüklükte olmayan sinyallerin genliğini arttırmak (yaklaşık 1000 kata kadar) ve sinyalleri kendisinden sonraki cihazlar için işlenebilecek hale getirmektir. Bunun için yükselteçler sinyalleri çözünürlükleri artacak biçimde şekillendirirler. Yükselteçten çıkan sinyallerin genlikleri dedektörde soğrulan radyasyon enerjisi hakkında bilgi verdiğiinden bu sinyallerin genliklerini analiz etmek önemlidir. Bu analiz işlemlerini yapan cihazlara sinyal yükseklik analizörü denilir. Sinyal yükseklik analizörleri tek kanallı veya çok kanallı olabilir. Bu çalışmada alfa parçacığına ait enerji spektrumu elde edilmek istendiği için çok kanallı analizör (ÇKA) kullanılmıştır. Bir ÇKA kendisine gelen sinyalleri analiz eder ve bu sinyalleri genliklerine göre sıralayarak değişik kanallara yerleştirir, histogram/spektrum oluşturur. Uygun yazılımlar kullanılarak bu spektrum bilgisayar ortamına aktarılır. Bir ÇKA içerisindeki en

önemli kısım analogdan dijitalle çevirici kısımdır. Bu bölümde yükselteçten gelen analog sinyaller dijital sinyallere dönüştürülürler.

#### **2.4.2. Beta Spektrometri Sistemi**

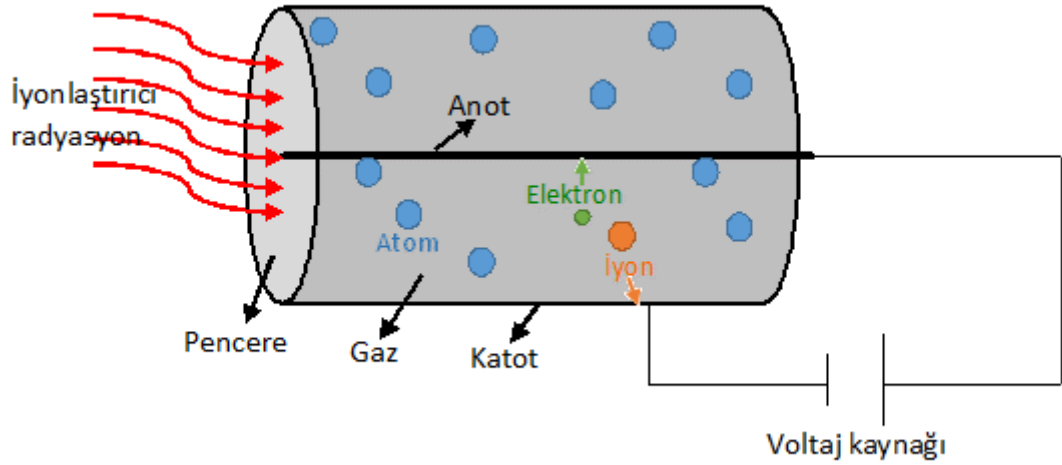
Beta radyasyonunu ölçmek için kullanılan sistemlere beta spektrometri sistemleri denir. Bu sistemlerde değişik dedektör tipleri ve ölçüm metotları kullanılabilir. Alfa radyasyonunun ölçümünde olduğu gibi beta radyasyonunu ölçebilmek için beta parçacığı ile dedektör malzemesi arasında bir etkileşimin meydana gelmesi gereklidir. Beta parçacıklarının hafif yüklü parçacıklar olmaları ve düşük enerjileri dolayısıyla madde ile etkileşimi alfa parçacıklarına kıyasla daha zayıftır. 2-3 MeV enerjiye sahip bir alfa parçacığı havada sadece 1-2 cm yol alabilirken aynı enerjiye sahip bir beta parçacığı havada enerjisini kaybetmeden metrelerce yol alabilir.

Beta parçacıklarının madde ile etkileşimi iki yol ile olur. Bu yollardan ilkinde beta parçacıkları maddenin atomlarından elektron kopararak iyonizasyona yol açarlar ve elektron-iyon çifti oluştururlar. İkinci etkileşim yolu ise yüksek enerjili beta parçacıklarının buldukları ortamda atom çekirdeklerinin elektrik alanı içerisinde X-ışınları yayımlanmasına neden olarak enerjilerini kaybetmeleri olayıdır.

Beta radyasyonunun ölçümünde en çok kullanılan iki dedeksiyon sistemi gaz dolu (akışlı) orantılı sayaçlar (PC) ve sıvı sintilasyon sayaçlarıdır (LSC). Bu sistemlerde puls yüksekliğinden yararlanılarak ve ayırma yöntemi kullanılarak hem alfa hem de beta parçacıkları aynı anda sayılabilir.

Tipik bir gaz dolu orantılı sayaç yüksek iletkenliğe sahip bakır bir gövde, bir anot teli ve ince bir pencereden oluşur. Sayacın duvarı katot olarak görev yapar. Elektrotlar birbirlerine paralel düzlem kondansatörleri olabileceği gibi anot telinin eş merkezli olarak yerleştiği silindirik biçimde de olabilir. Dedeksiyon ortamında yaygın olarak kullanılan gazlar argon, ksenon, helyum ve metandır. Bunlardan meydana gelen bir karışım da dedeksiyon ortamı için kullanılabilir. Beta parçacığı dedektörün penceresinden içeri

girerek gazı iyonlaştırır, elektron-iyon çiftleri meydana gelir. Anot ve katot arasına uygulanan gerilim nedeniyle gazın içerisinde ikincil iyonizasyonlar meydana gelir. İyonlaşma odalarında elektrotlar arasında potansiyel uygulandığında gaz içerisinde bir elektrik alan oluşturulur. Elektron bulutu pozitif potansiyelde tutulan plakaya doğru sürüklenirken pozitif yüklü iyonlar da diğer plakaya doğru sürüklenir. Gaz dolu orantılı sayacın şematik gösterimi Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. Elektronların ve iyonların bu hareketi elektronik bir devre tarafından ölçülen bir akım ve sonrasında bir puls oluşturur. Bu pulsların sayılmasıyla alfa veya beta parçacıkları sayılmış olur.



Şekil 2.9. Orantılı sayacın şematik gösterimi.

## 2.5. Numune Çözme ve Analitik Ayırma Yöntemleri

Radyoizotopun içinde bulunduğu matriksi parçalamak ve radyoizotopun tamamen ya da kısmen açığa çıkmasını sağlamak için katı numuneler çeşitli asitler veya karışımları ile muamele edilerek çözülebilir. Ayrıca tuzlarla eritiş (füzyon) ya da mikrodalga ile yüksek sıcaklık ve basınç altında çözme gibi yöntemlerle de çözülür. Bu teknikler ve bu tekniklerde kullanılan kimyasal maddeler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

## 2.5.1. Katı Matriksli Numuneler İçin Çözme Yöntemleri

### 2.5.1.1. Asitte Çözme Yöntemi

Katı numunelerin çözülmesinde asitle çözme yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla hidroklorik asit (HCl)<sub>aq</sub>, sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>ag</sub>, nitrik asit (HNO<sub>3</sub>)<sub>aq</sub>, hidroflorik asit (HF)<sub>aq</sub>, perklorik asit (HClO<sub>4</sub>)<sub>aq</sub> ve hidroklorik asit+nitrik asit (HCl+ HNO<sub>3</sub>)<sub>aq</sub> karışımı (kral suyu) denenebilir.

Hidroklorik asit; fosfat, sülfür gibi suda çözünmeyen tuzları çözmesinin yanısıra kurşun oksit (PbO<sub>2</sub>), mangan oksit (MnO<sub>2</sub>), demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) gibi yükseltgenleri de indirgeyerek çözer. Hidroklorik asidin çözücü olarak bu faydaları yanında bazı tuzlarının çözünmemesi ve bazı iyonlarla çok sağlam kompleksler vermesi gibi sakıncaları vardır. Bu tuzlar başlıca gümüş klorür (AgCl), civa(I) klorür (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), kurşun(II) klorür (PbCl<sub>2</sub>) olarak sıralanabilir.

Klorür iyonlarının bozucu etki yaptığı ve yüksek sıcaklığın istendiği hallerde sülfürik asit kullanılır. Hem yükseltgen hem de kompleksleştirici etkisi vardır. Ayrıca kurşun ve bazı karbonatlar için başarılı bir çözücüdür.

Nitrik asit de tıpkı hidroklorik asit gibi pek çok tuzu kolaylıkla çözer. Buna ek olarak civa(II) sülfür (HgS) gibi HCl'de çözünmeyen bazı sülfürleri de çözebilir. Bunun nedeni sülfür kükürdünü kolaylıkla yükseltgemesinden kaynaklanır. Bu yükseltgenme sonucunda kükürt ve sülfat oluşur.

HCl'den 3, HNO<sub>3</sub>'den 1 oranı ile hazırlanan karışıma kral suyu denilmektedir. Yukarıdaki bahsedilen asitlerde çözünmeyen numunelerin çözülmesinde kullanılır. Kral suyunun iyi bir çözücü olmasının sebebi, yapısında bolca yer alan klorun katyonları kompleks haline getirmesinden kaynaklanmaktadır.

Silikatların, tantalatların ve niyobatların çözülmesinde etkili bir çözücüdür. Özellikle toprak numunelerinde hidroklorik asit+nitrik asit karışımı ile yapılan çözme işlem sonucu çözünmeden kalan katının çözülmesinde yaygın olarak kullanılır. HF zayıf oksitleyici özelliği olmayan bir asittir. HF'nin temel

uygulaması silikatlı maddelerde silikatın, silisyum tetraflorür (SiF<sub>4</sub>) olarak buharlaştırılarak uzaklaştırılmasıdır. HF ile çalışırken borosilikatlı cam kaplar yerine teflon ya da platin kapların kullanımı uygundur.

### **2.5.1.2. Eritiş İşlemi ile Çözme Yöntemi**

Eritişler prensip olarak platin krozede yapılır. Ancak bu her zaman mümkün olmaz. Çünkü bazı numunelerde bulunan element veya bileşikler platin kroze ile alaşım yaparlar, bazı eritiş maddeleri de platini çözerler. Alaşım yapan başlıca maddeler kurşun tuzları, arsenik tuzları, civa tuzları, antimon tuzları, gümüş tuzları, bizmut tuzları, kömürleşen karbon bileşikler olarak sıralanabilir. Alkali hidroksitler, peroksit ve siyanürlerde platini çözen başlıca eritiş maddeleridir.

Asidik yapıdaki örneklerin eritişinde sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) gibi bazik özellik taşıyan eritiş maddeleri tercih edilir. Yükseltgenmenin gerekli olduğu eritiş işlemlerinde eritiş maddesi ile birlikte yükseltgeyici olarak sodyum peroksit (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılır.

Eritiş yapılırken dikkat edilecek başlıca noktalar şunlardır:

- Numune iyice ezilip eritiş maddesi ile mümkün olduğunca çok karıştırılmalıdır.
- Kroze yarıdan fazla doldurulmamalıdır.
- Isıtma çok yavaş yapılmalıdır. Ani ısıtma sonucu sıçramalar olabilir.
- Isıtma sonucunda kroze içindeki madde tamamen çözünmelidir.
- Erimiş madde donmaya terk edilmemeli, kroze sağa sola döndürülerek erimiş kütlenin mümkün olduğu kadar kabın kenarlarına yayılarak donması sağlanmalıdır.

$^{210}\text{Po}$  radyonüklidi için eritiş ile numunenin çözülmesi prosedürü uygun değildir. Çünkü  $^{210}\text{Po}$  bu sıcaklıklarda tamamen buharlaşmaktadır [Johansson, 2008].

### **2.5.1.3. Mikrodalga ile Çözme Yöntemi**

Mikrodalga ile çözme yönteminin temeli; numunenin kapalı bir sistemde kuvvetli asitle muamelesi sırasında sıcaklık ve basıncın mikrodalga ile artırılması ve yüksek sıcaklık ve basınçta numunenin termal bozunmasının artmasına dayanır. Teknik özellikle indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve plografi analizleri öncesinde numune hazırlanmasında yaygın biçimde kullanılır. Numunede yüksek çözünürlük sağlanması, kontaminasyon ve numune kaybını önlemesi, çözünme için gerekli süreyi kısaltması gibi avantajlara sahiptir. Tekniğin diğer çözme teknikleri ile kıyaslandığında çok daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaya imkân vermesi gibi üstünlükleri de vardır [Jurecic ve ark., 2014].

## **2.5.2. Radyokimyasal Ayırma ve Saflaştırma Yöntemleri**

### **2.5.2.1. İyon Değişimi Yöntemi**

Aktinitlerin diğer elementlerden ve birbirlerinden ayrılması şartlandırılmış iyon değiştirici reçinelerde adsorpsiyon karakteristiklerinin farklı oluşundan kaynaklanır. İyon değiştirici reçineler iyonik fonksiyonel gruplar içeren çözünmez gözenekli örgü benzeri yapılardır. Fonksiyonel grubun yükü reçinenin katyon ya da anyon değiştirici olarak kullanılacağını gösterir. İyon değişimi sürecinde reçine ve örnek biraraya geldiğinde karşıt iyonlar aynı yüklü örnek iyonları ile yer değiştirir. Nötral moleküller ve fonksiyonel grupla aynı yüklü moleküller reçinede tutulmaz ve adsorplanmadan geçer. Reçinede tutulan iyonlar daha sonra reçineden desorbe edilir (uzaklaştırılır).

Tipik katyon değiştirici reçineler 6rneğin  $\text{SO}_3^{2-}$  gibi anyonik fonksiyonel gruba bağlı stiren-divinil benzen polimerinden oluşabilir.

Fonksiyonel gruba bağlı değişebilen karşıt iyonlar fonksiyonel grup ile zıt y6kl6d6r. Karşıt iyon genelde  $\text{H}^+$ 'dır ve s6lfo fonksiyonel grup ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) ile s6lfonik asit ( $\text{SO}_3\text{H}^-$ ) grubunu oluşturur. Karşıt iyonlar katyon değişim s6recinde benzer y6kl6 6rnek katyonları ile yer değiştirir. 6nk6 reçinenin fonksiyonel gruplarının karşıt iyonlar için seçiciliği tutulacak 6rnek iyonlarından daha azdır.

### **2.5.2.2. 6z6c6 Ekstraksiyon Y6ntemi**

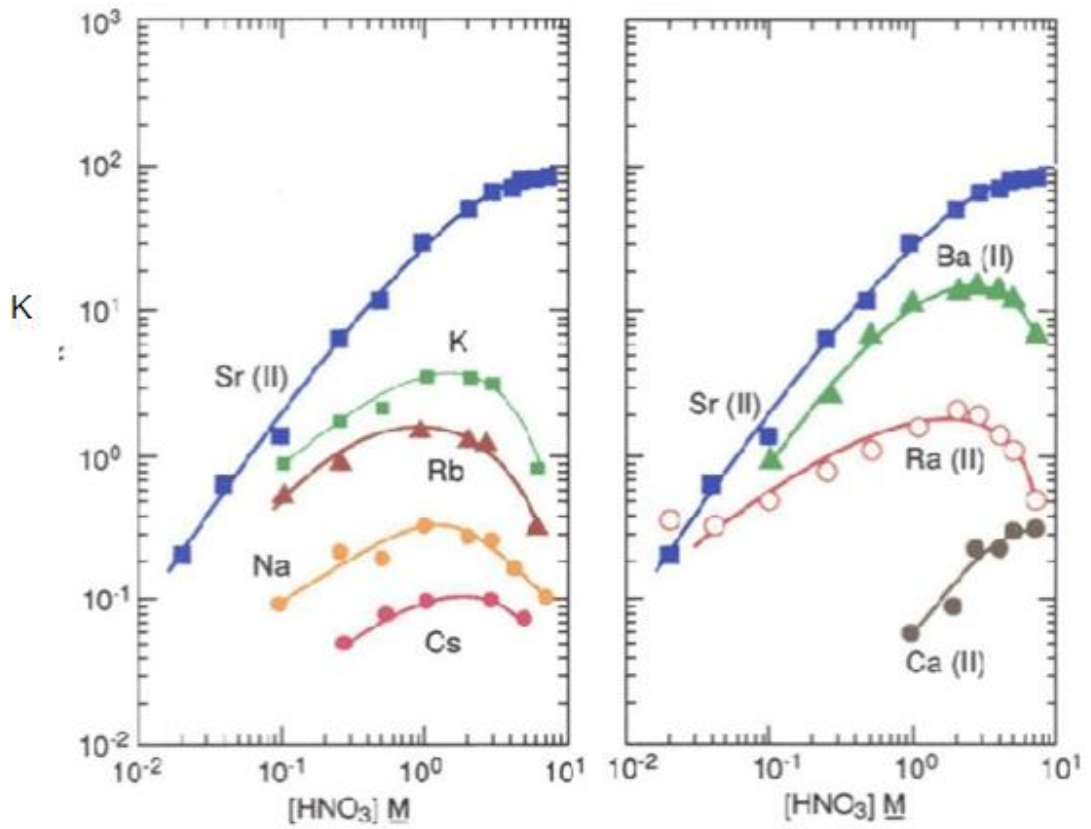
6z6c6 ekstraksiyonu y6ntemleri farklı elementlerin organik ligandlarla kararlı kompleksler oluşturma yeteneklerine dayanır. Oluşan kompleksler suda 6z6nmez ancak benzen, ksilen, siklo hekzan, karbon tetraklor6r, n-heptan ya da diğer organik 6z6c6lerde 6z6lebilir. Birbiri ile karışmayan sulu ve organik fazlar birbiri ile dengeye geldiğinde polar olmayan ya da zayıf polar 6zellik g6steren kompleksler sulu fazdan organik faza transfer edilirken kompleksleşmemiş elementler sulu fazda kalırlar. Aktinitlerin ekstrakte edilebilirliği değerlikleri açısından bakıldığında  $\text{IV} > \text{VI} > \text{III} > \text{V}$  şeklinde azaldığı için aktinitler genellikle tetravalent halde ekstrakte edilirler. Ekstraksiyonun verimi sulu fazın asitliğine de bağlı olduğundan sulu fazın asitliği değiştirilerek aktinitlerin diğer elementlerden seçici bir şekilde ayrılması yapılabilir. Aktinitlerin 6z6c6 ekstraksiyonu genellikle bir organik solvent ve organik kompleksleştirici ajanlarla geekleştirilir.

Kompleksleşirici ajanın seçimi ekstrakte edilecek elementin doğasına bağlıdır. Triuril amin, tri-izo-oktilamin, metil-trikarpi amonyum hidroklor6r, etilendiamin tetraasetikasit, tri-n-b6tilfosfat ve dib6til-N,N,-dietil karbamil fosfat gibi maddeler ekstrakte edici olarak kullanılabilir.



### 2.5.2.3. Ekstraksiyon Kromatografisi Yöntemi

Son yıllarda yüksek seçiciliğe sahip reçinelerin geliştirilmesi ile ekstraksiyon kromatografisi yöntemi özellikle eser miktarlardaki aktinitlerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Burada organik bir ekstraktant inert ve gözenekli reçineye adsorpsiyon ya da kapiler etkisi ile tutturulur. Kaplanmış reçine kolona transfer edilir ve şartlandırılır. Örnek geçtiğinde ilgilinenilen aktinitler seçici olarak reçine üzerine adsorplanır. Safsızlıkların elimine edilmesinden sonra aktinitler uygun elüe ediciler kullanılarak kolondan alınır. Örnek olarak Şekil 2.10.'da bazı iyonların farklı HNO<sub>3</sub> derişimlerinde koşullandırılmış Stronsiyum reçinede (Sr-reçine) tutulma faktörlerini içeren grafikler verilmiştir.



Şekil 2.10. 23-25 °C'de bazı iyonların Sr-reçinede farklı HNO<sub>3</sub> derişimlerine duyarlılıkları [Eichrom, 2019].

Sr-reçine ile; stronsiyum (Sr) yaklaşık %100, baryum (Ba) %5, kalsiyum (Ca) %0,2, potasyum ise %0,8, sodyum ise %0,1 tutulmaya sahiptir. Şekil 2.10 'de yer alan grafiğe detaylı incelendiğinde 8M HNO<sub>3</sub> ortamında koşullandırılmış reçinede Sr'un kolonda tutulacağı, diğer iyonların çok büyük bir kısmının asitle beraber kolondan süzüleceği görülmektedir.

## 2.6. Hidrojeller

Üç boyutlu ağ yapısına sahip su emici polimerlere hidrojel denir. Hidrojeller su tutma özelliklerinden dolayı su içerisinde şişerler. Şişme durumunda çapraz bağlı polimer zincirinden oluşan yapılarını korurlar. Tanımsal olarak bir polimerin hidrojel olarak kabul edilebilmesi için toplam ağırlığın en az %10'u kadar yapısında su tutması gerekir. Yapıda tutulan su miktarı, hidrojinin yapısına göre kuru ağırlığının yüzlerce katına kadar ulaşabilir. (Lowman ve Peppas, 1999; Pal, Banthis ve Majumdar, 2009). Polimer ağının su tutma özelliği hidrofilik (su emici) grupların varlığından kaynaklanmaktadır.

Hidrojeller, kimyasal (kovalent veya iyonik) ya da fiziksel çapraz bağlı yapılarından dolayı suda çözülmezler. Çapraz bağlar, hidrojellerin ağ yapılı ve fiziksel olarak dayanıklı olmalarını sağlar [Okay, 2010; Singh ve ark., 2010; Tanriverdi, 2007]. Hidrojelleri oluşturan hidrofilik polimer molekülleri, kimyasal bağlarla, iyonik etkileşim, hidrojen bağlanma, van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler gibi diğer kohezyon kuvvetleri ile çapraz bağlanırlar [Özgündüz, 2006].

Hidrojeller, fiziksel özellikleri ve bağ yapılarının uygun olmasından dolayı medikal işlemlerde, ilaç yapımında, tekstil ve boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [Peppas ve ark., 2000; Saraydın ve Karadağ, 2000]. İnorganik bir silikajel olan Trisyl, katyonik boyar maddelerin tutulmasında kullanılmıştır [Karadağ, Saraydın ve Aydın, 1998]. Ağır metallerin tutulması işlemleri, özellikle akrilamid ve sodyum aljinat tabanlı hidrojellerin bir diğer önemli kullanım alanıdır.

## **2.7. Hidrojellerin Sınıflandırılması**

Hidrojeller, hazırlanma yöntemlerine, içerdikleri yan gruplara, fiziksel yapılarına, çapraz bağlanma özelliklerine, kaynaklarına, su tutma özelliklerine ve kimyasal kararlılıklarına göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmanın ayrıntısına Sezgin ve Gökalp'ın çalışmalarında ulaşılabilir [Sezgin, 2007; Gökalp, 2009].

## **2.8. Hidrojellerin Sentezlenmesi**

Kimyasal yöntem ve radyasyon ile ışınlama yöntemi hidrojel sentezlenmesinde kullanılan en temel iki yöntemdir. Aynı monomer kullanılsa bile bu iki yöntem sonucunda farklı fiziksel özelliklerde polimerler elde edilir [Wang ve ark., 2011]. Aşağıda, bu tez çalışmasında kullanılan yöntem olan radyasyon ile hidrojel sentezlenmesinin detayına yer verilmiştir.

### **2.8.1. Radyasyon ile Hidrojel Sentezlenmesi**

Radyasyon ile ışınlama yaparak hidrojel sentezi, makro radikallerin karşılıklı olarak yeniden birleşmesi olarak tanımlanabilir. Radyasyonun madde ile etkileşimi sonucu reaktif ürün, iyonlar ve serbest radikaller oluşur. Bu iyonlar ve serbest radikaller buldukları ortam molekülleri ile reaksiyona girerler. Farklı polimer zincirlerinde bulunan radikallerin pozisyonları elverişliyse yeniden birleşirler. Bu birleşmenin ardından, zincirler arasında yeni kovalent bağlar oluşur. Oluşan bu yeni bağların miktarı yeteri derecede büyükse sistemde çözünmez bir jel meydana gelir. Gama ışınlanması yöntemiyle yapılan polimerizasyonun ve çapraz bağlanmanın diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır.

Bu yöntem, başlatıcı ve katalizör gibi kimyasallar kullanılmadığı için ve istenmeyen kalıntılar ortaya çıkmadığı için temiz bir yöntem olarak adlandırılır. Polimerizasyonun katı, sıvı ve gaz fazlarında yapılabilir olması

ve bir çapraz bağlayıcıya ihtiyaç duyulmaması bu yöntemin diğer avantajlarıdır [Torun, Şolpan ve Güven, 2014; Chang ve Zhang, 2011].

## 2.9. Hidrojellerde Suyun Korunumu

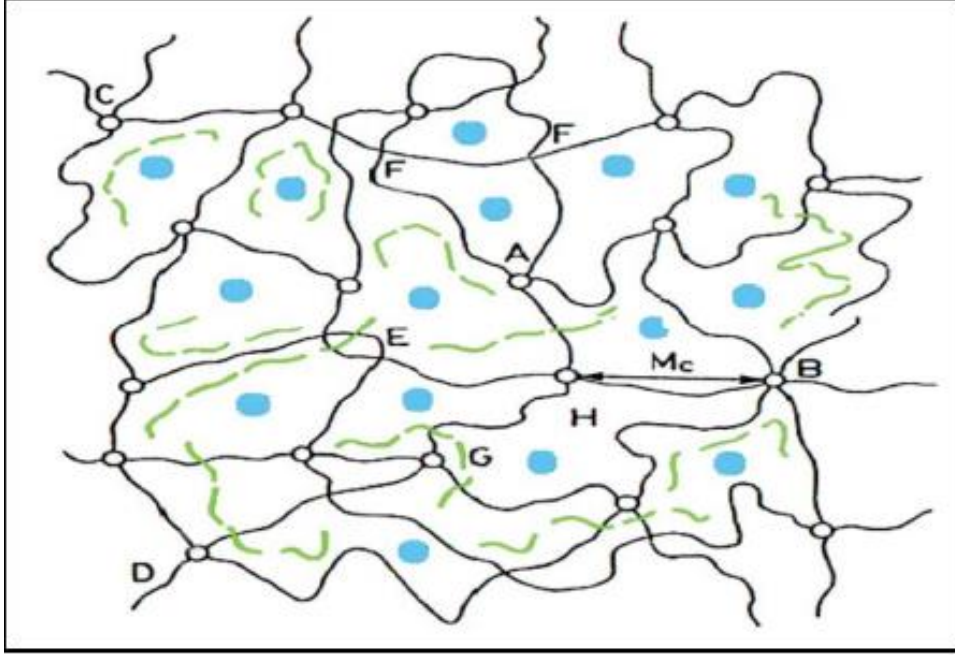
Polimer yapılar, sahip oldukları –OH, –NH<sub>2</sub>, –COOH, –COOR hidrofilik yapılar sayesinde hidrojel özelliği gösterirler. Su, bu yapılar ile etkileşime girerek hidrojen bağları oluşturur ve çapraz bağlı polimerin Şişmesi ile bu yapıların etrafında bir büyüme olur. Hidrojellerin su tutma kapasitesi kullanım alanlarının temelini oluşturur. Bir hidrojinin yapısındaki su miktarı, o hidrojin kalitesini ve fonksiyonelliğini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Hidrojellerde bulunan su molekülleri, bulunma durumuna göre e tipe ayrılır.

Polimer ile hidrojen bağı oluŐturmayan ve saf su gibi davranan suya *serbest su* denir.

Polimere zayıf bağlı, erime ve donma sıcaklıkları serbest suya göre kaymış olan suya *ara yüzey suyu* denir.

Polimere hidrojen bağları ile bağlanmış suya ise *bağlı su* denir.

Şekil2.11’de Şişmiş bir hidrojeldeki su eŐitleri gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Çapraz bağlı hidrojinin yapısı.

A: Dört fonksiyonlu çapraz bağlar, B: Çok fonksiyonlu çapraz bağlar, C-D: Zincir uçları, E: Dolaşmış ve birbirine karışmış polimer zincirler, F: İki zincir takılması, G: Çapraz bağlanmamış küçük zincirler, Mc: İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesi, H: Çapraz bağlar arasındaki boşluk, : Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzleneren çözücü [Özgündüz, 2006].

## 2.10. IPN veya İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Hidrojeller

Yarı iç-içe girmiş polimerler (yarı-IPN'ler) ve iç içe geçen polimerler (IPN'ler), biyomedikal ve farmasötik uygulamalar için yenilikçi materyaller olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yapılar oluşurken öncelikli olarak bir polimer sentezlenirken ardından diğer polimerik yapı bu oluşan yapı ile çapraz bağlanmaktadır. Üç boyutlu polimerik yapı diğer polimer yapı içerisine girerse "yarı-IPN" olarak adlandırılmaktadır. İç içe geçmiş bu polimerlerden bir tanesi çapraz bağ içerirken diğeri içermemektedir. IPN sistemlerini kimyasal bağlara dayanarak sınıflandırmak mümkündür:

**-Kovalent yarı IPN:** Çapraz bağlı iki ayrı polimer sistem tarafından tek bir polimerik ağ oluşturulur.

**-Kovalent olmayan yarı IPN:** Polimer sistemlerinden sadece biri çapraz bağlanmıştır.

**-Kovalent olmayan tam IPN:** İki ayrı polimer bağımsız olarak çapraz bağlanır.

## 2.11. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller, özellikle son on yılda tıp, eczacılık, tarım, biyomedikal, gıda endüstrisi, telekomünikasyon ve daha pek çok alanlarındaki uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

Kontakt lensler, yara bandaj malzemeleri, ilaç salım sistemleri, organ mühendisliği ürünleri ve hijyenik ürünler hidrojellerin tıp ve medikal sektörlerindeki temel kullanım alanlarındandır [Rosso ve ark., 2003; Magnin ve ark., 2004].

Su saflaştırma işlemi, iyon değişimi uygulamaları, tarım ilaçlarının kontrollü salınımı, kromatografik işlemler, petrol ve yağ atıklarından suyun uzaklaştırılması, atık sularda ağır metal kontrolü ve çeşitli malzemelerde paslanma ve yıpranmanın önlenmesi gibi endüstrinin hemen hemen bütün alanlarında yaygın kullanılmaktadır.

## 2.12. Hidrojellerde Karakterizasyon

Polimerlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın kullanılanları; ısıl, mekanik, spektroskopik parametrelerin belirlenmesi ve şişme özelliklerinin irdelenmesine yönelik metotlardır.

Hidrojellerin karakterizasyonunda termal ve spektroskopik özelliklerinin yanında ağ yapının araştırılarak belirlenmesi, şişme özelliklerinin araştırılması ve difüzyon mekanizmasının irdelenmesi gerekir.

Polimerlerin yapı analizinde kullanılan spektroskopik yöntemlerin en yaygın olanı infrared spektroskopisidir. Diğer taraftan UV-görünür bölge spektroskopisi ile nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR) tekniklerinde yaygın kullanıldığı görülmektedir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirilmektedir.

### 2.13. Adsorpsiyon

Bir kuvvet vasıtasıyla iki faz arasındaki ara yüzeye madde birikmesi olayına adsorpsiyon denir. Soğurucu faza ya da birikmenin olduğu yüzeye adsorplayıcı, soğurulan maddeye ise adsorplanan denir. Fiziksel ve kimyasal diye sınıflandırılan iki türlü adsorpsiyon vardır.

*Fiziksel adsorpsiyonda* yalnızca göreceli olarak zayıf moleküller arası kuvvetler yer alırken, *kimyasal adsorpsiyonda* adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasında bir kimyasal bağ oluşur. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Fiziksel adsorpsiyonda elektron paylaşımı veya transferi olmaz. Etkileşimler tamamen tersinirdir, aynı sıcaklıkta desorpsiyon oluşabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bağlanma olayı vardır ve tersinir değildir.

Fiziksel adsorpsiyon bölgeye özel olmayabilir. Adsorplanan moleküller tüm yüzeyi kaplayabilirler. Bu olay, katı adsorbentin yüzey alanını belirlemeye imkan verir. Kimyasal adsorpsiyon ise bölgeye özeldir, adsorplanan moleküller o bölgede sabit kalırlar.

Fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı kimyasal adsorpsiyona göre daha düşüktür, ancak adsorpsiyon mekanizmasının ısı genellikle belirleyici bir özellik değildir. Fiziksel adsorpsiyonda meydana gelen adsorpsiyon olayı düşük kuvvetlerle gerçekleştirildiği için, olay sonunda ortaya çıkan enerji miktarı düşüktür. Ortaya çıkan bu enerji adsorbent ile etkileşimde bulunan adsorplanan arasındaki bağları kırmak için yeterli değildir. Sonuç olarak,

yüzeye bağlanan türlerin özellikleri tamamen korunmaktadır [Do, 1998]. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık ile ters orantılıdır [Weber, 1972].

Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ile adsorbent ara yüzeyinde bir elektron transferi ve kimyasal bağlanma olayı mevcuttur. Dolayısıyla kimyasal adsorpsiyon tersinmez ve tek tabakalıdır [Bergmann ve Machado, 2016]. Adsorpsiyon sırasında dışarı verilen ısı, tepkime ısısından daha fazladır. Kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gereklidir ve sıcaklıkla doğru orantılıdır.

### **2.13.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

Adsorpsiyon olayına etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları; adsorplananın derişimi, sıcaklık, pH ve tuz türü derişimi olarak sıralanabilir. Adsorpsiyon işlemlerinin çalışma koşulları, belirli metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması için adsorbent performansını en üst düzeye çıkarmak için optimize edilmektedir. Adsorbentin verimini artırmak için öncelikli olarak adsorbentin kimyasal yapısı belirlenerek ilgilenilen adsorban ile uygunluğu araştırılmalıdır [Kumar, Khan ve Haq, 2014].

#### **2.13.1.1. Derişim Etkisi**

Adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu arttıkça, adsorbenttin yüzeyinde adsorbe olan molekül sayısı da artar. Kimyasal adsorpsiyonda, belirli bir konsantrasyonun üzerinde adsorblanan maddenin miktarı sabit kalmaktadır. Bunun sebebi; adsorbent üzerine tek tabaka kaplanmadan sonra daha adsorblanan maddenin olmayışından kaynaklanmaktadır.

#### **2.13.1.2. pH Etkisi**

Adsorpsiyon yüzey etkileşim mekanizması olduğu için, adsorplanacak madde, bulunduğu ortamda yer alan çözeltilinin asidik veya bazik olmasına



göre fonksiyonel gruplar içerir. Çözeltinin pH değeri adsorbent maddenin yüzey özelliklerini etkileyerek adsorplanacak madde ile etkileşiminde önemli rol oynamaktadır [Yu ve ark., 2014]. Çözelti pH değeri adsorplanacak maddenin yüzey ile etkileşimini önemli oranda etkilemektedir. Çözelti içinde bulunan adsorplanacak madde, katı faz yüzeyindeki aktif bölgeler üzerinden yüzeye tutunmaktadır ve genel olarak da maddelerin nötr oldukları pH aralıkları adsorpsiyon hızının en yüksek olduğu aralıklardadır [Kobyta ve ark., 2005]. Ortam nötr olmadığı durumlarda ortamda hidrojen ( $H^+$ ) ve hidroksit ( $OH^-$ ) iyonları bulunduğu için bu iyonların adsorplanma yetenekleri çok güçlüdür.

Bu sebeple bu iyonlar adsorplanacak madde ile yüzeye tutunma yarışına gireceklerdir ve adsorplanacak maddenin yüzeye tutunma olasılığı azalacaktır [Saha ve ark., 2013]. Ortamın nötr olduğu pH değerlerinde, adsorbent madde yüzeyi ile sadece adsorplanacak madde etkileşime girecektir [Yan ve Viraraghavan, 2003]. Adsorbent yüzeyin anyonik olması durumunda, yüzeyinde daha fazla metal iyonu adsorbe edebilmektedir [Feng, Guo ve Liang, 2009].

#### **2.13.1.3. Tuz Etkisi**

Polimerlerin yapılarında yer alan ve iyonlaşabilen gruplar, ortamda bulunan tuz iyonları ile etkileşerek adsorpsiyon için olması gereken aktif merkezleri doldururlar. Bu olay adsorpsiyonun azalmasına neden olur.

#### **2.13.1.4. Sıcaklık Etkisi**

Adsorpsiyon proseslerinin genelinde ekzotermik reaksiyonların etkin olması sebebiyle, sıcaklığın azalmasıyla çoğu zaman adsorplama derecesinde artma gözlemlenir. Adsorpsiyon mekanizmalarında meydana gelen entalpi değişimi, adsorplanma olayının endotermik veya ekzotermik reaksiyon olmasından kaynaklanmaktadır.

### 2.13.1.5. Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorbentlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Adsorbentler, polar veya apolar olabilmektedir. Polar adsorbentlerde elektriksel kuvvetler etkin iken apolar adsorbentlerde dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır. Adsorbentin gözenekli yapısı ve tanecik büyüklüğü de, adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli faktörlerdendir.

Adsorbent yapısında yer alan safsızlıklar adsorpsiyon olayını etkilemektedir. Bu etmenler, adsorbentin kimyasal ve fiziksel özelliklerini büyük ölçüde değiştirmesi sebebiyle adsorplanan madde miktarını da değiştirmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasında adsorbentlerin özelliklerinin yanısıra, adsorplanan maddelerin elektriksel yük yoğunlukları, polar–apolar yapıları, iyon ve molekül çapları önemli etmenler olarak sayılmaktadır.

### 2.13.2. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

Çözelti ortamında gerçekleştirilen adsorpsiyon araştırmalarında, adsorpsiyon olayını net bir şekilde açıklayabilmek için bazı adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması gerekmektedir.

Bu parametrelerin çözelti derişimi, adsorbentin miktarı ve adsorbentin yapısı ile nasıl değişim gösterdiği de yorumlanabilir. Bu sebepten ilk bakılması gereken parametre, çapraz bağlı adsorbentin birim kütlesi başına soğurulan madde miktarıdır. Çapraz bağlı adsorbentin birim kütlesi başına soğurulan madde miktarı,  $q_e$ , Eşitlik 2.19 yardımı hesaplanabilmektedir [Şolpan ve ark., 2003; Karadağ ve Üzüm, 2005].

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{C_o - C_{eq}}{m} * V \quad (2.19.)$$

Eşitlik 2.19 kullanılarak 1,0 g adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı,  $q_e$  hesaplanabilir.

Eşitlikte yer alan,

$C_o$ ; çözeltinin başlangıç derişimi

$C_{eq}$ ; çözeltinin denge derişimi

$V$ ; çözelti hacmi

$m$ ; adsorbentin kütlesidir.

Eşitlik 2.19 yardımıyla hesaplanan,  $q_e$  değerlerinin çözeltinin denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağlı polimer ve çözeltide çözünen madde arasında gerçekleşen adsorpsiyon hakkında bize bilgi sağlayabilir.

Adsorbent ve çözünen arasında gerçekleşen adsorpsiyon olayı için üzerinde durulması gereken bir diğer önemli parametre ise çapraz bağlı polimerin adsorplama gücünü tanımlayıcı bir parametre olan, adsorpsiyon yüzdesidir. Adsorpsiyon yüzdesi (% Ads) Eşitlik 2.20 kullanılarak hesaplanır.

$$\%Ads = \frac{C_b}{C_o} * 100 \quad (2.20.)$$

Eşitlikte 2.20'de yer alan,  $C_b$ ; adsorbent tarafından adsorplananın derişimini,  $C_o$  ise başlangıç derişimini göstermektedir.

Çözünenlerin, bir sulu faz ve adsorbent arasındaki dağılımları genellikle, dağılma katsayısı ile tanımlanabilir. Dağılma katsayısı,  $K_d$ , çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkilidir ve Eşitlik 2.21 yardımı ile hesaplanabilir [Schwarte ve Peppas, 1998; Şahiner ve ark., 1998; Missana ve ark., 2003].

$$K_d = \frac{C_b}{C_{eq}} * \frac{V}{m} \quad (2.21.)$$

Burada,  $K_d$ ; dengedeki dağılım katsayısını,  $C_{eq}$ , çözeltiliye ait denge derişimi,  $C_b$ ; adsorbent tarafından adsorblanan çözünenin derişimi,  $V$  çözeltili hacmi ve  $m$ ; adsorbentın kütlesini tanımlamaktadır.

### 2.13.3. Adsorpsiyon İzotermi

Belirli bir miktar adsorbent ile temas ettirilen çözeltilerde adsorpsiyon dengesi kurulma aşamasına kadar çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorbent yüzeyindeki derişimle dengeye gelinceye kadar azalır. Adsorpsiyon denge koşullarının oluşmasının ardından adsorplanan maddenin çözeltili ortamındaki derişimi sabit kalır. Bu durumda sabit sıcaklıkta adsorplanan maddenin miktarı derişimin bir fonksiyonu olarak tanımlanır.

Adsorpsiyon izotermi; sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişiminin, adsorbentın birim ağırlığında, adsorplanan çözünen derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmektedir [Chowdhury, 2010]. Adsorpsiyon denge durumunu aydınlatabilmek amacıyla birçok adsorpsiyon izoterm modelleri önerilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında Freundlich, Langmuir adsorpsiyon izotermiyle birlikte Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi detaylı incelenmiştir.

#### 2.13.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon modeli ilk olarak kimyasal adsorpsiyonu temsil etmesi amacıyla geliştirilmiştir. Ancak bu model aynı zamanda tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon olayları için de geçerli olmuştur. Langmuir adsorpsiyon izotermi; adsorplanmış olan maddenin tek tabaka molekülü olduğu, yüzeyin homojen olduğu, yüzeye tutunan moleküller arasında yanıl etkileşimlerin olmadığını ve aynı enerjiye sahip adsorbent yüzeyinde bulunan sabit sayıda alanın

adsorpsiyonla tersinir olduğu varsayımına dayanmaktadır. Adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin adsorpsiyon hızı aynıdır [Moral, 2006]. Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki Eşitlik 2.22 ile ifade edilmektedir [Theodore ve Ricci, 2010; Tan ve ark., 2008].

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_{eq}}{Q} \quad (2.22.)$$

Eşitlik 2.22'de;

$q_e$ : Adsorbentin birim başına adsorpladığı madde miktarı ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

$C_{eq}$ : Denge şartlarında çözültide kalan maddenin derişimi ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$Q$ : Adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

$b$ : Yüzey bağlanma enerjisi ile ilgili sabit ( $\text{L mmol}^{-1}$ )

Langmuir adsorpsiyon izotermine ait olan sabitler;  $Q$  ve  $b$  sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma enerjisini ifade etmektedir.  $C_{eq}/q_e$  'e karşı  $C_{eq}$  değerlerini grafik ettiğinde elde ettiğin doğrunun eğimi  $1/Q$  değerini, kayma değeri ise  $1/Qb$  değerlerini vermektedir [Çevik, 2008].

### 2.13.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Homojen olmayan yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona uygulanmaktadır. Bu izoterm modelinin geçerli olabilmesi için adsorpsiyonun absorplanan seviyede molekölün yapısında bir değişiklik olmadan sadece fiziksel bir işlem olması gerekir. Freundlich adsorpsiyon izotermi Eşitlik 2.23 ve 2.24 denklemleri ile ifade edilir [Dakiky, ve ark., 2002].

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.23.)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.24.)$$

Eşitlikte yer alan;

$q_e$  = Birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan çözünen madde miktarı (mmol g<sup>-1</sup>)

$C_e$  = dengede adsorplanmadan çözültide kalan çözünen derişimi (mmol L<sup>-1</sup>)

$n$  = Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit

$K_f$  = Adsorpsiyon kapasitesi (mmol g<sup>-1</sup>)'dir.

$K$  ve  $n$  adsorpsiyon hızına ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

Burada  $\log q_e$ 'ye karşılık  $\log C_e$  grafiğı çizildiğinde  $K_f$  eğrinin  $\log q_e$  eksenini kestiğı değeri ve  $1/n$  eğim değerini verir.  $K_f$  değeri adsorpsiyon kapasitesi ile ilgilidir. Eğimin yani  $1/n$  parametresinin yüksek olması ise adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon kuvvetinin etkili olduğunu gösterir. Freundlich eşitliğine göre adsorplanan miktar artan derişim ya da basınç ile doğru orantılı olarak artar [Çevik, 2008].

### 2.13.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi

D-R izotermi; Langmuir ve Freundlich izotermine göre daha genel bir bakış açısına sahiptir. D-R izotermi; sabit bir bağlanma potansiyeli veya enerjinin homojen dağıldığını düşünmez. D-R izoterminde adsorplanma bölgelerinin enerjilerinin Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilir. İyonik türler ilk önce enerji olarak en uygun bölgelere bağlanırlar ve çok tabakalı adsorpsiyonda bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşir. D-R izotermi Eşitlik 2.25 ile ifade edilmektedir.

$$\ln q = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (2.25.)$$

Burada:

$q$  = Adsorplanan maddenin derişimi, (mmol L<sup>-1</sup>)

$q_m$  = Adsorplayan maddenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mmol g<sup>-1</sup>)

$\beta$  = Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit

$\varepsilon$  = Polayni potansiyeli

Polayni potansiyeli,  $\epsilon$ , Eşitlik 2.26. kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.26.)$$

Burada;

R = Gaz sabiti (R=8,314 kJ mol<sup>-1</sup>)

T = Mutlak sıcaklık, (K)

q'e karşı  $\epsilon^2$  grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilirse, bu durum adsorbentin uygun ve tutma bölgelerinin enerjisinin az olduğunun göstergesidir. Maksimum tutma kapasitesi  $q_m$  ve tutulma enerjisi E grafiği kesen nokta ve doğrunun eğimi kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$E = -2\beta^{-1/2} \quad (2.27.)$$

Burada:

E: Adsorpsiyon enerjisi (kJ mol<sup>-1</sup>)

Eğer adsorpsiyon enerjisi 8–16 kJ mol<sup>-1</sup> aralığında ise, bu proseste iyon değişimi baskın halde olabilir [Şencan, 2006].

#### **2.13.4. Adsorpsiyon Termodinamiği**

“Thermo” sıcaklık ve “dynamic” değişim kelimelerinden termodinamik meydana gelmiş olup, sıcaklık değişimi manasına gelmektedir. Doğanın en önemli fenomenlerinden biri, tüm değişimlere ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında, enerji emilimi, enerjinin yayılması ve bir tür enerjinin başka bir enerjiye dönüştürülmesi söz konusudur. Bir sistemdeki farklı enerji türleri arasındaki ilişkilerin araştırılması termodinamiğin konusudur. Birbirleriyle reaksiyona giren iki

madde termodinamikte sistem olarak tanımlanmaktadır. Bir sistem bir çevrede yer almaktadır. Çevre ve sistem bir arada evreni oluşturur. Fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşen bir olayda; termodinamik; bu dönüşüm sırasında sistemin iç enerjisini, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini belirlemektedir. Bu parametrelerin reaksiyon koşullarına bağımlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlarla beraber yol alan termal olayların ve özellikle reaktiflerin ısısal özelliklerinin, entropinin ve entalpinin irdelenmesi ile reaksiyonların kendiliğinden gerçekleşme ve denge koşulları hakkında bilgi edinmemizin yanı sıra genel bir değerlendirme yapmamızı sağlamaktadır.

Termodinamiğin ilgi alanı denge halindeki sistemlerdir. Bir reaksiyonda değişimin olup olmayacağı konusunda teoriler öne sürer, ancak gerçekleşen reaksiyonun mekanizmasını ve hızını açıklamaz. Gerçekleştirilecek kinetik çalışmaları sonucunda bu bilgileri elde edilebilir. Maddenin yapısındaki depolanmış tüm enerjinin toplamına "entalpi" denir ve H ile temsil edilir. Kimyasal reaksiyonlarda, ürünlerin entalpilerinin toplamı ile reaktiflerin entalpileri arasındaki fark reaksiyonun veya tepkimenin entalpisi olarak adlandırılır ve  $\Delta H^\circ$  ile temsil edilir. Standart  $\Delta H^\circ$  değerleri pozitif veya negatif olabilir. Bu ilgili reaksiyonun endotermik veya ekzotermik göstermektedir.

Entropi ifadesi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin boyutunu ifade eder. Yani sistemde çalışmaya (işe) dönüştürülemeyen enerji miktarıdır. Genel olarak kimya ve termodinamik alanlarında ifade edilen bu kavram, herhangi bir bilgide belirsizlik değeri olarak da adlandırılır. Bir sistemin düzensizliği arttıkça, sistemin entropisi de artar, bu da sistemin yararlı işler sağlama yeteneğinin azaldığı anlamına gelir.

Adsorpsiyon olayında adsorplanan madde adsorbent yüzeyinde birikmektedir. Dolayısıyla daha düzenli bir yapıya geçtiği için entropi değerinde azalma görülmektedir. Bir reaksiyonda denge koşullarında bir reaksiyonun istemli gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini gösteren termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak isimlendirilmektedir. Sabit basınç (Gibbs



serbest enerjisi) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilmektedir.

Bu çalışmada Gibbs serbest enerjisi kullanılarak reaksiyonun istemlilik derecesi araştırılmıştır. Bu kapsamda, istemli olarak meydana gelen reaksiyonlarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçme ve entropisini en yüksek değere çıkarma eğilimi göstermektedir. Yani bu gibi reaksiyonlarda serbest enerji azalır, ve dolayısıyla standart  $\Delta G^\circ$  negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde gibbs serbest enerjisinde bir değişiklik olmaz. Bu sebepten  $\Delta G^\circ$  sıfırdır.  $\Delta G^\circ$ 'nin pozitif olması, reaksiyonun zıt yönde farklı bir deyişle istemsiz yönde ilerleyeceğini göstermektedir. Eşitlik 2.28 kullanılarak  $\Delta G^\circ$  belirlenebilir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.28.)$$

Burada;

$\Delta G^\circ$ = Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol<sup>-1</sup>)

$\Delta H^\circ$  = Standart Entalpi değişimi (kJ mol<sup>-1</sup>)

$\Delta S^\circ$ = Standart Entropi değişimi (kJ mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

T= Mutlak sıcaklık (K)

R= Gaz sabiti (R=8,314 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini belirlemek için:

$$K = C_a / C_{eq}$$

K = Adsorpsiyon denge sabiti

$C_a$  = Adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg g<sup>-1</sup>)

$C_{eq}$  = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg L<sup>-1</sup>)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K (denge sabiti) Eşitlik 2.29 kullanılarak adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K \quad (2.29)$$

Eşitlik 2.30'dan faydalanılarak,  $\ln K$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı grafik edilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi  $\Delta H^\circ$ 'i ve kayma noktası da  $\Delta S^\circ$ 'i verecektir.

$$\ln K = [(\Delta S^\circ - \Delta H^\circ) / R] 1/T \quad (2.30.)$$

$\Delta H^\circ$ ' in  $\geq 0$  olması adsorpsiyon prosesinin endotermik,  $\Delta G^\circ$ 'nin  $< 0$  olması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermektedir.  $\Delta S^\circ \geq 0$  olması hali katı-çözelti arasında rastlantısallığın artığını ifade etmektedir.

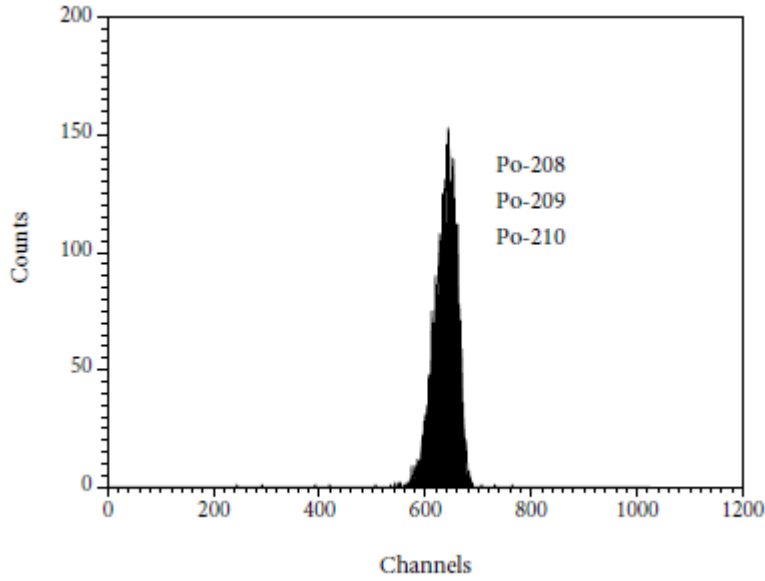
### 3. RADYASYON ÖLÇÜM SİSTEMLERİ

#### 3.1. Alfa Spektrometri Sistemi

##### 3.1.1. Alfa Spektrometre

Çevresel örneklerde aktivite genellikle mBq seviyeleri ile birkaç Bq seviyeleri arasında olduğundan yüksek sayım verimli ve düşük doğal fon seviyelerine sahip ölçüm sistemlerine ihtiyaç vardır.

Alfa parçacıklarının ölçümü parçacığın iyonlaştırıcı etkisi kullanılarak yapılır. Ölçümler gaz dolu iyonlaştırıcı dedektörler veya yarı iletken dedektörler kullanılarak iyonlaştırma sonucu meydana gelen elektrik akımının tespiti prensibine dayanır. Kullanılan diğer bir ölçüm yöntemi de sıvı sintilasyon sayım (LSC) yöntemidir. Şekil 3.1'de  $^{210}\text{Po}$  ve izleyiciler  $^{208}\text{Po}$  ve  $^{209}\text{Po}$  izotoplarına ait LSC spektrumu gösterilmiştir. Sistemin enerji çözünürlüğünün alfa sayımı için yetersiz olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3.1. Sıvı sintilasyon sayım sistemi kullanılarak elde edilmiş  $^{208}\text{Po}$ ,  $^{209}\text{Po}$  ve  $^{210}\text{Po}$  spektrumu.

Yüksek çözünürlüğe sahip alfa spektrometrik ölçümler yarı iletken dedektörler kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan alfa spektrometresi, vakum odacığı, vakum odacığı içinde bulunan Canberra 7401 model 450 mm<sup>2</sup> aktif alanlı yarı iletken (*passivated implanted planar silicon*) PIPS dedektör, Accuspec A8K MCA kartı ve Genie 2000 yazılım programını içeren sisteminden oluşmaktadır. Şekil 3.2.'de bu çalışmada kullanılan alfa spektrometrik sistem ve bileşenleri verilmiştir.



Şekil 3.2. Ölçümlerde kullanılan alfa spektrometrik sistem ve bileşenleri.

Aynı anda iki ölçüm yapabilmek için sistemde bulunan paslanmaz çelikten yapılmış ve çok düşük doğal fon seviyesine sahip iki sayım hücresi kullanılmıştır. Hücrelerin sayım hücreleri ve yarı iletken dedektörler Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Alfa sayım hücreleri ve PIPS dedektörlerin görüntüsü.

Sayım hücresindeki hava basıncı 0,13 – 2,67 kPa aralığında vakum pompası vasıtasıyla kontrol edilebilir valflar üzerinden kolayca ayarlanabilmektedir. Sayım hücresi içerisinde düşürülen hava basıncı alfa parçacığının havada soğurulma olasılığını yok ederek dedektöre ulaşmasını sağlamaktadır.

PIPS dedektörlerde p- ve n- iletken tabakalar oluşturmak için ince silikon levhaya boron ve arsenik iyonları yerleştirilmiştir. Pasifleştirilerek yerleştirilmiş yüzeyinden dolayı, silikon yüzey bariyer (*silicon surface barrier-SSB*) dedektörlerin aksine (SSB dedektör, buharlaştırılmış metal temas yüzeyine sahiptir), PIPS dedektöre el ile dokunulabilir ve pamuk vasıtasıyla izopropil alkol kullanılarak temizlenebilir.

PIPS dedektörlerde düşük ters kaçak akımından dolayı sıcaklık değişiminden kaynaklı pik kayması minimize olur ve gürültü katkısı düşüktür. PIPS dedektörün giriş penceresinin iyon kaplanmış ve ince olması çözünürlüğün daha iyi olmasını sağlamaktadır.

Sistem bir bilgisayara bağlanarak spektrum gözlenmiştir ve veriler depolanmıştır. Sistemde ticari olarak elde edilebilen Canberra Genie-2000 Basic Spectroscopy Software – Version 2.0 kullanılmıştır.

### **3.1.2. Kalibrasyonlar**

Alfa spektrometrik sistemde ölçümü yapılan radyoizotopu doğru tespit edebilmek için enerji kalibrasyonuna, tespit edilen radyoizotopun aktivitesini doğru hesaplayabilmek için de verim kalibrasyonuna ihtiyaç vardır. Kalibrasyon yapmak için kullanılan kaynakların geometrisi ölçümü yapılacak kaynağın geometrisi ile aynı olmalıdır.

Bu çalışmada ticari olarak temin edilebilen her biri  $1\text{kBq} \pm \%30$  aktiviteye sahip Plutonyum-239 ( $^{239}\text{Pu}$ ), Amerikyum-241 ( $^{241}\text{Am}$ ) ve Küriyum-244 ( $^{244}\text{Cm}$ ) kalibrasyon kaynakları kullanılmıştır.

#### **3.1.2.1. Enerji Kalibrasyonu**

Enerji kalibrasyonu yapmak demek spektrometrik sistemde kullanılan çok kanallı analizörün her bir kanalının hangi enerjii göstereceğini belirlemek demektir. Çünkü elde edilen bir spektrumda kanal numarası bize ölçülen radyoizotop ile ilgili hiçbir bilgi vermezken, enerji kalibrasyonu yapılmış bir spektrumda okuduğumuz pik enerjisi bize ölçülen radyoizotopun ne olduğu bilgisini verir. Alfa spektrometrik bir sistemin enerji kalibrasyonu (enerjiye karşılık kanalın ayarlanması), ilgilenilen enerji aralığında alfa yayımlayan birden fazla radyoizotopu içeren bir radyoaktif standart kaynağın sayımından elde edilen bir spektrumla yapılır. Bu çalışmada kullanılan alfa spektrometri sisteminin sayım hücrelerinin belirlenen raf pozisyonları için enerji kalibrasyonu karışık alfa katı standart kaynak kullanılarak yapılmıştır. Sistemin enerji kalibrasyonunu yapmak için kullanılan kaynakla dedektör arasındaki mesafe 11 mm olarak seçilmiştir. Böyle uzun bir mesafenin seçilmesinin nedeni dedektörü kalibrasyon kaynağından kaynaklı

istenmeyen bir kirlenmeden korumak ve aynı zamanda geometri farklılığının etkilerini en aza indirmektir.

<sup>239</sup>Pu, <sup>241</sup>Am ve <sup>244</sup>Cm alfa kaynaklarının yayımlanma olasılığı en yüksek olan enerjileri kullanılarak enerji kalibrasyonu yapılmıştır.

### 3.1.2.2. Verim Kalibrasyonu

Kaynaktan çıkan alfa parçacıkları bütün yönlerde doğru hareket edeceği için çıkan alfa parçacıklarının ancak belli bir kısmı dedektörün radyasyona duyarlı alanına ulaşacaktır. Sayım sisteminde tespit edilen alfa parçacığı sayısının kaynaktan çıkan alfa parçacığı sayısına oranına sayım verimi denir. Alfa spektrumunda elde edilen enerji piklerine ait sayım hızlarının aktiviteye çevrilebilmesi için sisteme ait bir sayım verimi değerine, bu sayım verimi değerini tespit etmek için de verim kalibrasyonuna ihtiyaç vardır. Belirlenen bir geometri için sistemin sayım verimi değeri ya da kısaca verimi alfa enerjisinden bağımsızdır. Verim, örnek çapına, dedektörün radyasyonuna duyarlı alanının çapına ve örnek ile dedektör arasındaki mesafeye bağlıdır.

Verim değerini hesaplamak için birkaç farklı yöntem vardır. Bunlardan biri aktivitesi bilinen ve birkaç farklı radyoizotop içeren standart referans bir kaynak kullanmaktır. Bu referans kaynak alfa spektrometri sisteminde sayılarak her bir alfa enerjisine ait sayım hızları tespit edilir. Sayım hızları ve aktiviteleri bilindiği için de verim değeri kolayca hesaplanır.

Elinizde ölçebileceğiniz aktivitesi bilinen standart referans bir kaynak yoksa verim değerini hesaplamamanın bir diğer yolu da örnek ve dedektör geometrisini kullanarak katı açı hesabı yapmaktır. Örnek ve dedektör arasındaki katı açığı hesaplayarak verim değerini elde etmek mümkündür.

Eğer bir disk kaynağın yarıçapı (a), dedektör ile kaynağın mesafesi (h) ve dedektörün yarıçapı (r) biliniyorsa, Eşitlik 3.1 yardımıyla dedektörün verim değeri hesaplanabilir [Oosterom, Strackee, 1983]:

$$\varepsilon = 0.5 \left( 1 - \frac{h}{\sqrt{h^2+r^2}} \right) - \frac{3}{16} \left( \frac{ar}{h^2} \right)^2 \left( \frac{h}{\sqrt{h^2+r^2}} \right)^5 \quad (3.1.)$$

Yine elinizde ölçebileceğiniz aktivitesi bilinen standart referans bir kaynak yoksa verim değerini hesaplamanın bir diğer yolu da örnek ve dedektör geometrisi parametrelerini kullanarak Monte-Carlo simülasyonu yapmaktır [Geryes ve ark., 2009]. Uygun bir Monte-Carlo simülasyon kodu kullanılarak sisteme ait sayım verimi değerini teorik olarak tespit etmek mümkündür.

Alfa spektrometrik ölçümlerde en yaygın kullanılan bir diğer yöntem de sayım verimi değerinin doğrudan değil de dolaylı olarak hesaba katıldığı izleyici kullanma yöntemidir. Bu yöntemde, aktivitesi belirlenmek istenen radyoizotop ile birlikte aktivitesi önceden bilinen başka bir radyoizotopun da ölçümü yapılır. Aktivitesi bilinen bu radyoizotopa *izleyici* denir. Sayım sisteminde ölçümler yapıldıktan sonra izleyicinin pik alanı ve aktivitesinin oranı kullanılarak aktivitesi bilinmeyen radyoizotopun pik alanından aktivitesi hesaplanır. Bir başka anlatımla, izleyicinin pik alanının aktivitesine oranından izleyici için sayım verimi bulunmuş olur. Verim değeri aktivitesi bilinmeyen radyoizotop için de aynı olacağından, bu verim değeri kullanılarak aktivitesi bilinmeyen radyoizotopun aktivitesi hesaplanır. Bu yöntemin en büyük avantajı ayrıca bir kimyasal verim değerini hesaplamaya ihtiyaç kalmayacak olmasıdır. Çünkü izleyici için hesaplanan sayım verimi değeri kimyasal verim değerini de içermektedir.

Alfa spektrometre kullanılarak, yapılan kalibrasyon ve ölçümlerde dedektör ile örneği taşıyan raf arasındaki mesafe, üçüncü raf seviyesi (11 mm) referans alınarak yapılmıştır. Bu çalışmada dedektörün sayım verimi katı açısı ve izleyici teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.



### 3.1.3. Doğal Fon Radyasyonu

Dedektör hücresinde bir radyasyon kaynağı veya bir örnek olmadan yapılan ölçümlerde spektrumda gözlenen radyasyona doğal fon radyasyonu denir. Doğal fon radyasyonunun bulunulan ortama göre çeşitli kaynakları vardır. Kozmik radyasyon, çevremizde bulunan toprak, taş, su, yapı malzemeleri ve ortamda bulunabilecek diğer yapay radyasyon kaynaklarının hepsi birer doğal fon radyasyonu kaynağıdır. Bunların yanı sıra dedektörün veya sayım hücresinin kirlenmiş olması da doğal fon radyasyonunu arttıran faktörlerdir. Doğal fon radyasyonunu belirlemek amacıyla yapılan doğal fon sayımı her örnek sayımından önce veya belli periyotlarla tekrarlanması gereken önemli bir işlemdir. Doğal fon sayımı sayım için kullanılan her bir hücre için ayrı ayrı belirlenmelidir. Elde edilen doğal fon sayımı sonuçları aktivite hesabında net sayım hızını belirlemede düzeltme olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, örnek sayımlarında kullanılan dedektör-kaynak mesafesine yerleştirilen boş gümüş disk saydırılarak doğal fon sayımı  $^{210}\text{Po}$  için belirlenmiştir.

## 3.2. Beta Spektrometri Sistemi

### 3.2.1. Orantılı Sayaçlar

Çevresel radyoaktivite derşimlerinin belirlenmesinde kullanılan dedektörler için gelişmiş alternatif sistemler olmasına rağmen, genellikle gaz orantılı detektörler kullanılmaktadır. Gaz akışlı orantılı sayıcılar hem alfa yayımlayan hem de beta yayımlayan radyoizotopların radyoaktivite seviyelerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Dedeksiyon ortamında en fazla tercih edilen gazlar argon, ksenon, izobütan, helyum ve metandır. Bir tüp bu gazlardan biri veya ikisinin karışımı ile de doldurulabilmektedir. Sistem içerisinde gazın iyonizasyonu sonucu oluşan elektrik alan sayım sistemi yardımıyla algılanmaktadır. Alfa ya da beta radyoaktivitelerinin belirlenmesinde kullanılan sayım sistemlerinin ince pencere, çok iyi zırhlanmış, gaz akışlı orantılı sayıcıların kullanılması tercih

edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan farklı modellerde düşük zemin sayımlı toplam alfa/beta sayım sistemi Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. PIC WPC 9550 model otomatik ve PIC MPC 9604 model çoklu detektörlü olmak üzere iki ayrı düşük zemin sayımlı alfa/beta sayım sistemi.

Bu tarz sayıcı sistemlerinde dikkat edilmesi gereken bir takım hususlar vardır. Çevresel numunelerde belirlenecek doğal radyoaktivite derişimleri çoğunlukla düşük seviyelerde olması sebebiyle kullanılan sayım sisteminin çok düşük *zemin sayım* seviyesine ulaşması ve yüksek duyarlılık özellikleri göstermesi istenmektedir.

Ayrıca örneklerde toplam alfa radyoaktivitesi değerlendirilmeleri yapılırken, örnek miktarına dikkat etmek gerekmektedir. Artan kalıntı miktarı radyasyonun *öz-soğurma* etkisini artırarak daha az sayıda parçacığın detektöre ulaşmasına sebep olmaktadır.

Detektörün verim değerini etkileyen en önemli olaylardan biri de, *geri saçılma* (backscattering) olayıdır. Radyasyonun türü ve enerjisinin bir

fonksiyonu olan geri saçılma dolayısıyla meydana gelen hataları bertaraf edebilmek için numune ve referans kaynağın aynı fiziksel ve geometrik özelliklere sahip olmasını sağlamak gerekmektedir. Sayım sonucu üzerine etki eden diğer bir faktör ise geometrik etkidir. Radyasyon, kaynaktan küresel ( $4\pi$ ) geometri ile çıkar ve dedektör tarafından algılanan kısmı sayılabilir. En yüksek verim numunenin dedektörün hassas hacmi içinde yer alması ile sağlanabilmektedir.

### **3.2.2. Kalibrasyonlar**

Orantılı sayaçlarda örnek sayımından önce voltaj ve verim kalibrasyonlarının yapılmış olması gerekmektedir. Voltaj kalibrasyonu dedektör sisteminin çalışma voltajı aralığını tespit etmek için, verim kalibrasyonu da önceki başlıklarda anlatıldığı üzere sistemde elde edilen sayım hızını aktivite değerine çevirmek için yapılır.

#### **3.2.2.1. Voltaj Kalibrasyonu**

Bu çalışmada kullanılan sistemin voltaj kalibrasyonunu yapmak için aktivitesi bilinen stronsiyum-90 ( $^{90}\text{Sr}$ ) beta kaynağı kullanılmıştır. Çalışma voltajı eğrisini oluşturmak için ilk etapta dedektöre 705 V voltaj değeri uygulanarak  $^{90}\text{Sr}$  ölçümü yapılmıştır. Daha sonra dedektöre uygulanan voltaj değerinde 30 V'luk artışlar yapılarak ölçümlere devam edilmiştir. Son olarak 1875 V değeri uygulanarak voltaj eğrisini oluşturma ölçümleri tamamlanmıştır. Uygulanan voltaj değerlerine karşılık elde edilen sayım değerlerini gösteren grafik Şekil 5.1'de verilmiştir. Çalışma voltajı eğrisi sistemde yüklü yazılım tarafından otomatik olarak oluşturulur ve plato eğimi her basamakta yazılım tarafından hesaplanır. Platodaki eğimin %3'den küçük olduğu voltaj değeri çalışma voltajı olarak seçilebilir. Çalışmada kullanılan sistemde bu eğim %1 civarında hesaplanmıştır ve dedektörün çalışma voltajı 1515 V olarak belirlenmiştir. Bu voltaj değerinde beta yayımlayan radyoizotoplar en yüksek verimle sayılabilmektedir.

### 3.2.2.2. Verim Kalibrasyonu

Orantılı sayılarda sayım verimi sabit bir geometride kalıntı miktarına bağı olarak değiştiği için bu çalışmada  $^{210}\text{Pb}$  aktivitesinin belirlenmesinde kullanılacak verim eğrisini oluşturmak için farklı kalıntı miktarlarında  $\text{PbSO}_{4(k)}$  örnekler hazırlanmıştır. Örnek hazırlamak için Isotope Products'tan temin edilen standart  $^{210}\text{Pb}$  kaynağı ( $2,609 \pm 0,08 \text{ Bq g}^{-1}$ ) kullanılmıştır. Standart  $^{210}\text{Pb}$  çözeltisinden gravimetrik olarak bilinen aktivitede çözelti alınarak 4 adet deiyonize suya eklenmiştir. Bu çözeltiler içerisine yine gravimetrik olarak  $\text{Pb}^{2+}$  taşıyıcısında farklı miktarlarda ilaveler yapılmıştır. Bu numuneler infrared lamba altında kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve 15 mL 8 M  $\text{HNO}_{3(aq)}$  çözeltisinde çözülmüştür. Sr-Reçine kolonu, 50 mL 8 M  $\text{HNO}_{3(aq)}$  çözeltisiyle şartlandırılmıştır. Bu aşamadan sonra numuneye uygulanan prosedür,  $^{210}\text{Pb}$  standartlar için de birebir uygulanmıştır. Planşetlerde elde edilen  $\text{PbSO}_{4(k)}$  miktarları tartılarak kayıt altına alınmıştır. Hazırlanan standartlar 30 gün boyunca desikatörde bekletilerek  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$  dengesinin oluşması beklenmiştir. Dedektörlerin sayım verimi 5 ile 60 mg  $\text{PbSO}_{4(k)}$  kalıntı miktarları aralığı için belirlenmiştir.

### 3.2.3. Doğal Fon Radyasyonu

Orantılı sayıcılarda doğal fon sayımı örneğin sayıldığı geometri ile bire bir aynı geometride boş planşet sayımı alınarak gerçekleştirilmiştir. Doğal fon sayım süresi örnek sayım süresi ile aynı tutulmuştur. Doğal fon sayım hızı 20 farklı doğal fon radyasyonu sayım sonucunun ortalaması alınarak belirlenmiştir.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polimerlerin hazırlanmasında, monomer olarak akrilamid (AAm) Merck, sodyum aljinat (NaAlg) Aldrich,  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$  Sigma Aldrich,  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  Sigma Aldrich,  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  Merck, Askorbik Asit Sigma Aldrich,  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  Sigma Aldrich,  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  Merck,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  Merck,  $\text{CaCl}_2$  Merck, Sr-reçine (4,4'(5')-di-t-bütilsiklo heksan 18-taç-6) 1-oktanol) (100-150  $\mu\text{m}$ ) eichrom firmalarından sağlanmıştır.

Kullanılan radyoaktif referans çözeltiler;  $^{209}\text{Po}$  standart çözeltisi,  $^{210}\text{Po}$  standart çözeltisi,  $^{210}\text{Pb}$  standart çözeltileri Eckert-Ziegler firmasından temin edilmiştir.

Saf su olarak ultra saf su kullanılmıştır. Polimer sentezinde kullanılan monomer ve reaktiflerin formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kopolimerlerin sentezinde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları

Madde	Kimyasal formülü	Kısa gösterim
Akrilamid (propen amid)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$	AAm
Sodyum Aljinat	$(\text{C}_{12}\text{O}_{13}\text{H}_{14})_n$	NaAlg
Kalsiyum Klorür	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$

### 4.2. Kullanılan Cihazlar

- Çalkalamalı inkübatör (Nüve ST 30 Model)
- pH metre (Eutech Instruments Ion 510, pH)

- Magnetik karıştırıcı- ısıtıcı (DAIHAN Scientific MSH-20A)
- Infrared spektroskopisi (Thermo Scientific Nicolet İS10)
- Etüv (Nüve FN 500)
- Ultrasonik banyo (Selectra Ultrasons)
- Hassas terazi (Sartorius D200)
- Santrifüj (Universal 320R Hettich)
- Alfa Spektrometri (Canberra 7401)
- Orantılı Sayıcılar (MPC 9604 Ultra düşük zemin sayımlı sayım sistemi)
- Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Varian marka AA280FS)
- Termogravimetri cihazı (Perkin Elmer Pyris 1 model)

FTIR ve TGA analizleri Hacettepe Üniversitesi araştırma laboratuvarlarında yapılmıştır.  $^{210}\text{Po}$  /  $^{210}\text{Pb}$  radyoaktivite analizleri ise Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Radyasyon ve Hızlandırıcı Teknolojileri Daire Başkanlığının laboratuvarlarında yapılmıştır.

### **4.3. Örnekleme ve Örnek Hazırlama**

Tütün numuneleri Ege, Karadeniz, Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde en çok üretim yapan 11 il dikkate alınarak toplanmıştır. Tütün örnekleri alınan iller Adıyaman, Adıyaman (Çelikhan), Aydın, Bitlis, Diyarbakır, İzmir, Malatya, Muş, Tunceli, Trabzon, Samsun, Ordu'dur.

Tütün örneklerinden bazıları doğrudan yetiştiricinin tarlasından alınmışken, bazıları ise tütün satıcılarından temin edilmiştir. Tütün örneklerinin yapısında bulunan radyoizotopların etrafa veya bulunduğu kaba bulaşması, yapışması veya homojenliğinin bozulması gibi problemler olmadığı için örneklerin taşınmasında özel taşıyıcı kaplara ve yerinde ön örnekleme işlemlerine ihtiyaç duyulmamıştır.

Laboratuvara getirilen tütün numuneleri öncelikle bir etüv içerisinde  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutulmuş tütün numunelerinde tanecik boyutunu küçültmek ve böylece daha homojen olmasını sağlamak amacıyla numuneler

bir öğütücü vasıtasıyla öğütülmüştür. Daha sonra, tekrar bir etüv içerisinde 80 °C'de numunelerin çevresel nemi giderilerek kuru ağırlıkları ve nem oranları tespit edilmiştir. Tartım işlemlerinden hemen sonra numunelerin ortam neminden etkilenmemesi için plastik kaplarda muhafazası sağlanmıştır.

#### **4.3.1. Numunelerin Çözünmesi**

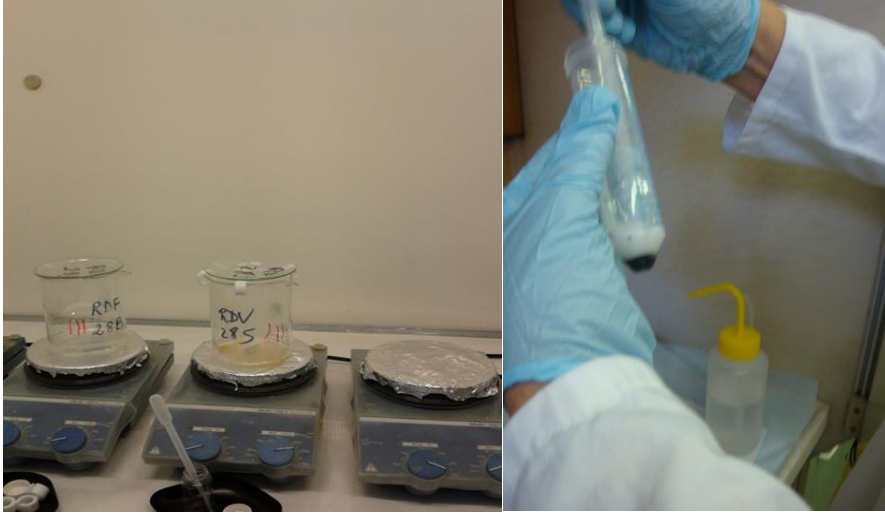
Katı matriksli numunelerde doğru radyoaktivite değerinin belirlenmesinde en önemli basamaklardan biri de numunenin çözünmesi basamağıdır. Numunenin çözünmesinde uygulanabilecek metotlar önceki bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

Bu çalışmada iki farklı numune çözme tekniği kullanılarak bütün numunelerinin çözünmesi sağlanmıştır. İlk olarak asit karışımları ile numunenin çözünmesi prosedürü, daha sonra da asit ile katı-sıvı ekstraksiyonu (leaching) işlemi kullanılmıştır. Bu çalışmada; numune çözme işlemi için en uygun prosedürün belirlenebilmesi amacıyla Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA), Türkiye Atom Enerjisi (TAEK) ve National Physical Laboratory (NPL) tarafından üretilmiş olan referans maddelerden faydalanılmıştır. Tütün ile benzer matrikse sahip olması sebebiyle referans madde olarak çay numunesi seçilmiştir.

##### **4.3.1.1. Asit Karışımları ile Numunelerin Çözünmesi**

Nem değeri belirlenen numunelerinden yaklaşık olarak 1-2 g arasında tartılarak beherlere alınmıştır. Numunenin üzerine gravimetrik olarak  $^{209}\text{Po}$  (50 mBq mL<sup>-1</sup>) izleyicisinden ve Pb<sup>2+</sup> (20 mg mL<sup>-1</sup>) taşıyıcı çözeltisinden ilave edilmiştir. Daha sonra, 20 mL derişik HNO<sub>3(aq)</sub> (%65'lik) çözeltisinden eklenip çözünebilmesi için numune bir gece bekletilmiştir. Isıtıcı üzerinde 80 °C'de sabit sıcaklıkta, çeker ocak içerisinde numune buharlaştırılıp tam kuruluğa ulaşmadan önce, numuneye 20 mL derişik HNO<sub>3(aq)</sub> eklenip buharlaştırma işlemi devam ettirilmiştir. Yapılan son işlem bir kez daha tekrar edilir ve 2 mL

derişik  $H_2O_{2(aq)}$  (% 30) eklenmiş ve ardından çözeltiliye üç defa 20 mL derişik  $HCl_{(aq)}$  eklenip her adımda buharlaştırmaya devam edilmiştir. Tam kuruma sağlandıktan sonra numune 15-20 mL, 2 M  $HCl_{(aq)}$  çözeltilisinde çözünerek, radyokimyasal ayırım işlemine geçilmiştir. Şekil 4.1'de asitle tütün numunelerinin çözülme işlemi görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.1. Tütün numunelerinin asitle çözülmesi işlemi.

#### 4.3.1.2. Asit ile Katı-Sıvı Ekstraksiyon İşlemi ile Numunelerin Çözünmesi

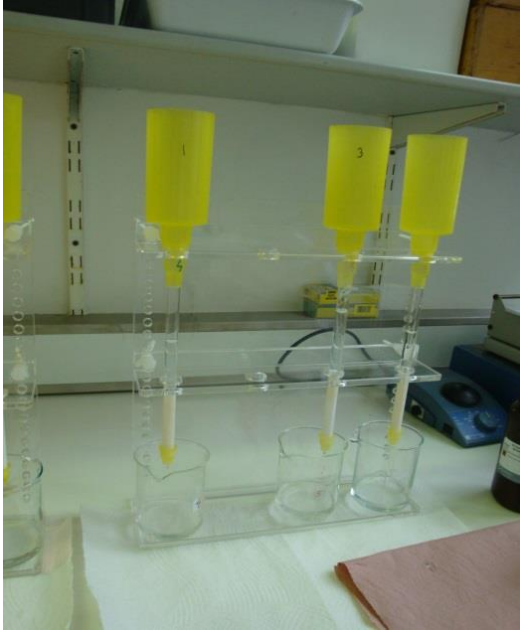
Nem değeri belirlenen numunelerinden yaklaşık olarak 1-2 g arasında tartılarak beherlere alınmıştır. Numunenin üzerine gravimetrik olarak  $^{209}Po$  ( $50 \text{ mBq mL}^{-1}$ ) izleyicisinden ve  $Pb^{2+}$  ( $20 \text{ mg mL}^{-1}$ ) taşıyıcı çözeltilisinden ilave edilmiştir. Numunenin üzerine 40 mL derişik  $HNO_{3(aq)}$  ilave edilmiş ve iki gün numune bekletilerek, ısıtıcı üzerinde  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen kalıntı, 30 mL, 2 M  $HCl_{(aq)}$  çözeltilisinde çözülmüştür. Çözünmeyen kısım var ise 3500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenerek, üstteki çözelti alınmış ve çözünmeyen kısım atılarak, radyokimyasal ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir.



#### 4.4. Radyokimyasal Ayırma

##### 4.4.1. Stronsiyum (Sr) Reçine Kullanarak Radyokimyasal Ayırma

3 g Sr-reçine tartılarak, 10 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında kolon içerisine doldurulmuştur. Hazırlanan bu kolondan 3 mL dakika<sup>-1</sup> akış hızında 100 mL saf su geçirilerek reçinenin şişmesi sağlanmıştır. Ardından yine aynı akış hızıyla 100 mL, 1 M HNO<sub>3(aq)</sub> geçirilmiştir. Kolonun ön şartlandırılması için 100 mL, 2 M HCl<sub>(aq)</sub> kolondan geçirilmiştir.



Şekil 4.2. Stronsiyum reçine ile hazırlanmış kolonlar.

Analiz için hazırlanan numune kolondan 1 mL dakika<sup>-1</sup> akış hızı ile geçirilmiştir. Numune tamamen kolondan geçtikten sonra, 50 mL, 2 M HCl<sub>(aq)</sub> çözeltisi kolondan geçirilmiştir. Bu aşamadan sonra temiz bir beher kolonun altına yerleştirilmiştir.

<sup>210</sup>Po'nun, <sup>210</sup>Bi ve <sup>210</sup>Pb'dan ayrılma tarihi ve saati not edilmiştir. <sup>210</sup>Po radyoizotopunu seçimli sıyırmak için 6 M HNO<sub>3(aq)</sub> çözeltisinden, 60 mL kolona yüklenmiş ve <sup>210</sup>Po kolondan sıyırılıp alınmıştır.

Ardından temiz yeni bir beher konularak tarih ve saat  $^{210}\text{Pb}$  için kayıt edilmiştir. 6 M  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  çözeltisinden, 60 mL kolona yüklenmiş ve  $^{210}\text{Pb}$  seçimli sıyırılıp alınmıştır.

#### 4.5. Alfa Spektrometri ile $^{210}\text{Po}$ Aktivitesinin Ölçümü

##### 4.5.1. Şartların Optimizasyonu ve Kaynak Hazırlanması

##### 4.5.1.1. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılacak Diskin Belirlenmesi

Farklı metal diskler için kimyasal verim değerleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. 150 mL, 0,5 M  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  ortamında 120 dakika süre ile 70-75 °C'de gerçekleştirilen 0,85 Bq aktiviteye sahip  $^{210}\text{Po}$ 'nun adsorpsiyon işlemi sonucu farklı metal diskler üzerinde kimyasal verim değerleri

Disk Türü	Kimyasal Verim Değeri (%)
Gümüş	90
Bakır	83
Çelik	83

Numune içerisindeki  $^{210}\text{Po}$ 'u yüksek verim ile adsorplayabilmek için gümüş (%99,99 saflıkta ve 19 mm çapında) diskler kullanılmıştır. Diskler kullanılmadan önce seyreltik HCl asit içerisinde birkaç dakika bekletilerek saf su ile yıkanmıştır. Disk taşıyıcıya yerleştirilen disklerin arka yüzeyleri vidalanarak polonyumun diskin tek bir yüzeyine toplanması amaçlanmıştır. Adsorpsiyon işlemi boyunca, örnek çözeltinin içerisine gümüş disk yerleştirilerek diğer ortam parametreleri ayarlandıktan sonra çözeltinin üstü parafilmle sıkıca kapatılmıştır.

#### **4.5.1.2. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Asit Hacminin Belirlenmesi**

$^{210}\text{Po}$ 'nun gümüş disk üzerine birikimi için kullanılan asidin hacmi ve derişimi (asitliği) oldukça önem arz etmektedir. İyi bir geri kazanım için, HCl asit oldukça uygun bir asittir. pH 1-2 arasında olacak şekilde 30, 50, 65, 80, 100, ve 120 mL HCl çözeltisi içerisinde aktivitesi bilinen  $^{209}\text{Po}$  ilave ederek, 70 °C ortam sıcaklığında 230 rpm'de 2 saat adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaynaklar alfa spektrometride saydırılarak en yüksek verim değerinin elde edildiği ortam olarak, pH 1-2 arasında 80 mL HCl asit olduğu tespit edilmiştir.

#### **4.5.1.3. Adsorpsiyon İşlemleri için Ortam Sıcaklığının Belirlenmesi**

Adsorpsiyon süresince ortam sıcaklığı oldukça önemli bir parametredir. Bunun nedeni polonyumun uçucu özelliğidir [Johansson, 2008]. Polonyumun adsorpsiyon verimini artırabilmek için ortam sıcaklığının belirlenmesi çalışmasında; pH 1-2 arasında 80 mL HCl çözeltisi içerisinde aktivitesi bilinen  $^{209}\text{Po}$  ilave ederek, 230 rpm'de 2 saat adsorpsiyon işlemi 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C ve 100 °C olmak üzere farklı sıcaklıklar için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaynaklar alfa spektrometrede saydırılarak en yüksek verim değerinin elde edildiği sıcaklık, optimum ortam sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda; adsorpsiyon süresince optimum ortam sıcaklığı 90 °C olarak belirlenmiştir.

#### **4.5.1.4. Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi**

Polonyumun disk üzerine yüksek verim ile adsorpsiyon işlemi için en önemli parametrelerden biri de adsorplanma süresidir. Bu optimum sürenin belirlenmesi için; pH 1-2 arasında 80 mL HCl çözeltisi içerisinde aktivitesi bilinen  $^{209}\text{Po}$  ilave ederek, 90 °C'de, 230 rpm'de 30 dakika, 60 dakika, 120 dakika ve 240 dakika olmak üzere farklı süreler için adsorpsiyon işlemi

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaynaklar alfa spektrometrede saydıkları en yüksek verim değerinin elde edildiği süre optimum süre olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum süre 4 saat olarak belirlenmiştir.

#### 4.5.1.5. $^{210}\text{Po}$ Kaynağının Hazırlanması

$^{210}\text{Po}$  ölçümü için kaynak hazırlanması işlemlerinde Vajda ve arkadaşlarının önerdiği iyon değiştirici olarak Sr-reçinenin kullanıldığı metot uygulanmıştır [Vajda ve ark., 1997].

Sr- reçinede tutulmuş olan  $^{210}\text{Po}$ ; 60 mL 6 M  $\text{HNO}_3(\text{aq})$  çözeltisi ile geri alınmıştır.  $^{210}\text{Po}$ , 80 °C'de ısıtıcı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır.



Şekil 4.3. Kolondan alınan  $^{210}\text{Po}$  çözeltisinin buharlaştırılmış hali.

Elde edilen kalıntı, pH'ı 1-2 arasında olacak şekilde 80 mL, HCl asit çözeltisi yardımıyla çözülmüştür. 0,5 g askorbik asit tartılarak çözeltiliye eklenmiş ve 230 rpm'de homojen karışması sağlanmıştır. Gümüş disk, disk tutucuya yerleştirilmiştir. 90 °C'de, 4 saat süreyle  $^{210}\text{Po}$  radyoizotopunun gümüş disk üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Gümüş disk daha sonra saf su ile yıkanmış ve alfa spektrometrede sayılmıştır. Gümüş diske adsorplanmış  $^{210}\text{Po}$ 'nun görüntüsü Şekil 4.1.'de verilmiştir.



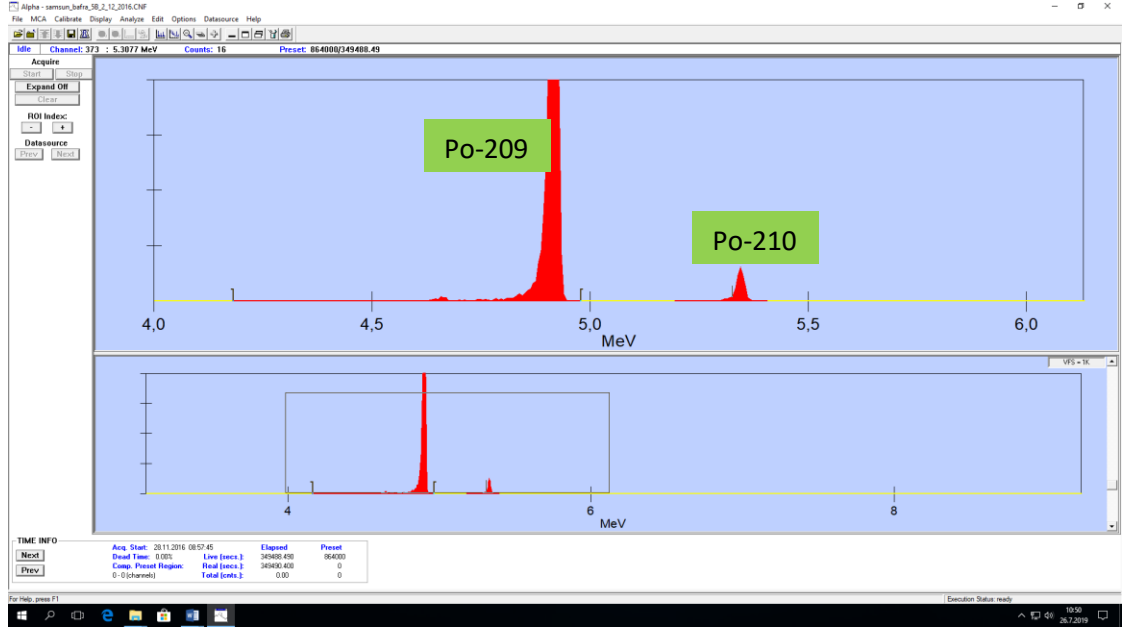
Şekil 4.4. Disk tutucular ve  $^{210}\text{Po}$ 'nun gümüş disk yüzeyine adsorpsiyonu.



Şekil 4.5. Gümüş diske adsorplanmış  $^{210}\text{Po}$ 'dan bir görüntü.

#### 4.5.2. Alfa Spektrumunun Değerlendirilmesi ve Aktivite Hesabı

Hazırlanan tütün numunelerinde  $^{210}\text{Po}$  ölçümü sonucunda elde edilen örnek bir alfa spektrumu Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Spektrumda piki görülen  $^{209}\text{Po}$  radyoizotopu izleyici olarak kullanılmıştır. Enerji piklerinin altındaki sayım alanı ilgilenilen bölgede yer alan kanallardaki sayımların integrali alınarak hesaplanmıştır. Enerji piklerinin başlangıç ve bitiş kanalları (ilgilenilen bölge, ROI) kullanıcı tarafından seçilirken, pikin altındaki sayım alanı ve belirsizliği Genie 2000 yazılım tarafından hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. Tütün numunesine ait örnekte  $^{209}\text{Po}$  ve  $^{210}\text{Po}$  piklerini gösteren alfa spektrumu.

Ölçüm zamanı en başta kullanıcı tarafından belirlenebildiği gibi istenilen herhangi bir zamanda da ölçüm durdurulabilir. Ölçüm zamanı değeri ihmal edilebilir derecede düşük bir belirsizliğe sahiptir. Bütün ölçümlerde ölçüm zamanı olarak yazılım tarafından hesaplanan ‘canlı zaman (live time)’ kullanılır. Canlı zaman, ‘ölü zaman’ düzeltmesi yapılmış ‘gerçek zaman (saat zamanı)’dır. Hemen hemen bütün dedektörlerde ve ölçüm sistemindeki diğer elektronik enstrümanlarda, gerçekleşen iki ayrı olayı iki ayrı sinyal olarak değerlendirebilmek için bir zaman aralığı gereklidir. Bu zaman aralığına ölçüm sisteminin ‘ölü zamanı’ denir ve genellikle bu aralık mikrosaniye mertebesindedir [Johanson, 2008]. Ölü zaman aralığında belli oranda sinyal kaybı olduğu için hesaplarda gerçek zaman yerine ölü zaman aralığı düzeltmesi yapılmış olan canlı zaman kullanılır. Sayım hızının yüksek olduğu durumlarda ölü zaman aralığı da yüksek olur ve buna bağlı olarak sinyal kayıpları da yüksek olur. Bu çalışmadaki ölçümlerde sayım hızları düşük olduğu için ölü zaman düzeltmesi hemen hemen ihmal edilebilir seviyededir fakat yine de hesaplarda her zaman olduğu gibi canlı zaman değeri kullanılmıştır.

Bütün radyasyon ölçümlerinde olduğu gibi bu çalışmadaki ölçümlerde de doğal fon radyasyonu ölçümü yapılmıştır ve ölçülen doğal fon sayım hızı aktivite hesaplarında kullanılmıştır.

$^{210}\text{Po}$ 'nun aktivitesini hesaplamak için  $^{209}\text{Po}$  ile  $^{210}\text{Po}$  net sayım oranlarından faydalanılmaktadır. Örneğin alındığı tarihteki yaş ağırlığında  $\text{Bq kg}^{-1}$  biriminde aktivite konsantrasyonu Eşitlik 4.1'de verilmektedir.

$$A_{210} = \frac{A_{209} V_{209}}{m_n R_{y/k}} \left[ \frac{NG_{210} - NB_{210}}{NG_{209} - NB_{209}} - R_{210/209} \right] f_1 f_2 f_3 f_4 \quad (4.1.)$$

Bu eşitliklerde;

$A_{210}$	Ayırma işlemi tarihindeki $^{210}\text{Po}$ aktivite konsantrasyonu ( $\text{Bq kg}^{-1}$ (yaş ağırlık))
$A_{209}$	İzleyici çözeltisinde bulunan $^{209}\text{Po}$ radyoizotopunun sertifikada yer alan referans tarihindeki aktivite konsantrasyonu ( $\text{Bq mL}^{-1}$ )
$V_{209}$	İzleyici çözeltisinden kullanılan miktar (mL)
$m_n$	Analiz içi kullanılan kuru örnek miktarı (kg)
$R_{y/k}$	Analiz içi kullanılan örneğin yaş ağırlığının kuru ağırlığına oranı
$NG_{210}$	Örnek sayımında $^{210}\text{Po}$ toplam sayım hızı ( $\text{s}^{-1}$ )
$NB_{210}$	Doğal fon sayımında $^{210}\text{Po}$ sayım hızı ( $\text{s}^{-1}$ )
$NG_{209}$	Örnek sayımında $^{209}\text{Po}$ toplam sayım hızı ( $\text{s}^{-1}$ )
$NB_{209}$	Doğal fon sayımında $^{209}\text{Po}$ sayım hızı ( $\text{s}^{-1}$ )
$R_{210/209}$	İzleyici çözeltisinde $^{210}\text{Po}$ sayım hızının $^{209}\text{Po}$ sayım hızına oranı
$f_1$	Ayırma tarihinden ölçüm başlangıç tarihine kadar geçen süre için $^{210}\text{Po}$ bozunma düzeltmesi faktörü
$f_2$	Ölçüm işlemi süresi için $^{210}\text{Po}$ bozunma düzeltmesi faktörü
$f_3$	Sertifika referans tarihinden ölçüm başlangıç tarihine kadar geçen süre için $^{209}\text{Po}$ bozunma düzeltmesi faktörü
$f_4$	Ölçüm işlemi süresi için $^{209}\text{Po}$ bozunma düzeltmesi faktörü

Bozunum düzeltme faktörleri aşağıdaki verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanır:

$$f_1 = e^{\lambda_{210}(t_{ölç}-t_{ayır})} \quad (4.2.)$$

$$f_2 = \frac{\lambda_{210} t_{say}}{(1-e^{-\lambda_{210} t_{say}})} \quad (4.3.)$$

$$f_3 = e^{-\lambda_{209}(t_{ölç}-t_{ser})} \quad (4.4.)$$

$$f_4 = \frac{\lambda_{209} t_{say}}{(1-e^{-\lambda_{209} t_{say}})} \quad (4.5.)$$

Bu eşitliklerde;

$\lambda_{210}$  : Analitin bozunma sabiti ( $s^{-1}$ ),

$\lambda_{209}$  : İzleyicinin bozunma sabiti ( $s^{-1}$ ),

$t_{ayır}$  : Ayırma işleminin yapıldığı zaman

$t_{ölç}$  : Sayım işlemine başlandığı zaman

$t_{ser}$  : İzleyicinin sertifikasındaki referans zaman

$t_{say}$  : Sayım süresi (s) 'dir.

#### 4.5.2.1. Aktivite Belirsizliğinin Hesaplanması

$^{210}\text{Po}$  ve  $^{210}\text{Pb}$ 'nin ölçüm belirsizliğinin hesaplanmasında Uluslararası Standartlar Teşkilatı'nın (ISO) yayınlamış olduğu 'ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)' dokümanı temel alınmıştır [ISO/IEC, 2008].

$^{210}\text{Po}$  ölçümlerinin belirsizlik hesabı aşağıda Eşitlik 4.6'da gösterilmiştir:



$$u^2(A_{210}) = A_{210}^2 \left[ \left( \frac{u(A_{209})}{A_{209}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{209})}{V_{209}} \right)^2 + \left( \frac{u(m_n)}{m_n} \right)^2 + \left( \frac{u(R_{y/k})}{R_{y/k}} \right)^2 + \left( \frac{u(N)}{N} \right)^2 + \left( \frac{u(f_1)}{f_1} \right)^2 + \left( \frac{u(f_2)}{f_2} \right)^2 + \left( \frac{u(f_3)}{f_3} \right)^2 + \left( \frac{u(f_4)}{f_4} \right)^2 \right] \quad (4.6.)$$

Yukarıdaki Eşitlik 4.6'daki karmaşıklıktan kurtulmak için;

$$\frac{NG_{210} - NB_{210}}{NG_{209} - NB_{209}} - R_{210/209} = N \quad (4.7.)$$

olarak alınmıştır.  $N$  değerinin belirsizliği aşağıda verilen Eşitlik 4.8'den faydalanarak hesaplanmıştır:

$$u^2(N) = \left( \frac{NG_{210} - NB_{210}}{NG_{209} - NB_{209}} \right)^2 \left( \frac{u^2(NG_{210}) + u^2(NB_{210})}{(NG_{210} + NB_{210})^2} + \frac{u^2(NG_{209}) + u^2(NB_{209})}{(NG_{209} + NB_{209})^2} \right) + u^2(R_{210/209}) \quad (4.8.)$$

## 4.6. Orantılı Sayaç ile $^{210}\text{Pb}$ Aktivitesinin Ölçümü

### 4.6.1. $^{210}\text{Pb}$ Ölçümü İçin Kaynak Hazırlanması

$^{210}\text{Pb}$  ölçümü için de kaynak hazırlanması işlemlerinde Vajda ve arkadaşlarının önerdiği iyon değiştirici olarak Sr-reçinenin kullanıldığı metot uygulanmıştır [Vajda ve ark., 1997].

Radyokimyasal ayırma işlemi sonrasında Sr-reçincede adsorplanan  $^{210}\text{Pb}$  radyoizotopunu sıyırmak için 60 mL, 6 M  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  çözeltisi kullanılmıştır.  $^{210}\text{Pb}$  içeren bu çözelti  $80^\circ\text{C}$ 'de ısıtıcı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen kalıntı üzerine 40 mL saf su ilave edilmiş ve 3 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  çözeltisi ilave edilmiştir.  $90^\circ\text{C}$ 'de mağnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Bu aşamada, beyaz renkli  $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$  çökeleğinin oluşumu gözlemlenmiştir. Çözelti bir süre bekletilerek soğuması sağlanmıştır. Çözelti falcon santrifüj tüpüne alınmış ve 3500 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Üstte kalan sıvı alınmış ve altta bulunan  $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$  çökeleği saf su ile yıkanarak tekrar 3500 rpm'de 5 dakika süre ile santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası tüpte bulunan çözelti pH'ı 7 oluncaya kadar bu işlem tekrar edilmiştir. Daha sonra  $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$  çökeleği pastör pipet

yardımıyla saf su ile planşete alınmış ve infrared lamba altında kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. 105 °C'de 2 saat etüvde bekletilerek sabit tartıma getirilen numune desikatörde yarım saat bekletilerek soğuması sağlanmıştır. Daha sonra numunenin tartımı alınarak elde edilen PbSO<sub>4(k)</sub> çökeleğinin miktarı belirlenmiştir. Kalıntı (PbSO<sub>4(k)</sub>) miktarı yardımıyla <sup>210</sup>Pb için kimyasal verim belirlenmiştir. Örnek, dedektör sisteminde sayılmadan önce <sup>210</sup>Pb/<sup>210</sup>Bi radyoaktif dengesi kurulması için bir ay desikatörde bekletilmiştir. Orantılı sayaçlarda <sup>210</sup>Pb ölçümü yapılmak üzere hazırlanmış numunenin sayım öncesi görüntüsü Şekil 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.7. Orantılı sayaçlarda <sup>210</sup>Pb ölçümü yapılmak üzere hazırlanmış numunenin sayım öncesi görüntüsü.

#### 4.6.2. Aktivite Hesabı

<sup>210</sup>Pb'nun aktivitesi <sup>210</sup>Pb/<sup>210</sup>Bi dengesi yardımıyla aşağıdaki Eşitlik 4.9 kullanılarak belirlenmiştir.

$$A_{Pb-210} = \frac{G-B}{m(\epsilon_1 + \epsilon_2(1 - e^{-\lambda_2 t}))R_{kim}} \quad (4.9.)$$

Bu eşitlikte;

$A_{Pb-210}$  = <sup>210</sup>Pb aktivitesi (Bq L<sup>-1</sup>)

G = <sup>210</sup>Pb 'un toplam sayım hızı (count per second (cps))

B = Doğal fon sayım hızı (cps)

N = G-B, net sayım hızı (cps)

m = Örnek miktarı (kg ya da L)

$\varepsilon_1$  =  $^{210}\text{Pb}$  dedektör verimi (cpm dpm<sup>-1</sup> (dispersion per minute))

$\varepsilon_2$  =  $^{210}\text{Bi}$  dedektör verimi (cpm dpm<sup>-1</sup>)

$(1-e^{-\lambda_2 t})$  =  $^{210}\text{Bi}$  oluşum faktörü

$\lambda_2$  =  $^{210}\text{Bi}$  bozunma sabiti

R<sub>kim</sub> = Kimyasal verim

$^{210}\text{Pb}$  için kimyasal verim Eşitlik 4.10 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$R_{\text{kim}} = \frac{m_{\text{PbSO}_4} M_{\text{Pb}}}{C_{\text{Pb}} m_{\text{Pb}} M_{\text{PbSO}_4}} \quad (4.10.)$$

Burada;

$m_{\text{PbSO}_4}$  = Oluşan PbSO<sub>4</sub> miktarı, mg

$\mu_{\text{Pb}}$  = PbSO<sub>4</sub> içerisinde bulunan Pb<sup>2+</sup> miktarı, mg mmol<sup>-1</sup>

$C_{\text{Pb}}$  = Numuneye eklenen Pb<sup>2+</sup> taşıyıcı miktarı, g

$m_{\text{Pb}}$  = Taşıyıcının içerdiği Pb<sup>2+</sup> miktarı, mg g<sup>-1</sup>

$\mu_{\text{PbSO}_4}$  = PbSO<sub>4</sub> 'ün mol kütlesi, mg mmol<sup>-1</sup>

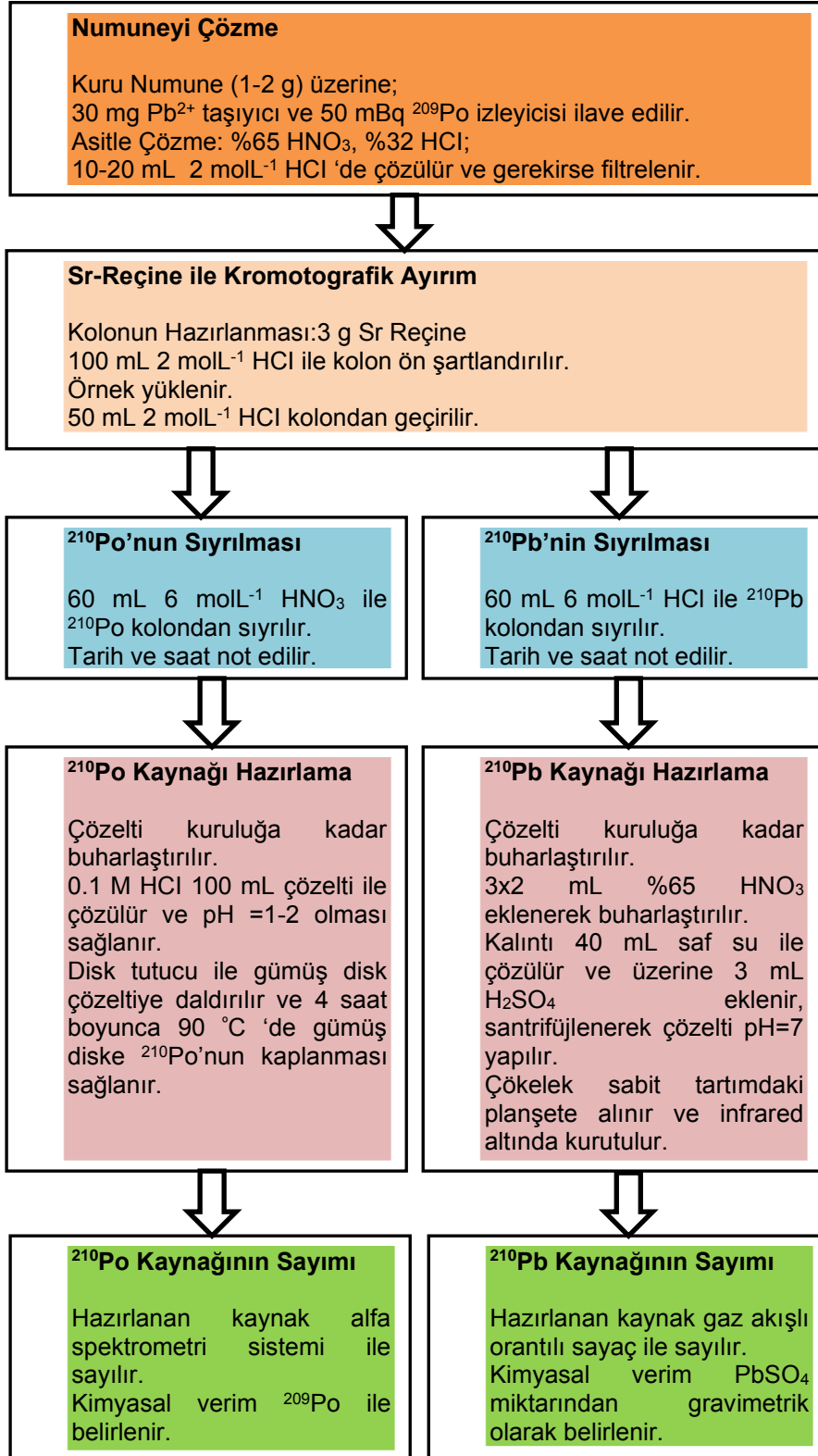
#### 4.6.2.1. Aktivite Belirsizliğinin Hesaplanması

$^{210}\text{Po}$ 'nun ölçüm belirsizliği hesaplanırken her bileşenin ölçüm belirsizliği yukarıda detaylı anlatıldığı için burada  $^{210}\text{Pb}$ 'nin toplam ölçüm belirsizliği formülü Eşitlik 4.11'de paylaşılmıştır. Eşitlik 4.11 kullanılarak  $^{210}\text{Pb}$ 'nin ölçüm belirsizliği hesaplanmıştır.

$$u(A_{\text{Pb-210}}) = A_{\text{Pb-210}} \sqrt{\left(\frac{u(N)}{N}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(R_{\text{kim}})}{R_{\text{kim}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2} \quad (4.11.)$$

Ölçümü yapılacak tütün numunelerini çözme işlemlerinden başlayarak dedektörlerde ölçüm yapana kadar yapılan çalışmalar Şekil 4.8'de akış şeması olarak özetlenmiştir.

#### 4.7. İş Akış Şeması



Şekil 4.8. <sup>210</sup>Po ve <sup>210</sup>Pb ölçümleri için numune hazırlanmasına ait iş akış şeması.

#### 4.8. Ölçülebilir Minimum Aktivite Değerinin Hesaplanması

Belirli bir dedektör sistemi kullanılarak ölçümü yapılan bir numunede bir radyoizotope ait tespit edilebilen en küçük aktivite değeri Ölçülebilir Minimum Aktivite Değeri (ÖMD) olarak tanımlanmıştır [Gilmore, 2008].  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  için ölçülebilir minimum değer Currie ÖMD formülü Eşitlik 4.12 kullanılarak hesaplanmıştır [Currie, 1968]:

$$MDA (Bq/kg) = \frac{4.65 S_b + 2.71}{\varepsilon_{det} R_{kim} t m} \quad (4.12.)$$

$S_b$  : Doğal fon sayımlarının standart sapması

$\varepsilon_{det}$ : Dedektör Verimi

$R_{chem}$ : Kimyasal Verim

$t$ : Örnek Sayım Süresi (s)

$m$ : Örnek miktarı (kg)

#### 4.9. Metot Validasyonu

Bir metodun validasyonu için aktivitesi bilinen sertifikalı veya sertifikasız malzemeler kullanmak gereklidir. Bu çalışmada, bütün numunelerinde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  analizi için uygulanan metotların validasyonunu yapmak amacıyla Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA), Türkiye Atom Enerjisi (TAEK) ve National Physical Laboratory (NPL) tarafından üretilmiş olan referans maddeler kullanılmıştır. Bu test numunelerinin kullanılmasının sebebi  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite konsantrasyonlarının tespitinde kullanılan metotların uygunluğunun ( doğruluğu, kesinliği vb. parametrelerinin) tespitidir.

Su ve çay referans maddelerinin analiz edilmesi sonucu elde edilen aktivite değerleri IAEA, NPL ve TAEK'in raporladığı değerlerle karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada bulunan aktivite değerleri ile gerçek değerler arasında önemli bir

fark olmadığı görüldüğünden çalışmada kullanılan metotların uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

#### 4.9.1. Sonuçların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada uygulanan metotlar sonucu su ve çay numunelerinde elde edilen  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite konsantrasyonlarının referans değerlerden ne kadar ayrışıp - ayrışmadığını belirlemek için IAEA'nın da kendi yeterlilik testi değerlendirmelerinde kullandığı *u testi* ve *p-faktör testi* kullanılmıştır [IAEA, 2012].

Bulunan sonucun “doğruluk” açısından kabul edilebilir olup olmadığını belirlemek için u testi yapılmaktadır. Raporlanan bir sonuç için u-testi değeri aşağıdaki gibi 4.13 eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$u_{test} = \frac{|A_{ref} - A_{lab}|}{\sqrt{u_{ref}^2 + u_{lab}^2}} \quad (4.13.)$$

Burada  $A_{lab}$  ilgili laboratuvarın bulduğu aktivite değeri,  $A_{ref}$  radyoizotop aktivite derişiminin referans değeri,  $u_{lab}$  laboratuvarın bulduğu sonucun belirsizliği,  $u_{ref}$  referans değer belirsizliğidir.

Raporlanan değer belirlenen bir olasılık seviyesinde referans değerden önemli ölçüde farklı olup olmadığını belirlemek için, bu değer t-istatistik tablosundaki kritik değerle karşılaştırılır. U-testinin avantajı, raporlanan değer belirsizliğinin de göz önüne alınmasıdır.

Bu yeterlik testi için kritik u-test değeri % 99 olasılık seviyesinde 2,58 olarak belirlenmiştir. Raporlanan sonucun u-testini geçebilmesi için (doğruluğunun kabul edilebilir olabilmesi için)  $u_{test} < 2,58$  olmalıdır.

Bulunan sonucun “kesinlik” açısından kabul edilebilir olup / olmadığını belirlemek için yapılan testtir. Raporlanan bir sonuç için P-faktör değeri Eşitlik 4.14 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \sqrt{\left(\frac{u_{ref}}{A_{ref}}\right)^2 + \left(\frac{u_{lab}}{A_{lab}}\right)^2} \times \%100 \quad (4.14.)$$

$P$  değeri doğrudan raporlanan sonucun belirsizliğine bağlıdır.  $P$  değerini karşılaştırmak için Kabul edilebilir Kesinlik Limiti (KKL) değeri hesaplanmalıdır. KKL değeri, analiz edilen numunedeki radyoizotopun aktivite derişimi seviyesi ve problemin karmaşık olup olmadığı göz önüne alınarak hesaplanır. Raporlanan sonucun kesinlik bakımından (belirsizlik değerinin) kabul edilebilir olabilmesi için  $P \leq KKL$  olmalıdır [IAEA, 2012]. Bu test için IAEA tarafından önceden belirlenmiş olan KKL verileri Çizelge 4.3'de yer almaktadır.

Çizelge 4.3. Radyoizotoplara göre belirlenmiş KKL ile MKF verileri

Radyoizotop	KKL (%)	MKF (%)
<sup>137</sup> Cs	15	15
<sup>40</sup> K	15	15
<sup>90</sup> Sr	20	20

“Kesinlik” açısından kabul edilebilir olması için sezyum-137 (<sup>137</sup>Cs) ve potasyum-40 (<sup>40</sup>K) için raporlamış olan sonucun  $P$ -faktör değeri  $\leq 0,15$ , <sup>90</sup>Sr için raporlanmış sonucun  $P$ -faktör değeri  $\leq 0,20$  olmalıdır.

Laboratuvar tarafından bulunan bir analiz sonucu için doğruluk ve kesinlik test göstergeleri ile gerektiği durumda göreceli fark sonucu birleştirilerek nihai değerlendirme yapılmıştır. Nihai değerlendirmede bir sonucun “başarılı” olabilmesi için doğruluk ve kesinlik testlerinin her ikisinden de “başarılı” notunu almış olması gerekmektedir.

Doğruluk ve kesinlik testlerinin her ikisinden de “başarısız” notu almış bir sonuç nihai değerlendirmede “başarısız” olarak ifade edilmiştir. Doğruluk veya kesinlik testlerinin birinden “başarısız” notunu almış bir sonuç için fazladan bir değerlendirme daha gereklidir. Bu durumda referans değer ile



raporlanmış değer arasındaki göreceli fark (GF) hesaba katılmış ve göreceli fark ile maksimum kabul edilebilir fark (MKF) karşılaştırılmıştır. MKF değeri, analiz edilen numunedeki radyoizotopun aktivite derişimi seviyesi ve problemin karmaşık olup olmadığı göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Eğer  $GF \leq MKF$  ise nihai sonuç “uyarı” veya “uyarı ile başarılı” olarak değerlendirilmiştir. Eğer  $GF > MKF$  ise nihai sonuç “başarısız” olarak değerlendirilmiştir [IAEA, 2012].

Değerlendirilen radyoizotoplar için MKF değerleri yukarıda Çizelge 4.3’de verilmiştir. Göreceli fark aşağıdaki Eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$fark_{göreceli} = \frac{A_{lab} - A_{ref}}{A_{ref}} \times 100\% \quad (4.15.)$$

#### 4.10. Doz Değerlendirmesi

##### 4.10.1. Uygulanan Senaryo ve Hesaplamalar

Çalışmanın bu bölümünde sigara içenler için  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  izotoplarından alınan etkin doz hesaplamaları ve değerlendirmeleri yapılmıştır. Doz hesaplaması için belirlenen senaryoda sigara kullanıcısı bir kişinin günde bir paket yani 20 adet sigara içtiği ve bu sigara içme oranının bir yıl boyunca devam ettiği düşünülmüştür. Bir yılın sonunda kişinin aldığı radyoizotop aktivitesi aşağıdaki Eşitlik 4.16 yardımıyla hesaplanmıştır [Sakoda ve ark., 2012; Kubalek ve ark., 2016]:

$$A_{AC} = A_{Si} \times F \times N \times T \quad (4.16.)$$

Bu eşitlikte,

$A_{AC}$ : Sigara içen kişinin akciğerlerinde tutulan radyoizotop aktivitesi (Bq yıl<sup>-1</sup>)

$A_{Si}$ : Bir sigarada buluna radyoizotop aktivitesi (Bq sigara<sup>-1</sup>)

$F$ : Radyoizotopun vücutta (akciğerlerde) tutulma oranı (%22)

$N$ : Bir günde içilen sigara sayısı (20 sigara gün<sup>-1</sup>)

$T$ : Bir yılda sigara içilen gün sayısı (365 gün yıl<sup>-1</sup>)

Yukarıdaki eşitlikte radyoizotopun akciğerlerde tutulma oranı ( $F$ ) için Kubalek ve arkadaşlarının deneysel olarak bulduğu değer kullanılmıştır. Kubalek ve arkadaşlarının çalışmasında  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının akciğerlerde tutulma oranı detaylı biçimde ele alınarak hesaplanmıştır [Kubalek ve ark., 2016]. Kubalek ve arkadaşları bir adet sigara içildiğinde sigarada bulunan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının %22'sinin akciğerlerde tutulduğunu deneysel çalışmalarla tespit etmişlerdir. Deneylerin ve hesaplamaların detayına ilgili dokümandan ulaşılabilir [Kubalek ve ark., 2016]. Sigaranın yanma sıcaklığının 600-800 °C olduğu [Fathivand ve ark., 2004] göz önüne alındığında  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotopları sigara dumanının içinde gaz halinde bulunurlar. Bu yüzden bu iki radyoizotopun akciğerlere alınma oranları yüksektir ve bu oranlar birbirine çok yakın olarak değerlendirilir [Savidou, Kehagia ve Eleftheriadis, 2006].

Sigara içen bir kişinin akciğerlerinde tutulan aktivitenin belirlenmesinin ardından, kişinin vücuduna aldığı etkin doz aşağıdaki Eşitlik 4.17 ile hesaplanmıştır [Sakoda ve ark., 2012; Kubalek ve ark., 2016]:

$$E = A_{AC} \times D \quad (4.17.)$$

Bu eşitlikte,

$E$ : Kişinin aldığı etkin doz ( $\mu\text{Sv yıl}^{-1}$ )

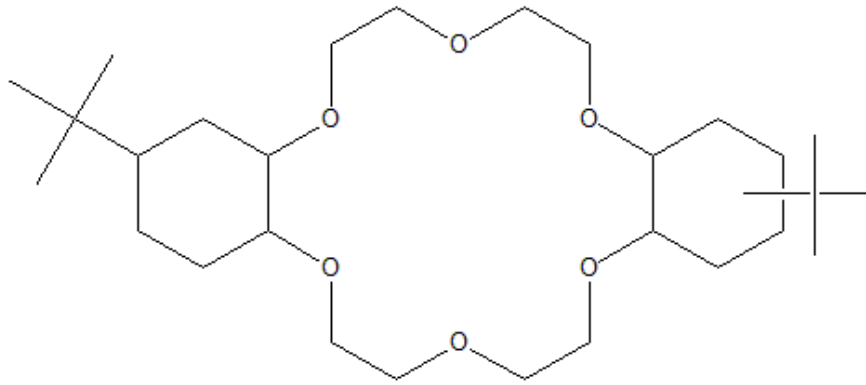
$D$ : İlgili radyoizotopun soluma yoluyla vücuda alınımına ait doz dönüşüm faktörü ( $\mu\text{Sv Bq}^{-1}$ )

Radyoizotoplar için üç tip soğurulma hızı tanımlandığından doz dönüşüm faktörleri de üç tiptir. Bu soğurulma tipleri radyoizotopun akciğerlerden kana karışma hızını tanımlar. S tipi doz dönüşüm faktörü yavaş soğurulma durumunda, M tipi orta soğurulma durumunda, F tipi ise hızlı soğurulma durumunda kullanılır ve bunlardan hangisinin kullanılacağı radyoizotoptan radyoizotopa değişiklik gösterir. Alınan etkin doz hesaplanırken kullanılan doz dönüşüm faktörleri ( $D$ ) International Commission of Radiological Protection (ICRP) tarafından yayınlanmış olan ICRP Publication 119 dokümanından alınmıştır [ICRP, 2012].  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının

her ikisi için de M tipi doz dönüşüm faktörleri kullanılmıştır. Çünkü ICRP Publication 71 dokümanında  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotopları için akciğerlerdeki tutulmada M tipi soğurulma tavsiye edilmiştir [ICRP, 1995].

#### 4.11. $^{210}\text{Pb}$ için Uygun Adsorbent Sentezlenmesi

$^{210}\text{Pb}$  aktivitesini belirlemede Vajda ve arkadaşlarının önerdiği metotta kullanılan Stronsiyum (Sr) reçine taç eter yapıya sahiptir. Sr-reçine; 1-oktanol içerisinde 4,4'(5')-di-t-bütilsiklo hekzan 18-taç-6 yapısına sahip olup yapısal formülü Şekli 4.5'de verilmektedir [Eichrom, 2019].

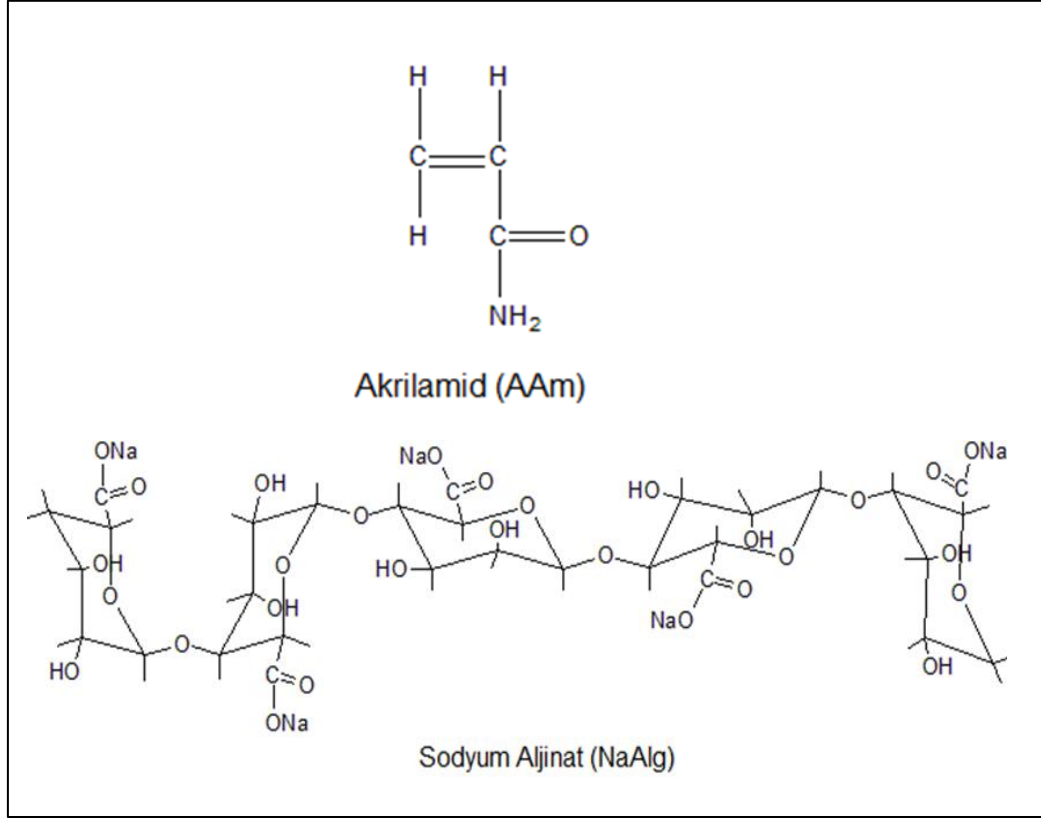


1-oktanol içerisinde seyreltilmiş

Şekil 4.9. Sr-resin molekül yapısı (4,4'(5')-di-t-bütilsiklo hekzan 18-taç-6).

Ticari olarak satılan bu reçinenin fiyatı oldukça maliyetli olması sebebiyle  $^{210}\text{Pb}$  analiz maliyeti oldukça yüksek olmaktadır. Tezin bu bölümünde,  $^{210}\text{Pb}$  aktivitesini belirlemede kullanılmak üzere Sr-reçineye alternatif iki adet adsorbent sentezi amaçlanmıştır.

Adsorbent sentezi için çıkış maddesi olarak ekonomik ve oldukça yaygın bulunan ticari bir ürün olan Sodyum aljinat ( $\text{NaAlg}$ ), akrilamid (AAM) ve kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) kullanılmıştır.



Şekil 4.10. Akrlamid ve Sodyum Aljinatın molekül yapıları [Şolpan ve Torun, 2005].

Nükleer teknikler kullanılarak ( gama radyasyonu ) farklı özellikte ve yapıda Sodyum aljinat (NaAlg)/Akrlamid (AAM) ile Sodyum aljinat (NaAlg)/Kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>) polimerleri hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerin <sup>210</sup>Pb analizinde adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. <sup>210</sup>Pb aktivitesinin tespitinde önceki bölümlerde detaylı olarak açıklandığı üzere radyoaktif kurşunun kütlesi ihmal edilebilir seviyede olduğu için numuneye eklenen Pb<sup>2+</sup> taşıyıcı üzerine tutunarak analiz süresince ilerlemektedir. Bu sebeple yapılan çalışmalarda radyoaktif olmayan Pb<sup>2+</sup>'dan faydalanılarak optimum adsorpsiyon/desorpsiyonu koşulları araştırılmıştır.

## 4.12. Polimerlerin Sentezi

### 4.12.1. Sodyum Aljinat (NaAlg) / Akrilamid (AAm) IPN Sentezi

Yarı iç içe geçmiş polimer ağ yapıları, sodyum aljinat ve akrilamidin belirli hacimde su içerisinde çözünmesi ile belirli bileşiminde (% 3 (m/v) ) hazırlanmıştır. 5 g akrilamid ile 0,3 g orta viskoziteye sahip sodyum aljinat, 10 mL saf suda çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 3 mm çapındaki plastik pipetlere konulmuş ve 25 °C'de TAEK/Radyasyon ve Hızlandırıcı Teknolojileri Daire Başkanlığında (RHTD) bulunan 1,6 kGy saat<sup>-1</sup> doz hızına sahip Kobalt-60 (<sup>60</sup>Co)-Gama kaynağında farklı dozlarda (2-20 kGy) ışınlamaya tabii tutulmuştur. Elde edilen hidrojeller plastik pipetlerden çıkarılarak 1-2 mm uzunluğunda kesilerek reaksiyona girmeyen monomerleri ortamdaki uzaklaştırmak için saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra vakum altında kurutulup, kapalı torbalarda saklanmıştır. Şekil 4.7'de (NaAlg/AAm) IPN'lerinin görüntüsü verilmektedir. Jelleşme yüzdesi aşağıda yer alan Eşitlik 4.1'e göre gravimetrik olarak tayin edilmiştir.

$$\%Jelleşme = \frac{m_1}{m_2} * 100 \quad (4.1.)$$

m<sub>1</sub>: Kuru polimer kütlesi (g)

m<sub>2</sub>: Toplam başlangıç maddelerinin kütlesi (g).



Şekil 4.11. (NaAlg/AAm)IPN'lerin görüntüsü.

#### 4.12.2. Sodyum Aljinat (NaAlg) / Kalsiyum Klorür (CaCl<sub>2</sub>) Polimerinin Sentezi

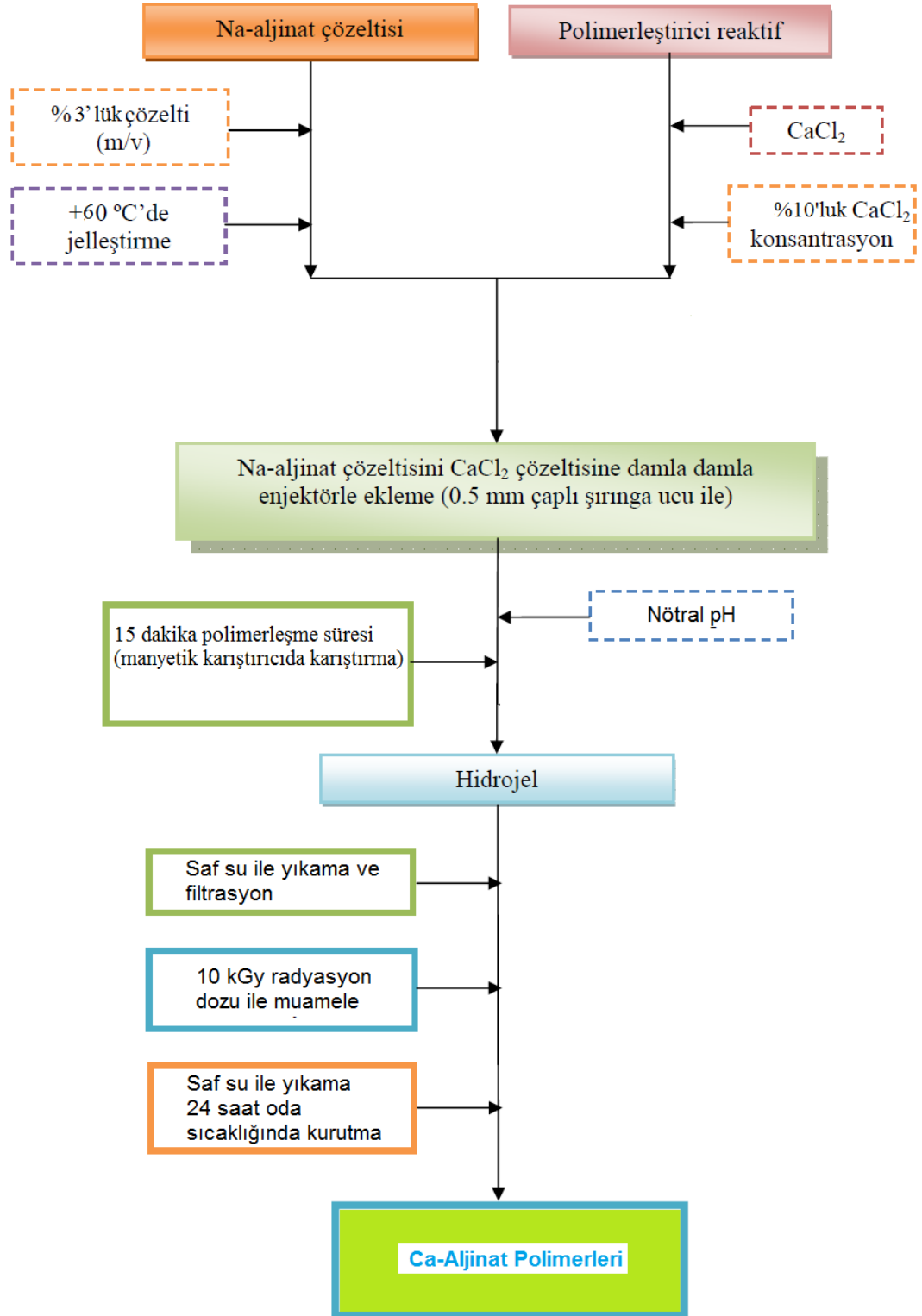
% 3 (m/v)'ün üzerindeki NaAlg konsantrasyon değerlerinde çözeltinin oldukça viskoz olması nedeniyle, çözünme olayında yaşanan sıkıntılardan dolayı %3'lük NaAlg derişiminin üzerine çıkılmamıştır. Polimer sentezinde % 3'lük NaAlg derişimi tercih edilmiştir. NaAlg'ın %3'lük derişiminde deiyonize su içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 60 °C sıcaklığında 30 dakika süresince magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Farklı CaCl<sub>2</sub> derişimlerinde (%5 ve %10'luk) polimerlerinin hazırlanması sağlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kolaylık sağlaması için bu çalışmada 0,5 mm çaplı polimerler oluşturulmuş. NaAlg çözeltisinden 10 mL alınarak 0,5 mm çaplı pipet yardımıyla 50 mL'lik (%5 ve %10 (m/m)'luk CaCl<sub>2</sub>) CaCl<sub>2</sub> çapraz bağlayıcı reaktif içerisinde damla damla eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası 15 dakika karıştırma ve polimerleştirici reaktifte bekletme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından oluşan kürecik şeklindeki polimerler saf su ile yıkanarak reaktif çözeltisinden tamamen arındırılmıştır. Çizelge 4.4'de hazırlanan CaAlg polimerlerinin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı CaCl<sub>2</sub> derişimlerinde CaAlg polimerlerinin hazırlanması (% 3 (m/v)'lük NaAlg 10 mL, 60 °C, 15 dakika polimerleştirici reaktifte bekletme, 50 mL CaCl<sub>2</sub> çapraz bağlayıcı)

%NaAlg(m/v)	%CaCl <sub>2</sub> (m/m)	Gözlemler
3	5	<ul style="list-style-type: none"><li>• Kürecik şeklinde polimer oluşumu</li><li>• Suda çözünebilir ve mekanik direnci oldukça zayıf polimer eldesi</li></ul>
3	10	<ul style="list-style-type: none"><li>• Kürecik şeklinde polimer oluşumu</li><li>• Suda çözünmeyen ve mekanik direnci oldukça iyi polimer eldesi</li></ul>

Farklı  $\text{CaCl}_2$  konsantrasyonlarında yapılan denemelerde tercih edilen iki derişimde de çapraz bağlanmanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Ancak çapraz bağlanma sonucu elde edilen polimerlerin suda çözünmediği ve mekanik direncinin nispeten daha iyi olduğu %10 (m/m)'luk  $\text{CaCl}_2$  uygun reaktifleştirme derişimi olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda elde edilen polimer küreciklerinde mekanik direnç artırmak için elde edilen polimerler literatürde yapılan araştırmalar ışığında 25 °C 'de TAEK-RHTD' de bulunan  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı ( $1,3 \text{ kGy h}^{-1}$ ) ile 10 kGy dozda ışınlamaya tabii tutulmuştur . Radyasyonla polimerlerin muamele edilmesi sonrası çapraz bağlanma sebebiyle polimerler mekanik direnç kazanmıştır. Aynı zamanda biyo temelli polimerlerde zamanla oluşması muhtemel olan mikroorganizma üremesi gama ışınlaması kullanılması nedeniyle engellenmiştir. CaAlg polimerlerinin hazırlanması ile ilgili akış şeması Şekil 4.12'de yer almaktadır.



Şekil 4.12. CaAlg polimerinin hazırlanma akış şeması.



#### 4.13. (NaAlg)/(AAM)IPN ve (CaAlg) Polimerlerinin Karakterizasyonu

Kurşun adsorpsiyonu için NaAlg, divalent katyon  $Ca^{2+}$  ile reaksiyonu (polimerleşme) sonucu oluşturulan CaAlg polimerinin (biyopolimer) ve (NaAlg/ AAm) IPN'nin bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Gerçekleştirilen polimerleşme reaksiyonunun dönüşüm oranı Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Meydana gelen polimerleşme reaksiyonları için;

$$\%Dönüşüm\ oranı\ (g/g) = \frac{m_{X-Alg\ Toplam}^{Kuru}}{m_{Na-Alg}^{Kuru}} \quad (4.2.)$$

$m_{X-Alg\ Toplam}^{Kuru}$  : Aljinat polimerlerinin kurutulduktan sonraki toplam ağırlığı,

$m_{Na-Alg\ Toplam}^{Kuru}$  :  $CaCl_2$  ve AAm ile reaksiyona sokulan NaAlg'ın toplam ağırlığı

Polimerlerin ağırlık ölçümlerinde ortalama ağırlık, rastlantısal olarak seçilen 10 polimerin toplam ağırlığının ortalaması alınarak belirlenmiştir. Yaş polimerlerin ölçümlerini gerçekleştirirken ortamda bulunabilecek safsızlıkların giderilmesi amacıyla yıkama işlemlerinden sonra gerçekleştirilmiştir. Kağıt havlu yardımıyla suları alındıktan sonra tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen polimerlerin diğer fiziksel özellikleri (çap küçülmesi, şişme sonrası hacim değişimi, vb.) ile ilgili kullanılan eşitlikler Ek.1'de verilmiştir.

##### 4.13.1. (NaAlg/AAM)IPN'nin ve CaAlg'ın Şişme Özelliklerinin İncelenmesi

Elde edilen aljinat polimerlerinin su ortamında şişme özellikleri araştırılmıştır. Aljinat yapısındaki polimerler yapısındaki suyun alınmasının ardından yeniden su içerisinde bekletildiklerinde hidrojel yapısı sayesinde suyu tekrar bünyesine alarak şişerler. Bu olay polimerin yapısında yer alan çapraz bağlanma derecesine göre farklılık göstermektedir. Bu durum polimerlerin

adsorpsiyon özelliklerini de değiştirmektedir. Kurutulmuş polimer örnekler 0,00001 g duyarlılıkla tartım yapabilen SARTORIOUS CP 225 D marka elektronik terazi yardımıyla tartılarak, NÜVE ST 30 marka su banyosunda 25 °C sıcaklıkta, içerisinde ultra saf su bulunan behere konularak şişmeye bırakılmıştır. Polimer örneğin suya konulduğu an t=0 olarak kabul edilmiş ve örnek belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılarak yüzeyindeki su kağıt havlu ile alınarak aynı duyarlılıkla tekrar tartılmıştır. Zamanla polimer kütlelerinde değişim olmayıncaya dek düzenli olarak tartım işlemine devam edilmiştir. Eşitlik 4.3 kullanılarak % Şişme değeri hesaplanmıştır.

$$(\%)Şişme = \frac{m_{polimer}^{Şişmiş} - m_{polimer}^{kuru}}{m_{kuru polimer}} * 100 \quad (4.3.)$$

Bu eşitlikte;

$m_{polimer}^{Şişmiş}$  ; Şişme sonrası polimer küreciklerin ortalama ağırlığı,

$m_{polimer}^{kuru}$  ; Kuru polimer küreciklerin ortalama ağırlığı.

Denge durumuna ulaşmış hidrojel en yüksek şişme değerine sahip olmuştur.

#### 4.13.2. Spektroskopik Karakterizasyon

NaAlg, CaCl<sub>2</sub>, AAm, CaAlg, (NaAlg/AAm)IPN, P(AAm), NaAlg ve adsorpsiyon sonrası oluşan metal adsorplamış CaAlg, (NaAlg/AAm)IPN yapılarının kimyasal yapı analizleri Thermo Scientific Nicolet İS10 (ABD) model FTIR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizlerinde tarama 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığındaki dalga boyu ile çalışılmış olup ayırıcılık 4 cm<sup>-1</sup> dir.

#### 4.13.3. Isıl Karakterizasyon

Termogravimetrik analizde (TGA) sabit bir atmosferdeki örneğin kütlesi, sıcaklıkla değişen bir nicelik olarak sıcaklığa karşı ölçülür. Kütlenin veya kütle yüzdesinin sıcaklık etkisiyle olan değişiminin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik, termogram olarak adlandırılır [Büyüksırt, ve Kuleaşan, 2014]. Termogramlar kullanılarak çeşitli polimer malzemelerin bozunmaları ile ilgili veriler elde edilmektedir. Polimerik malzemelerin bozunma mekanizmaları her bir polimerik malzeme için karakteristik olduğundan, polimerin kimyasal yapısının açıklanmasında da kullanılmaktadır. TGA yapının kimyasal bilgisini doğrudan vermemekle birlikte, birçok yapının, bileşenlerinin seçici olarak parçalanması yoluyla malzeme bileşimi analiz edilebilir. Bozunma sıcaklığı ve buna bağlı olarak yapının ısıl kararlılığını öğrenebiliriz .

Çalışmada kullanılan CaAlg, (NaAlg/AAm)IPN, PAAm, P(NaAlg) ve adsorpsiyon sonrası oluşan metal adsorplamış CaAlg, (NaAlg/AAm)IPN yapılarının ısıl olarak incelenmesi için termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde Perkin Elmer Pyris 1 model termogravimetri cihazı kullanılmıştır. Analizler azot atmosferi altında, 20 °C dakika<sup>-1</sup> ısıtma hızı kullanılarak yapılmıştır.

#### 4.13.4. (NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg'nin Adsorpsiyonu

Hazırlanan polimer örneklerinin kurşun adsorplama çalışmaları termostatlı, çalkalayıcı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Farklı derişim ve pH'lardaki kurşun çözeltileri, farklı zamanlarda ve farklı sıcaklıklarda polimerle muamele ettirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin ardından polimer ve çözelti adi filtre kağıdı kullanılarak birbirinden ayrılmıştır. Çözeltide kalan kurşun miktarı alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) kullanılarak tespit edilmiştir. Adsorplanan kurşunun değeri başlangıçta ve dengede bulunan kurşun derişimi farkından hesaplanarak, gram başına adsorplanan kurşun miktarı ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>), yüzde adsorpsiyon verimleri (%) ile dağılma katsayıları

( $K_d$ , mL g<sup>-1</sup>) belirlenmiştir. Bulunan değerler, Eşitlik 2.19 kullanılarak değerlendirilmiştir.

$$q_e(mg/g) = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} * V \quad (2.19)$$

Burada;

$q_e$ ; 1,0 g adsorbentin birimi başına tutulan madde miktarı,

$C_0$ ; çözeltinin başlangıç derişimi,

$C_{eq}$ ; çözeltinin denge derişimi,

$V$ ; çözelti hacmi,

$m$ ; adsorbent (polimer) miktarıdır.

Eşitlik 2.19 kullanılarak belirlenen,  $q_e$  değerlerinin  $C_{eq}$ ' ye karşı karşı grafik edilmesi ile bir izoterm elde edilir. Bu izoterm yardımıyla adsorbent ile çözeltide çözünen madde arasında gerçekleşen adsorpsiyon hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. % Adsorplanan  $Pb^{2+}$  ise Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Adsorpsiyon\ verimi = \frac{m_i - m_{eq}}{m_i} * 100 \quad (4.4.)$$

Burada  $m_i$  ; başlangıç çözeltisindeki yüklenen kurşun miktarını (mg mL<sup>-1</sup>),  $m_{eq}$  ; adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan kurşun miktarıdır (mg mL<sup>-1</sup>).

#### **4.13.4.1. Kurşun Adsorplamış (NaAlg/AAM)IPN ve CaAlg Polimerlerinden Kurşunun Desorpsiyonu**

Kurşun adsorplamış aljinat polimerlerinden kurşunun desorpsiyonu, sabit sıcaklıktaki su banyosunda çalkalayarak gerçekleştirilmiştir. 1,0 M HNO<sub>3(aq)</sub> çözeltisi kullanılarak desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kurşunun desorbe

olabilmesi için, kurşun adsorplamış polimer örnekleri 25 °C sıcaklıkta ve 120 dakika çalkalama süresinde deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyondan işleminin ardından adsorbent ve desorpsiyon çözeltisi süzülerek birbirinden ayrılmıştır. Çözeltide kalan kurşun miktarları AAS kullanılarak belirlenmiştir. % Desorpsiyon verimi Eşitlik 4.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Desorpsiyon = \frac{Desorbe\ Olan\ Kurşun\ Miktarı}{Adsorbentteki\ Adsorbe\ olan\ Kurşun\ Miktar} * 100 \quad (4.5.)$$

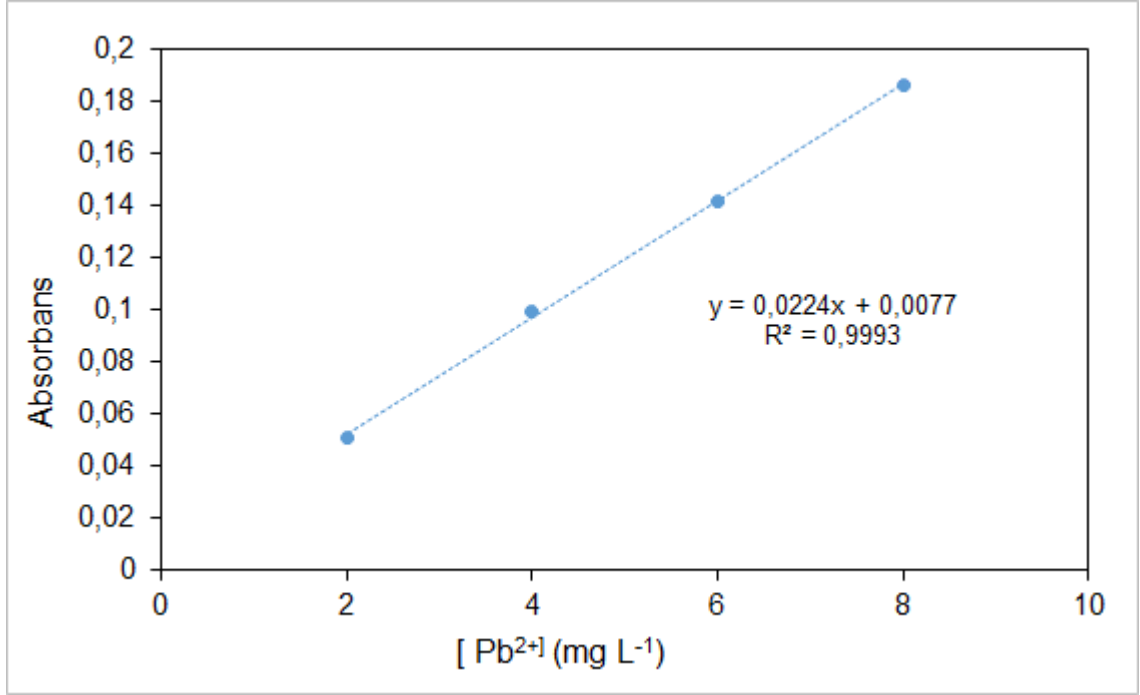
#### 4.13.5. Metal Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada kurşun iyonu içeren çözeltilerin hazırlanmasında HUMAN marka New Human Power I S-UV model cihazdan alınan ultra saf kullanılmıştır (0,05 µs cm<sup>-1</sup>).

Farklı pH çalışmaları için, pH ayarlamalarında Hanna HI 2211 model pH metre kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarında karıştırıcı olarak Nüve ST 30 model çalkalamalı karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırıcı farklı sıcaklıklarda 350 rpm çalkalama hızı kullanılarak çalışılmıştır.

#### 4.13.6. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kurşun Tayini

Çözeltiden kurşun alım işleminden sonra çözeltideki kurşun derişimi Varian marka AA280FS model alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) kullanılarak tespit edilmiştir. Kullanılan metal iyonu için; 2,0 mg mL<sup>-1</sup>, 4,0 mg mL<sup>-1</sup>, 6,0 mg mL<sup>-1</sup>, 8,0 mg mL<sup>-1</sup>, 10,0 mg mL<sup>-1</sup> metal iyonu içeren kalibrasyon çözeltileri hazırlanarak Şekil 4.13 'de yer alan kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 4.13. [Pb<sup>2+</sup>] analizi için AAS yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.

#### 4.14. (NaAlg/AAM)IPN ve CaAlg Polimerlerinin <sup>210</sup>Pb Aktivitesinin Belirlenmesinde Adsorbent Olarak Kullanımı

Hazırlanan aljinat polimerlerinin <sup>210</sup>Pb aktivitesinin belirlenmesinde adsorbent olarak kullanımı ile ilgili denemeler gerçekleştirilmiştir. Özellikle <sup>210</sup>Pb aktivitesinin belirlenmesinde Sr-reçine yerine sentezlenen aljinat polimerlerinin kullanılması irdelenerek; bu alanda yapılacak çalışmalar için farklı bir yaklaşım önerilmiştir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen aljinat polimerlerinin <sup>210</sup>Pb aktivitesinin belirlenmesi için optimum adsorpsiyon ve desorpsiyon koşullarında üç paralel çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar Radyasyon ve Hızlandırıcıları Teknolojisi Daire Başkanlığı laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmada <sup>210</sup>Pb aktivitesi bilinen standart referans <sup>210</sup>Pb çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan aljinat polimerleri kullanılarak, optimum koşullarda kesikli ortamda deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir. Ortam pH'sı HNO<sub>3</sub> ve NaOH ile ayarlanmıştır.

1 g (NaAlg/AAm)IPN polimerleri bir gece öncesinde saf su ortamında şişmeye bırakılmıştır. Şişen bu polimerler,  $^{210}\text{Pb}$  içeren ve pH 7,0 ortamında 20 mg  $\text{Pb}^{2+}$  içeren 25 mL'lik çözelti ortamına ilave edilerek 40 °C'de 240 dakika magnetik karıştırıcılı su banyosu içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra filtrasyon ile hidrojel çözültiden ayrılmıştır. Hidrojellere adsorplanan  $^{210}\text{Pb}$ 'nun hidrojelden desorpsiyon işlemi için 1 M  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$  çözeltisinden 25 mL, 40 °C'de 120 dakika magnetik karıştırıcılı su banyosu içerisinde karıştırılarak alınmıştır. Çözelti temiz bir beher alınarak tarih ve saat  $^{210}\text{Pb}$  için kayıt edilmiştir. Radyokimyasal verim tespiti için gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Bunun için çözelti üzerine derişik 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  ilave edilerek  $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$  çökeleği elde edilerek yukarıda detaylı açıkladığımız  $^{210}\text{Pb}$  kaynak hazırlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örnek bir ay bekletilerek  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$  dengesinin kurulması için bekletilerek PIC marka MPC 9605 model düşük zemin sayımlı orantılı sayıcılar ile sayım işlemi gerçekleştirilmiştir.

1 g CaAlg polimerinin  $^{210}\text{Pb}$  aktivitesinin belirlenmesinde adsorbent olarak kullanımı ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda, CaAlg bir gece öncesinde saf su ortamında şişmeye bırakılmıştır. Şişen CaAlg polimerleri,  $^{210}\text{Pb}$  içeren radyoaktif olan ve pH 6,0 ortamında 20 mg  $\text{Pb}^{+2}$  içeren 25 mL'lik çözelti ortamına ilave edilerek 60 °C'de 120 dakika magnetik karıştırıcılı su banyosu içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra filtrasyon ile CaAlg çözültiden ayrılmıştır. Hidrojellere adsorplanan  $^{210}\text{Pb}$ 'nun hidrojelden desorpsiyon işlemi için 1 M  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$  çözeltisinden 25 mL, 40 °C'de 120 dakika magnetik karıştırıcılı su banyosu içerisinde karıştırılarak alınmıştır. Çözelti temiz bir beher alınarak tarih ve saat  $^{210}\text{Pb}$  için kayıt edilmiştir. Radyokimyasal verim tespiti için gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Bunun için çözelti üzerine derişik 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  ilave edilerek  $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$  çökeleği elde edilerek  $^{210}\text{Pb}$  kaynak hazırlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örnek bir ay bekletilerek  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$  dengesinin kurulması için bekletilerek PIC marka MPC 9605 model düşük zemin sayımlı orantılı sayıcılar ile sayım işlemi gerçekleştirilmiştir.

## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 5.1. Ölçüm Sistemlerinin Kalibrasyonları

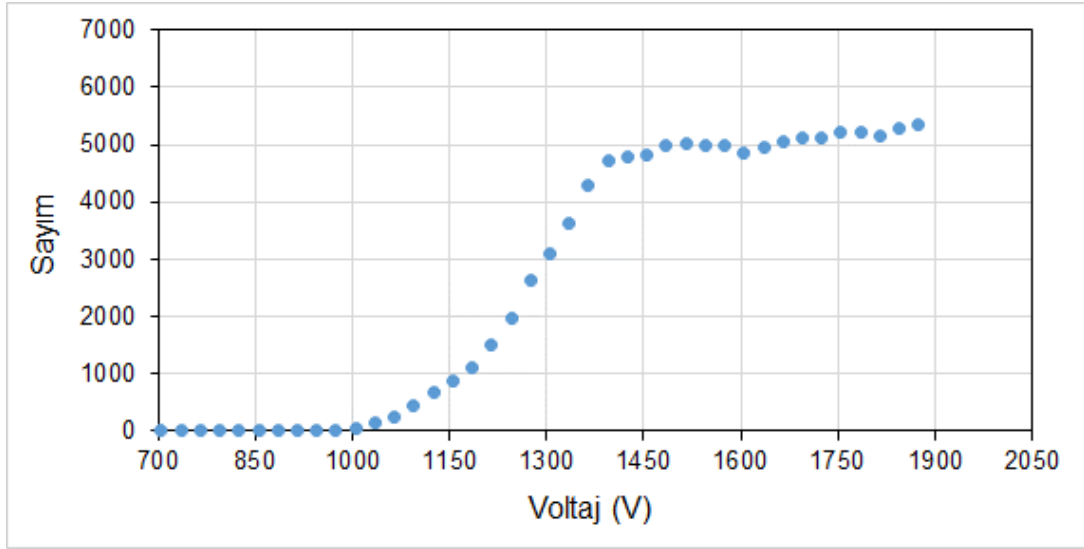
#### 5.1.1. Beta Ölçüm Sisteminin Kalibrasyonları

Orantılı sayaçlarda örnek sayımından önce voltaj ve verim kalibrasyonlarının yapılmış olması gerekmektedir. Dedektörün çalışma voltajı aralığını tespit etmek için voltaj kalibrasyonu, sistemden elde edilen sayım hızını aktivite değerine çevirmek için de verim kalibrasyonu çalışmaları yapılmıştır. Doğru ölçümler yapabilmenin ilk şartı sistemin kalibrasyonlarının doğru yapılmasından geçmektedir. Dolayısıyla kalibrasyon çalışmaları ölçüm işlemlerinin en önemli basamaklarından biridir.

##### 5.1.1.1. Voltaj Kalibrasyonu

Ölçümlerde kullanılan orantılı sayaçların voltaj kalibrasyonunu yapmak için <sup>90</sup>Sr beta kaynağı kullanılarak 705 V voltaj değerinden başlanmış ve 1875 V'a kadar 30 V'luk arttırmalarla sayımlar alınmıştır. Elde edilen voltaj kalibrasyonu eğrisi Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Çalışma voltajı eğrisi sistemde yüklü yazılım tarafından otomatik olarak oluşturulur ve plato eğimi her basamakta yazılım tarafından hesaplanır. Platodaki eğimin %3'den küçük olduğu voltaj değeri çalışma voltajı olarak seçilebilir. Dedektörün çalışma voltajı 1515 V olarak belirlenmiştir.





Şekil 5.1.  $^{210}\text{Pb}$  ölçümlerinde kullanılan orantılı sayacın voltaj kalibrasyonu.

#### 5.1.1.2. Verim Kalibrasyonu

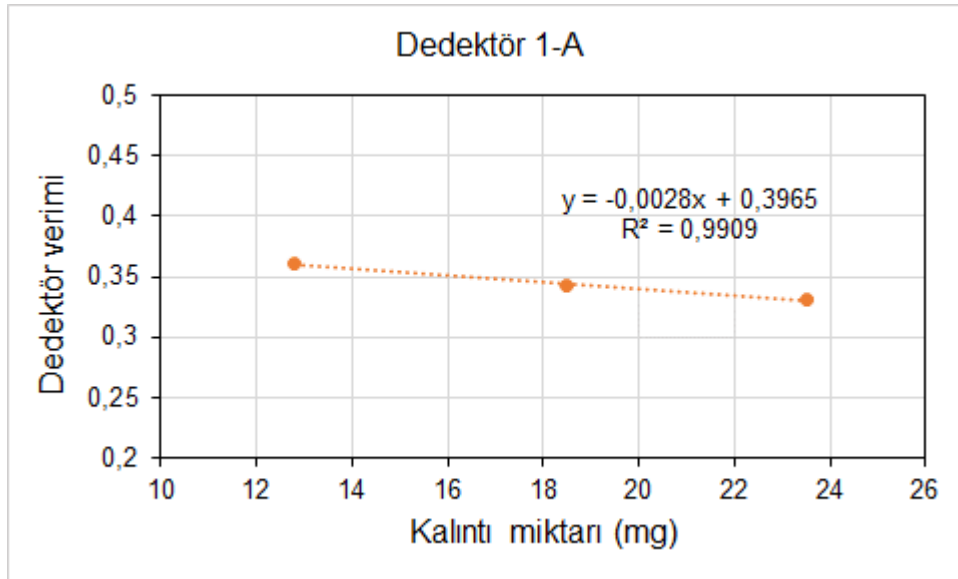
Orantılı sayaç kullanılarak  $^{210}\text{Pb}$  radyoizotopu ölçümü, bu radyoizotopun bozunma parametreleri gereği birkaç farklı yolla yapılabilir. Daha önceki bölümlerde anlatıldığı üzere  $^{210}\text{Pb}$  içeren örneklerde  $^{210}\text{Pb}$ 'nin bozunma ürünü olan  $^{210}\text{Bi}$  da bulunur. Kimyasal yollarla  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Bi}$  ayırma işlemi yapılmış olsa bile ayırma işlemi müteakip ortamda tekrar  $^{210}\text{Bi}$  oluşmaya başlaması olayı gerek kalibrasyon yapılırken gerekse de örnek ölçümü yapılırken göz önünde bulundurulmalıdır.  $^{210}\text{Bi}$  oluşmasıyla ölçülen aktivite ve dedektör verimi radyoaktif denge sağlanıncaya kadar artmaya devam edecektir. Bir başka beta yayımlayıcı  $^{210}\text{Bi}$  radyoizotopunun da sürekli ortamda bulunuyor olması  $^{210}\text{Pb}$  aktivitesinin belirlenmesinde fazladan zorluklara sebep olmaktadır.

$^{210}\text{Pb}$  aktivitesinin belirlenmesinde en yaygın yöntemlerden biri  $^{210}\text{Pb}$  ve kısa yarı ömürlü bozunma ürünü olan  $^{210}\text{Bi}$  radyoizotoplarının radyoaktif dengeye ulaşmasını beklemek ve denge durumu sağlandıktan sonra ölçümü yapmaktır. Örnek ölçümünün hangi şartlar altında ve hangi yöntem kullanılarak yapılması planlanmışsa verim kalibrasyonunun da aynı şartlarda ve yöntemle yapılması gerekmektedir. Dolayısıyla, kalibrasyon için

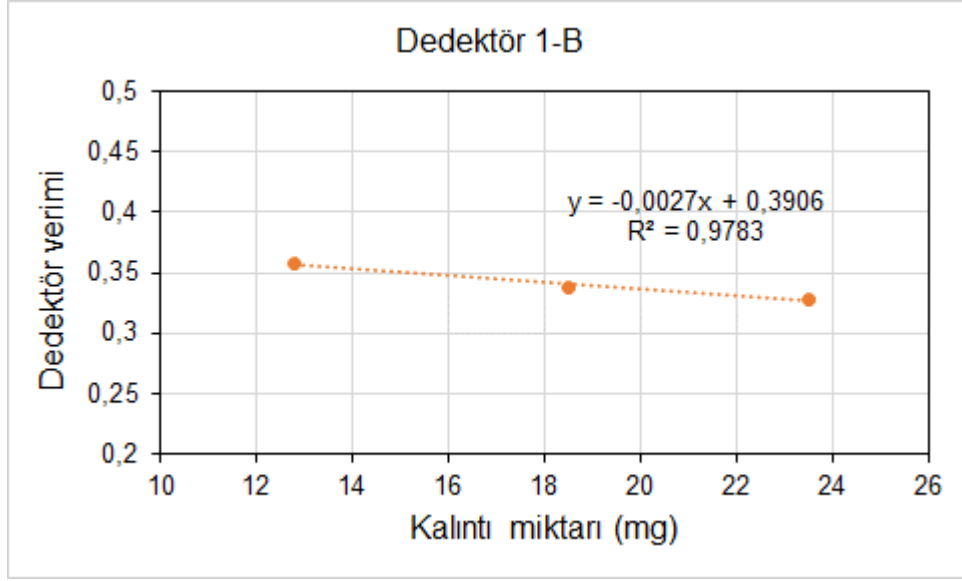
hazırlanan ve hazırlama prosedürleri önceki bölümlerde anlatılmış olan standart kaynaklar  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$  radyoaktif dengesinin oluşması için 30 gün bekletilmiş ve daha sonra ölçümleri yapılmıştır. Üç farklı kalıntı miktarı (12,8, 18,5 ve 23,5 mg) için ölçümler yapılmış ve dedektör verimi aşağıda verilen Eşitlik 5.1 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{Eff}_{\text{Pb-210+Bi-210}} = \frac{N_{\text{Pb-210+Bi-210}}}{A_{\text{Pb-210}} \cdot t_m} * 100 \quad (5.1.)$$

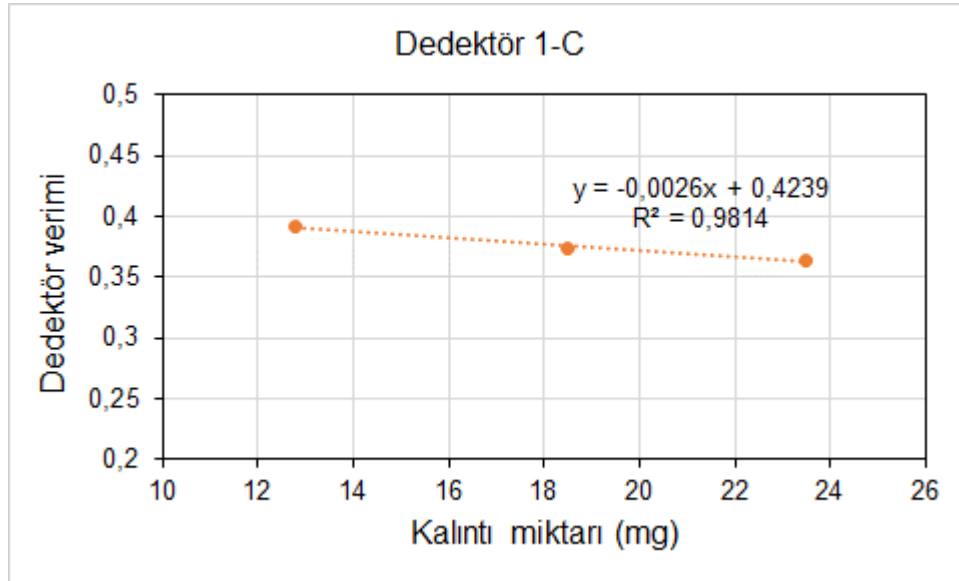
Farklı kalıntı miktarlarında hazırlanan bu standartların ölçüm sonuçlarına göre elde edilen verim kalibrasyonu eğrileri sayım sisteminde kullanılan dört dedektör için Şekil 5.2-5.5'de gösterilmiştir.



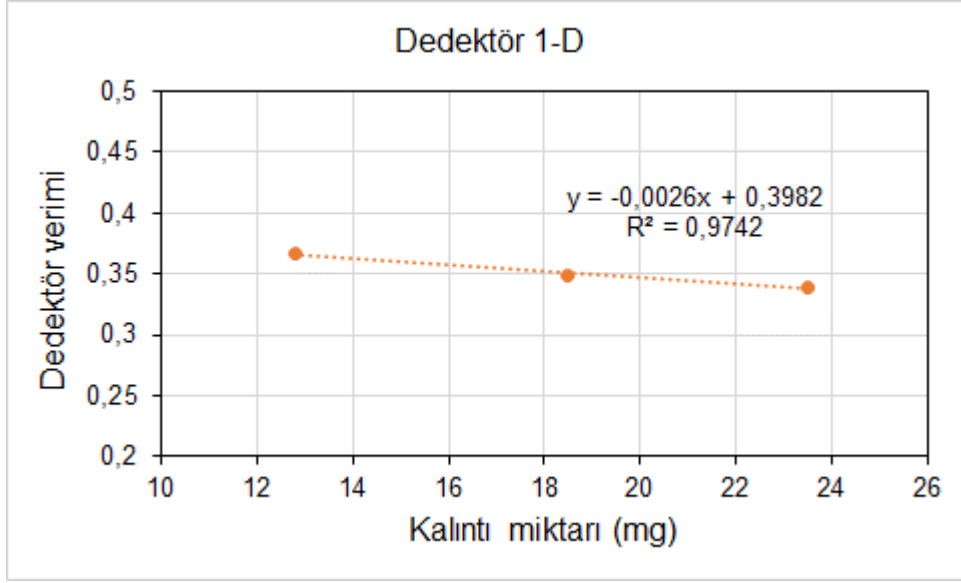
Şekil 5.2. 1-A dedektörüne ait verim kalibrasyonu eğrisi.



Şekil 5.3. 1-B dedektörüne ait verim kalibrasyonu eğrisi.



Şekil 5.4. 1-C dedektörüne ait verim kalibrasyonu eğrisi.



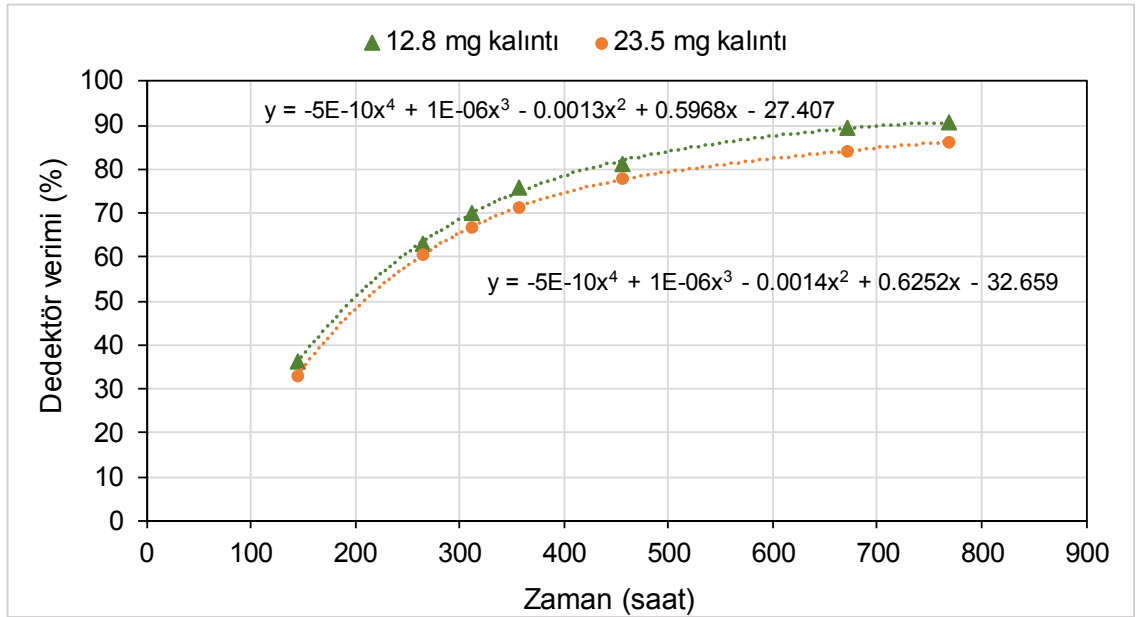
Şekil 5.5. 1-D dedektörüne ait verim kalibrasyonu eğrisi.

Elde edilen verim eğrilerinden de görülebileceği üzere dedektörlerin  $^{210}\text{Pb}$  için verim değerlerinin kalıntı miktarından hemen hemen bağımsız olduğu ve neredeyse sabit bir çizgide devam ettiği söylenebilir. Verim değerlerinin kalıntı miktarlarıyla çok fazla değişmemesinin nedeni  $^{210}\text{Pb}$  tarafından yayımlanan beta parçacıklarının enerjilerinin çok düşük olması (63 keV maksimum enerji) ve dolayısıyla beta parçacıklarının çoğunun bu kalıntı yüzeyinden dışarıya çıkamayıp dedektöre ulaşamaması olarak açıklanabilir.

$^{210}\text{Pb}$  aktivitesinin bulunmasında tercih edilebilecek diğer bir yöntem de  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$  radyoaktif denge durumunu beklemeden örnek ölçümlerini yapmaktır. Bu yöntem genellikle süre kısıtlamasının olduğu ve bir an önce ölçümün yapılmasının gerekli olduğu durumlarda uygulanabilir. Bu yöntem ile aktivite hesaplamasının yapılabilmesi için öncelikle bu yöntem ile elde edilmiş bir verim değerine ihtiyaç vardır. Verim eğrisini elde etmek için iki farklı kalıntı miktarında, başlangıç zamanında sadece  $^{210}\text{Pb}$  içeren aktivitesi bilinen standart örnekleri hazırlanmıştır. Bu örnekler hazırlanma zamanından itibaren belirli zamanlarda ölçülmüştür ve zamana bağlı dedektör verim aşağıdaki Eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Eff_{Pb-210+Bi-210} = (Eff_{Pb-210} + Eff_{Bi-210}(1 - \exp(-\lambda_{Bi-210} * t_{2,Pb-210}))) * 100 \quad (5.2.)$$

İki farklı kalıntı miktarı için zamana bağlı bu verim eğrileri Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Başlangıçta sadece  $^{210}\text{Pb}$  olmasına rağmen zaman geçtikçe ortamda  $^{210}\text{Bi}$  da oluştuğu için dedektör verim değeri zamanla artış göstermektedir.



Şekil 5.6. Farklı  $\text{PbSO}_4$  miktarları için zamanla artan  $^{210}\text{Pb}$  verim değerleri (1-A dedektörü için).

### 5.1.2. Alfa Ölçüm Sisteminin Kalibrasyonları

### 5.2. Validasyon Çalışmalarının Sonuçları

Su ve çay referans maddelerinin analiz edilmesi sonucu elde edilen aktivite değerleri IAEA, NPL ve TAEK'in raporladığı değerlerle karşılaştırılarak sonuçlar Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de yer almaktadır.

Çizelge 5.1. IAEA, NPL ve TAEK yeterlilik testlerine ait çay ve su numunelerinde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite değerleri.

Numune	Aktivite ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )			
	$^{210}\text{Pb}$		$^{210}\text{Po}$	
	Ref. değer	Bu çalışma	Ref. değer	Bu çalışma
IAEA-Su	$95,6 \pm 0,9$	$97,5 \pm 2,0$	$86,6 \pm 4,0$	$87,8 \pm 1,1$
TAEK-Çay	$55,9 \pm 1,5$	$49,7 \pm 2,5$		
NPL-Su			$2,54 \pm 0,03$	$2,51 \pm 0,14$

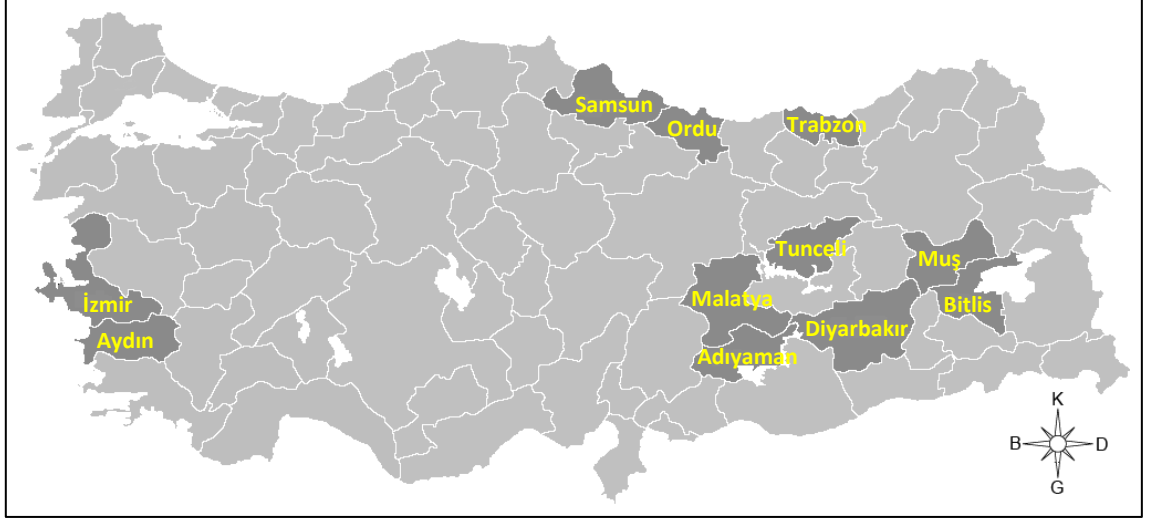
Çizelge 5.2. IAEA, NPL ve TAEK yeterlilik testlerine ait çay ve su numunelerinde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite değerlerinde doğruluk ve kesinlik değerlendirmesi.

Numune	Göreceli fark (%)	u- değeri	Doğruluk	P-değeri (%)	Kesinlik	Nihai sonuç
IAEA-Su ( $^{210}\text{Pb}$ )	2,0	0,87	A	2,3	A	A
IAEA-Su ( $^{210}\text{Po}$ )	1,4	0,53	A	2,6	A	A
TAEK-Çay ( $^{210}\text{Pb}$ )	-11,1	2,26	A	5,3	A	A
NPL-Su ( $^{210}\text{Po}$ )	-1,2	0,21	A	5,6	A	A

Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi çay ve su numuneleri ölçümlerinde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite değerleri IAEA, NPL ve TAEK referans değerleri ile karşılaştırıldığında ölçümler başarılı notu almıştır. Yani bu çalışmada bulunan aktivite değerleri ile IAEA, NPL ve TAEK referans değerleri arasında önemli bir fark yoktur ve kullanılan metot oldukça duyarlıdır.

### 5.3. Tütün Numunelerinde Aktivite Ölçüm Sonuçları

Tütün örnekleri alınan iller Şekil 5.7’de yer alan harita üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Tütün numunelerinin alındığı bölgeleri gösteren Türkiye haritası.

$^{210}\text{Po}$  radyoaktivite konsantrasyon değeri  $10,54 \pm 1,1 - 31,05 \pm 1,7 \text{ mBq g}^{-1}$  aralığında bulunmuştur. Ortalama değeri  $18,38 \pm 1,73 \text{ mBq g}^{-1}$  dir.  $^{210}\text{Pb}$  radyoaktivite konsantrasyon değeri ise  $13,70 \pm 1,2 - 31,30 \pm 2,3 \text{ mBq g}^{-1}$  aralığında bulunmuştur. Ortalama değeri ise  $19,77 \pm 1,72 \text{ mBq g}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Türkiye’nin çeşitli bölgelerinden alınan tütün numunelerinde bulunan  $^{210}\text{Po}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  aktivite derişimi değerleri Çizelge 5.3 ve Şekil 5.8’de yer almaktadır.

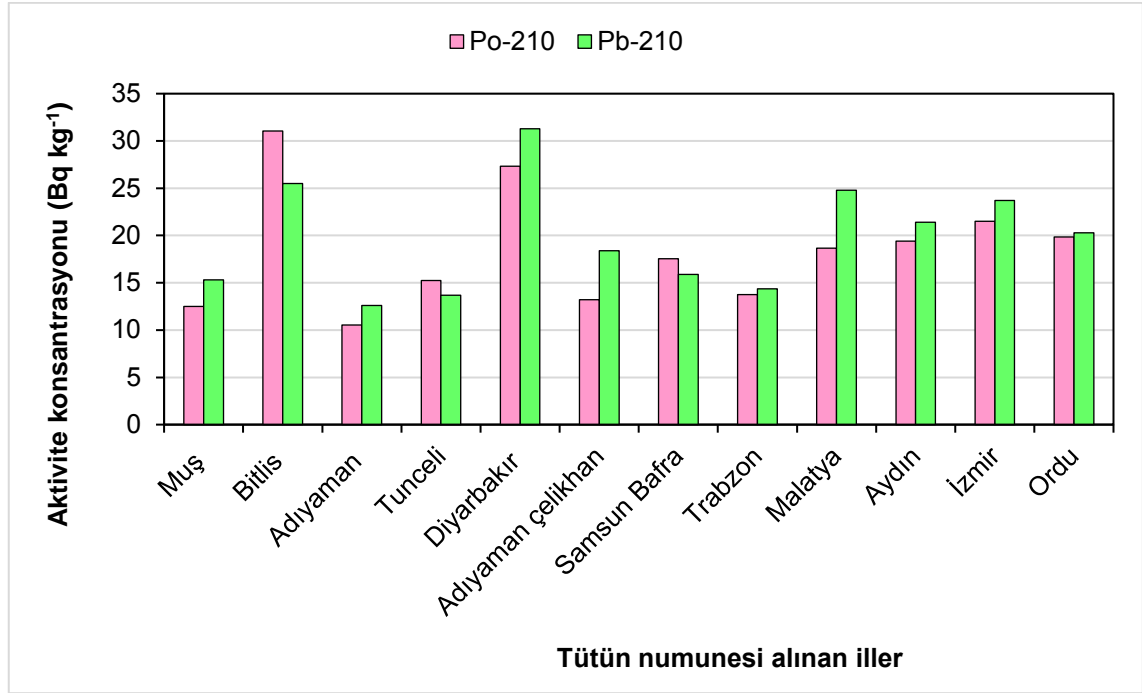
Türkiye’nin çeşitli bölgelerinden alınan tütün numunelerinden sigara başına ortalama 0,7 g tütün kullanılması sonucunda bir sigarada bulunan ortalama  $^{210}\text{Po}$  radyoaktivite konsantrasyonu  $12,87 \pm 1,2 \text{ mBq sigara}^{-1}$  ve ortalama  $^{210}\text{Pb}$  radyoaktivite konsantrasyonu değerleri  $13,84 \pm 1,4 \text{ mBq sigara}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. İl bazında bulunan veriler Çizelge 5.4’de yer almaktadır.

Çizelge 5.3. Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan tütün numunelerinde bulunan  $^{210}\text{Po}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  aktivite derişimi değerleri.

Numune	$^{210}\text{Po}$		$^{210}\text{Pb}$	
	Aktivite derişimi (mBq g <sup>-1</sup> )	Belirsizlik (mBq g <sup>-1</sup> )	Aktivite derişimi (mBq g <sup>-1</sup> )	Belirsizlik (mBq g <sup>-1</sup> )
Muş	12,50	2,43	15,30	1,61
Bitlis	31,05	1,71	25,50	2,25
Adıyaman	10,54	1,01	12,60	1,14
Tunceli	15,24	1,39	13,70	1,25
Diyarbakır	27,33	1,23	31,30	2,15
Adıyaman (Çelikhan)	13,22	1,47	18,40	1,75
Samsun (Bafra)	17,54	2,26	15,90	1,25
Trabzon	13,76	1,41	14,37	1,15
Malatya	18,65	1,92	24,80	2,05
Aydın	19,40	1,95	21,40	2,01
İzmir	21,50	2,04	23,70	2,05
Ordu	19,85	1,99	20,30	1,99
<b>Ortalama</b>	<b>18,38</b>	<b>1,73</b>	<b>19,77</b>	<b>1,72</b>

\*Aktivite değerleri örnek alım tarihi referans alınarak bozunma düzeltmesi yapılmış sonuçlardır.





Şekil 5.8. Çeşitli bölgelerden alınan tütün numunelerinde bulunan <sup>210</sup>Pb ve <sup>210</sup>Pb aktivite derişimi değerleri.

Çizelge 5.4. Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan tütün numunelerinden sigara başına bulunan <sup>210</sup>Po ve <sup>210</sup>Pb aktivite değerleri.

Numune	<sup>210</sup> Po	<sup>210</sup> Pb
	Aktivite derişimi** (mBq sigara <sup>-1</sup> )	Aktivite derişimi** (mBq sigara <sup>-1</sup> )
Muş	8,75	10,71
Bitlis	21,73	17,85
Adıyaman	7,38	8,82
Tunceli	10,67	9,59
Diyarbakır	19,13	21,91
Adıyaman (Çelikhan)	9,26	12,88
Samsun (Bafra)	12,28	11,13
Trabzon	9,63	10,06
Malatya	13,06	17,36
Aydın	13,58	14,98
İzmir	15,05	16,59
Ordu	13,90	14,21
<b>Ortalama</b>	<b>12,87</b>	<b>13,84</b>

\*\*Aktivite değerleri örnek alım tarihi referans alınarak bozunma düzeltmesi yapılmış sonuçlardır.

Bu çalışma ile bulunan  $^{210}\text{Po}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  ortalama radyoaktivite konsantrasyonu değerlerinin çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalarla karşılaştırması Çizelge 5.5'de verilmiştir. Bu çalışmada bulunan verilere göre, ülkemizde yetişen tütün örneklerinde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoaktivite konsantrasyonu değerleri bu alanda dünyada yapılan diğer çalışmalarda ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. Çizelge 5.5'de çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalarda elde edilen  $^{210}\text{Po}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  aktivite konsantrasyonları yer almaktadır.

Çizelge 5.5. Çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalarda tütün ve sigara örneklerinde bulunan  $^{210}\text{Po}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  aktivite konsantrasyonları.

	Aktivite konsantrasyonu ( $\text{mBq g}^{-1}$ )/( $\text{mBq sig}^{-1}$ ) Ortalama (en düşük- en yüksek)	
	$^{210}\text{Po}$	$^{210}\text{Pb}$
Hungary (Kovacs ve ark., 2007)	(10,0 - 33,5) $\text{mBq sig}^{-1}$	(9,6 - 32,5) $\text{mBq sig}^{-1}$
Polonya (Skwarzec ve ark., 2001)	13,34 (4,23 - 24,12) $\text{mBq sig}^{-1}$	13,34 (4,23 - 24,12) $\text{mBq sig}^{-1}$
Brezilya (Hiromoto ve Peres, 2002)	21,2 (10,9 - 27,4) $\text{mBq g}^{-1}$	21,3 (11,9 - 30,2) $\text{mBq g}^{-1}$
İtalya (Desideri ve ark., 2007)	(6,84 - 17,49) $\text{mBq sig}^{-1}$	-
Yunanistan (Savidou, Kehagia ve Eleftheriadis, 2006)	13,1 (3,6 - 17,0) $\text{mBq g}^{-1}$	13,4 (7,3 - 18,0) $\text{mBq g}^{-1}$
Vietnam (Kovacs ve ark., 2014)	15,5 (7,4 - 128,6) $\text{mBq g}^{-1}$	-
İtalya (Taroni ve ark., 2014)	15,7 (13,1 - 19,0) $\text{mBq sig}^{-1}$	14,6 (11,6 - 20,0) $\text{mBq sig}^{-1}$
Vietnam (Tran, Le ve Chau, 2014)	26,4 (13,8 - 82,6) $\text{mBq sig}^{-1}$	25,8 (13,9 - 78,8) $\text{mBq sig}^{-1}$
<b>Türkiye (Bu çalışma)</b>	<b>18,38 (10,5 - 31,1) <math>\text{mBq g}^{-1}</math></b>	<b>19,77 (12,6 - 31,3) <math>\text{mBq g}^{-1}</math></b>

#### 5.4. Doz Hesaplama Sonuçları

$^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoaktivite konsantrasyonu değerleri kullanılarak bu çalışmada kullanılan tütün örneklerinin sigara olarak kullanılması sonucu maruz kalınacak doz değerleri bu bölümde incelenmiştir.

Doz hesaplaması için belirlenen senaryoda sigara kullanıcısı bir kişinin günde bir paket yani 20 adet sigara içtiği ve bu sigara içme oranının bir yıl boyunca devam ettiği düşünülmüştür. Bu senaryodaki  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının akciğerde tutunma oranları, doz dönüşüm faktörleri ve uygulanan senaryodaki sigara içme durumu Çizelge 5.6'da verilmektedir.

Çizelge 5.6.  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının akciğerde tutunma oranları, doz dönüşüm faktörleri ve uygulanan senaryodaki sigara içme durumu.

Bir günde içilen sigara sayısı (S)	Bir yılda sigara içilen gün sayısı (G)	Radyoizotopun akciğerlerde tutunma oranı (F) (%)		Radyoizotopun doz dönüşüm faktörü (D) ( $\mu\text{Sv Bq}^{-1}$ )	
		$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$
20	365	22	22	1,1	3,3

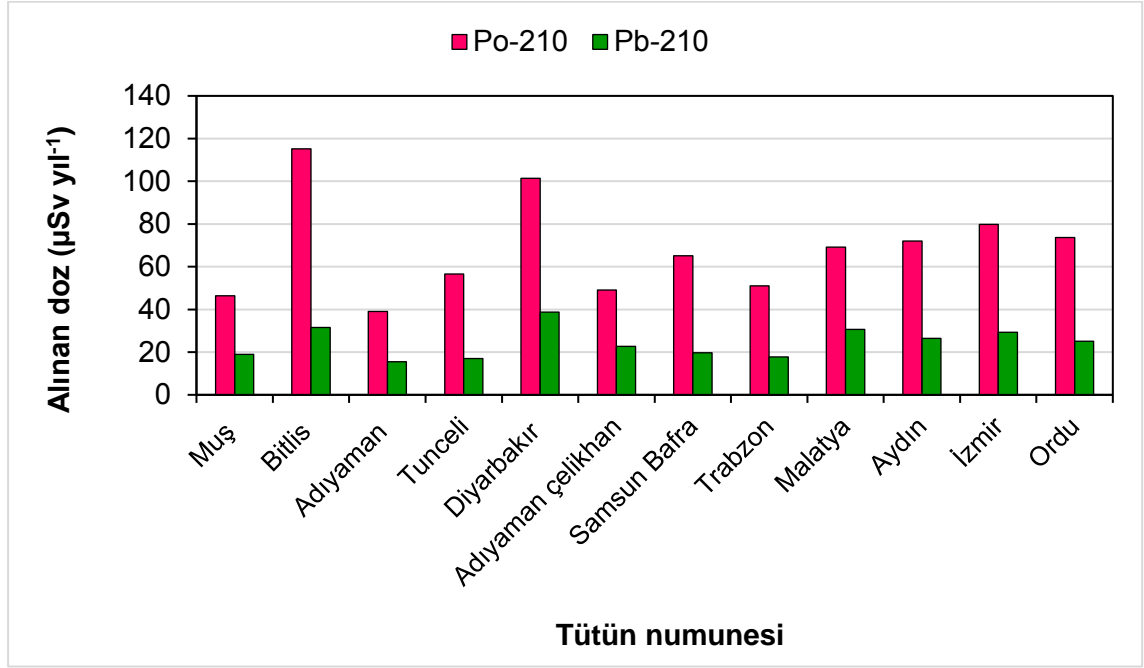
Uygulanan senaryoya göre bulunan ölçüm sonuçları Çizelge 5.7 'de yer almaktadır. Çizelge 5.8 ve Şekil 5.9'da çeşitli bölgelerden alınan tütün numunelerinde bulunan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotopları kaynaklı maruz kalınan etkin doz değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.7.  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının akciğerlerde tutulan ve sigara başına içerdiği aktivite değerleri.

Bölge/Numune	Bir sigarada bulunan aktivite ( $A_{\text{Si}}$ ) ( $\text{mBq sigara}^{-1}$ )		Akciğerlerde tutulan aktivite ( $A_{\text{AC}}$ ) ( $\text{Bq yıl}^{-1}$ )	
	$^{210}\text{Po}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$	$^{210}\text{Pb}$
Muş	8,75	10,71	14,05	17,20
Bitlis	21,73	17,85	34,90	28,67
Adıyaman	7,38	8,82	11,84	14,16
Tunceli	10,67	9,59	17,14	15,40
Diyarbakır	19,13	21,91	30,73	35,19
Adıyaman çelikhan	9,26	12,88	14,87	20,69
Samsun Bafra	12,28	11,13	19,72	17,87
Trabzon	9,63	10,06	15,47	16,15
Malatya	13,06	17,36	20,97	27,88
Aydın	13,58	14,98	21,81	24,06
İzmir	15,05	16,59	24,17	26,64
Ordu	13,90	14,21	22,32	22,82
<b>Ortalama</b>	<b>12,87</b>	<b>13,84</b>	<b>20,66</b>	<b>22,23</b>

Çizelge 5.8.  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotopları dolayısıyla maruz kalınan akciğer doz değerleri.

Bölge/Numune	Alınan doz ( $\mu\text{Sv yıl}^{-1}$ )	
	$^{210}\text{Po}$	$^{210}\text{Pb}$
Muş	46,37	18,92
Bitlis	115,17	31,53
Adıyaman	39,09	15,58
Tunceli	56,55	16,94
Diyarbakır	101,40	38,71
Adıyaman (çelikhan)	49,06	22,75
Samsun (Bafra)	65,07	19,66
Trabzon	51,05	17,77
Malatya	69,19	30,67
Aydın	71,97	26,46
İzmir	79,76	29,31
Ordu	73,64	25,10
<b>Ortalama</b>	<b>68,19</b>	<b>24,45</b>



Şekil 5.9. Çeşitli bölgelerden alınan tütün numunelerinde bulunan <sup>210</sup>Pb ve <sup>210</sup>Po radyoizotopları kaynaklı maruz kalınan akciğer doz değerleri.

## 5.5. Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu

### 5.5.1. Aljinat Esaslı Polimerlerinin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri

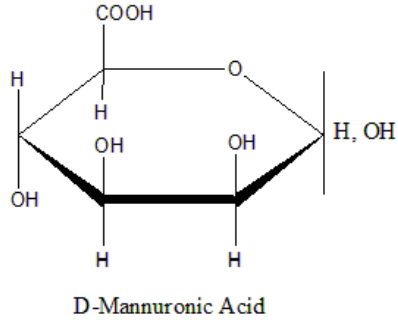
#### 5.5.1.1. (NaAlg /AAm)IPN Polimerlerinin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri

Polisakkaritler örneğin selüloz türevleri olan kitosan/kitin ve aljinat, benzersiz yapıları, ayırt edici özellikleri, biyolojik olarak parçalanabilirliği nedeniyle gıda, ilaç ve kozmetik alanlarında güvenli olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

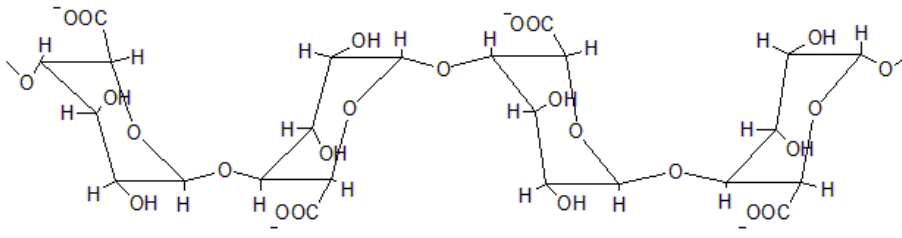
Doğal polimerlerin çapraz bağlanması, aşılması ve parçalanması ile modifikasyona uğratarak uygulama alanları genişletilmektedir. Diğer taraftan radyasyon tekniği kullanılarak doğal polimerlerin modifikasyona uğratarak farklı özellikte yeni polimerlerin elde edilmesi sağlanabilir [Gupte ve D'Souza, 1999]. Sodyum aljinatın (NaAlg) suda çözünmemesi ve mekanik

kararlılığı için Akrilamit ile %3 (m/v) oranında NaAlg'ın karıştırılarak dayanıklı ve tekrar kullanılabilir (sodyum aljinat/ akrilamid) (NaAlg/AAm)IPN polimerleri gama radyasyonu ile hazırlanmıştır. Sodyum aljinat, aljinik asidin sodyum tuzudur ve suda çözünür bir anyonik polimerdir. Aljinik asit, D-mannuronik asit ile L-guluronik (G) asit birimlerinin doğrusal bir polimeridir. Sodyum aljinatın yapısal segmenti ile birlikte sodyum mannuronat ve sodyum guluronatın konformasyonu Şekil 5.10'da gösterilmektedir (Sigma aljinat; % 39 guluronik asit içermektedir) [Tripathy ve diğerleri, 1999; Walsh ve diğerleri, 1995, LeRoux ve diğerleri, 1999].

Radyasyonla polimerlerin yapısında meydana gelebilecek değişimler (çapraz bağlanmalar), ortam şartlarına ve ışınlanma dozuna bağlı olarak değişim gösterir. Akrilamitin, sodyum aljinat ile Gama ( $\gamma$ ) radyasyonu ile ışınlanması sonucu meydana gelen muhtemel reaksiyonun mekanizması, Şekil 5.11'de gösterilmiştir. Akrilamit çözeltisi ışınlandığında akrilamitin çift bağı kopar ve monomer radikalleri oluşur. Işınlama işlemine devam edilirse, çapraz bağlama reaksiyonu başlar ve zincir bağlanmaları meydana gelir. Bunun sonucunda sistemde jelleşme meydana gelir.

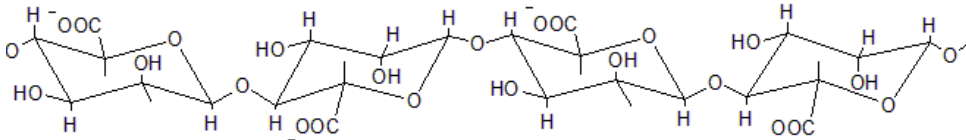


**GG**

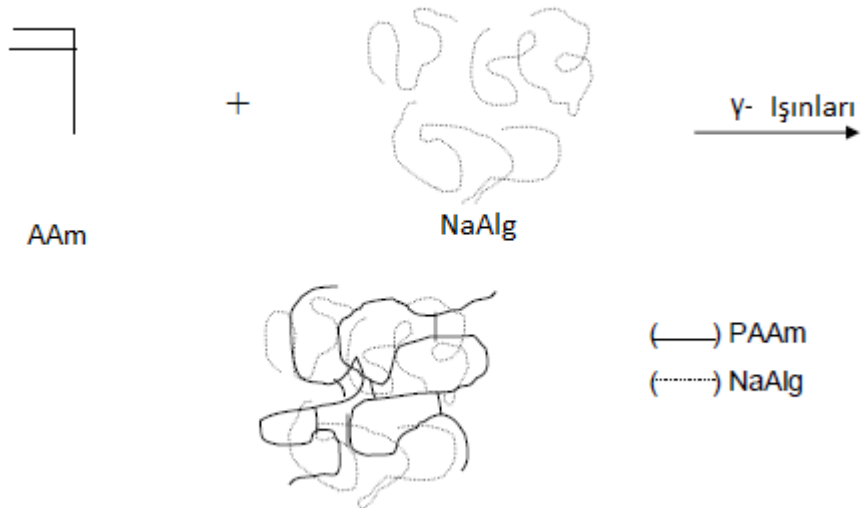


joined with  $\beta(1\rightarrow4)$  bonds L-guluronic acid

**MM**



Şekil 5.10. Sodyum aljinatın yapısal bölümleri [LeRoux, 1999].



Şekil 5.11. Sodyum aljinat ile Akrilamidin gama radyasyonu ile muhtemel reaksiyon mekanizması [Solpan, Torun ve Güven, 2008].

25 °C ortam sıcaklığında 2,0 kGy  $\gamma$ -ışınları ile Poli (akrilamid) (PAAm) hidrojel jelleşmesi gözlemlendiği tespit edilmiştir [Rosiak, Burczak, Pekala, 1983]. NaAlg'ın sulu çözeltisinin de 2,0 kGy  $\gamma$ -ışınları ile muamelesi sonucu yapısında bozunmaların başladığı tespit edilmiştir [Nagasawa ve diğerleri, 2000]. Böylece, 2,0 kGy ve üst  $\gamma$ -ışını dozları (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bazı deneysel gözlem ve sonuçlar incelenerek (NaAlg/AAm)IPN polimer sistemlerinin hazırlanması için 2,0-20,0 kGy  $\gamma$ -ışını dozları ile muamele edilmesi kararlaştırılmıştır. En yüksek jelleşme oranının tespit edildiği  $\gamma$ -ışınlama miktarı optimum  $\gamma$ -ışınlama dozu olarak belirlenmiştir.

#### **5.5.1.2. (NaAlg/AAm)IPN Polimerinin Jelleşme Oranının Tespit Edilmesi**

%3 (m/v) oranında hazırlanan (NaAlg/AAm)IPN polimerleri farklı  $\gamma$ -ışınlama dozlarıyla ışınlanması sonrası oluşan polimerlerin jelleşme yüzdesi tayin edilmiştir. 10,0 kGy ışınlamada yaklaşık % 100 jelleşme meydana gelmiştir. IPN polimerlerinin jelleşme yüzdesi, 10,0 kGy ışınlama dozundan sonra artan ışınlama dozlarıyla hafif azaldığı gözlemlenmiştir [Solpan, Torun, ve Güven, 2008]. Bu çalışma da IPN hidrojel eldesi için 10,0 kGy  $\gamma$ -ışınlanma dozunun kullanılmasına karar verilmiştir.

10,0 kGy  $\gamma$ -ışını ile muamele olan NaAlg ile AAm arasında gerçekleşen polimerleşme reaksiyonu ile elde edilen (NaAlg/AAm)IPN polimerinde dönüşüm oranı 0,99 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinin fiziksel özellikleri Çizelge 5.9'da yer almaktadır.

Yaş (NaAlg/AAm)IPN polimerleri arasında rastgele seçilen 10 adet polimerin ortalama çapı  $4,05 \pm 0,11$  mm ve kuru IPN'lerin ortalama çapı ise  $3,15 \pm 0,18$  mm olarak belirlenmiştir.



Çizelge 5.9. Hazırlanan (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinin fiziksel özellikleri.

	Ortalama	Standart sapma
Hidrojel çapı (mm)	4,05	0,11
Kuru çap (mm)	3,15	0,18
Çap küçülmesi (%)	22,2	
Hacim küçülmesi (%)	53,0	
	Ortalama	Standart sapma
Yaş hidrojel ağırlık (mg)	41,5	0,8
Kuru ağırlık (mg)	14,2	3,3
Ağırlık azalması (%)	65,8	

\*Yukarıda yeralan fiziksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan eşitlikler Ek-1'de verilmiştir.

Polimerlerin yapısında yer alan suyun giderilmesiyle %22,2'lik bir çapta küçülme, %53,0'lukte hacimde bir küçülme görülmüştür. Kuru ortalama ağırlığın da %90,9 'luk bir azalmayla  $14,2 \pm 3,3$  mg'a düştüğü belirlenmiştir.

Hazırlanan (NaAlg/AAm)IPN polimerlerin şişme özellikleri Çizelge 5.10'da yer almaktadır.  $3,15 \pm 0,18$  mm olan ortalama kuru hidrojel çapı şişme sonrasında %92,2 'lik hacim artmasıyla  $7,36 \pm 0,35$  mm olmuştur. Şişme sonrası ortalama ağırlık  $156,8 \pm 38,1$  mg'a artarken, dinamik ağırlık değişimi % 1008 olarak bulunmuştur.

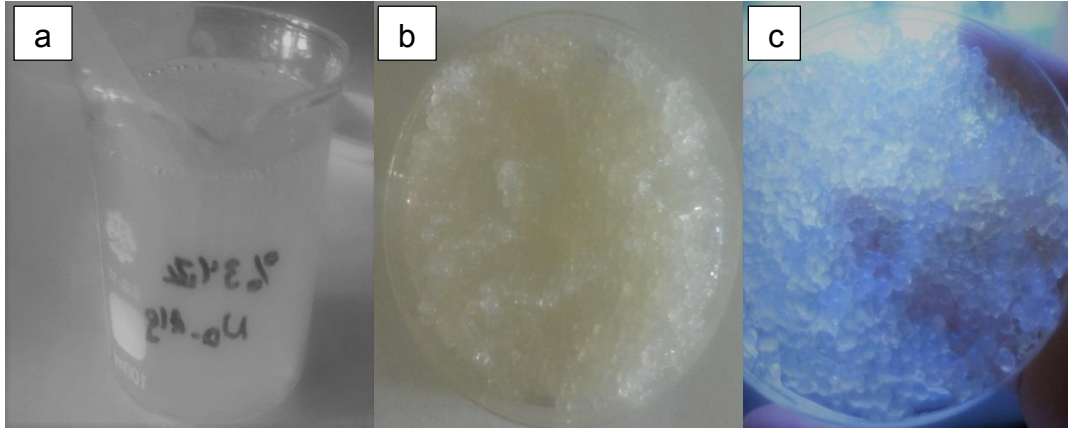
Çizelge 5.10. Hazırlanan (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinin şişme özellikleri.

	Ortalama	Standart sapma
Şişme Sonrası Çap (mm)	7,36	0,35
Şişme Derecesi	2,34	
Hacim artması (%)	92,2	
Şişme sonrası ağırlık (mg)	156,8	38,1
Ortalama ağırlık değişimi (%)	1008	

\*Yukarıda yeralan fiziksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan eşitlikler Ek-1'de verilmiştir.

### 5.5.2. CaAlg Polimerlerinin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri

Kurşun adsorpsiyonu için hazırlanan CaAlg polimerleri, CaCl<sub>2</sub> çözeltisi ile NaAlg'nin radyasyon kullanılarak çapraz bağlanması ile oluşturulur. Rastgele bir zincir üzerinde β-D-mannuronik (M) ile α-L-guluronik (G) asit içeren lineer bir polisakkarit aljinat olarak tanımlanmaktadır. Polimerleşme reaksiyonu α-L-guluronik (G) asit ile divalent katyon Ca<sup>2+</sup> arasında meydana gelmektedir. %3'lük NaAlg ile CaCl<sub>2</sub> arasında meydana gelen polimerleşme reaksiyonu ile oluşturulan CaAlg polimerinin dönüşüm oranı 0,96 olarak belirlenmiştir. CaAlg polimerlerinin hazırlanma süreçlerini gösteren fotoğraflar Şekil 5.12'de yer almaktadır.



Şekil 5.12. Ca<sup>2+</sup> iyonları ile aljinat arasındaki reaksiyon (a) Sodyum Alginat çözeltisi, (b) Divalent katyonların şelatlanması, (c) 10 kGy ışınlatma sonrası CaAlg polimerleri.

Elde edilen polimerin radyasyonla muamelesi öncesi ortalama çapının  $4,02 \pm 0,15$  mm ve ortalama ağırlığının ise  $29,99 \pm 4,82$  mg olarak belirlenmiştir. 10 kGy ışınlama dozu ile muamele ettirilen CaAlg polimerinin ortalama çapı  $3,46 \pm 0,24$  mm ve ortalama ağırlığının ise  $27,79 \pm 5,38$  mg olduğu belirlenmiştir. Radyasyonla muamele ettirilen CaAlg polimerinin daha fazla çapraz bağlanarak yapısında yer alan suyunu kaybettiği belirlenmiştir. CaAlg polimerinin fiziksel özellikleri Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Yaş hidrojellerden seçilen 10 adet polimerin ortalama çapı  $3,46 \pm 0,24$  mm, kuru polimerin ortalama çapı  $1,95 \pm 0,23$  mm olarak ölçülmüştür. Polimerlerin yapısında yer alan suyun uzaklaştırılmasıyla %43,6’lık polimer çapında küçülme, %82,1’lik ise hacimde azalma meydana gelmiştir. Kuru ortalama ağırlığında ise %73,0 ’lük bir azalmayla  $7,51 \pm 1,69$  mg’a düştüğü belirlenmiştir.

Elde edilen polimer küreciklerinin şişme özellikleri ise Çizelge 5.12’de verilmiştir.  $1,95 \pm 0,23$  mm olan ortalama kuru kürecik çapı şişme sonrasında 1,27 kat artarak  $2,49 \pm 0,23$  mm olmuştur.

Çizelge 5.11.  $\gamma$ -radyasyonuyla sentezlenen CaAlg polimerinin fiziksel özellikleri.

	Ortalama	Standart sapma
Hidrojel çapı (mm)	3,46	0,24
Kuru çap (mm)	1,95	0,23
Çap küçülmesi (%)	43,6	
Hacim küçülmesi (%)	82,1	
Yaş hidrojel ağırlık (mg)	27,79	5,38
Kuru ağırlık (mg)	7,51	1,69
Ağırlık azalması (%)	73,0	

\*Yukarıda yer alan fiziksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan eşitlikler Ek-1’de verilmiştir.

Bu durumda polimer küreciğin hacim artışı %86,7 olmuştur. Şişme sonrası ortalama ağırlık  $9,0 \pm 2,1$  mg'a artarken, ortalama ağırlık değişimi %16,5 olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.12. Hazırlanmış olan polimer küreciklerin şişme özellikleri.

	Ortalama	Standart sapma
Şişme sonrası çap (mm)	2,49	0,23
Şişme derecesi	1,27	
Hacim artışı (%)	86,7	
Şişme sonrası ağırlık (mg)	9,0	2,1
Ortalama ağırlık değişimi (%)	16,5	

\*Yukarıda yer alan fiziksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan eşitlikler Ek-1'de verilmiştir.

### 5.5.3. Yapısal Karakterizasyon

Sodyum aljinat (NaAlg) ve akrilamid (AAm) kullanılarak hazırlanan yarı içiçe-geçmiş polimerik yapıların karakterizasyonu FTIR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. NaAlg ve PAAm'nin ve elde edilen (NaAlg/AAm)IPN yapılarının FTIR spektrumları alınmıştır.  $Pb^{2+}$  iyonik türlerin adsorpsiyonu amaçlı hazırlanan (NaAlg/AAm)IPN ve  $Pb^{2+}$  etkileşmesi ve adsorpsiyon sonucu elde edilen yapıların da FTIR spektrumları kaydedilerek spektrumlar karşılaştırılmıştır.

Şekil 6.13'de NaAlg'a ait (a) ile adlandırılan spektrumda  $3450\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-OH$  gerilme titreşimi,  $1648\text{ cm}^{-1}$ 'de  $COO^-$  karboksilat tuz grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme piki,  $1440\text{ cm}^{-1}$  de C-O gerilmelerine ve glikozit yapıdaki asit gruplarına ait titreşim pikleri,  $1050\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C ve  $819\text{ cm}^{-1}$ 'de ise Na-O gerilme titreşimine ait pikler görülmektedir. Sodyum aljinatın FTIR spektrumunda C-O-C gerilmesine ait  $1050\text{ cm}^{-1}$  civarındaki band sakkarid yapısından kaynaklıdır.  $1618\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmelerine aittir [Mandal, Alexander ve Riga, 2010].

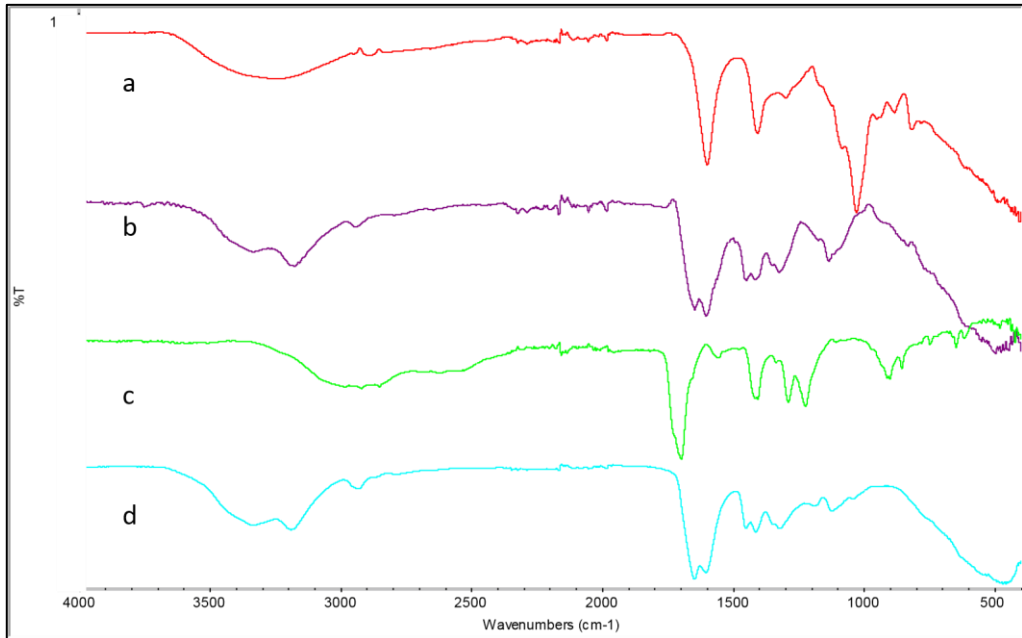
Şekil 5.13'de PAAm'e ait (b) ile adlandırılan spektrumunda  $3400\text{ cm}^{-1}$  ve  $3200\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimine ait pikler yer alırken  $2932\text{ cm}^{-1}$ 'de ise CH gerilme titreşimine ait pikler görülmektedir.  $1670\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O,  $1500\text{ cm}^{-1}$ - $1300\text{ cm}^{-1}$  arasında CH bükülme titreşimine ait belirgin pikler bulunmaktadır. Akrilamidin FTIR spektrumunda ise  $3400 - 3200\text{ cm}^{-1}$  arasındaki geniş band N-H grubunun simetrik ve asimetrik gerilmesinin varlığını göstermektedir [Sönmez ve ark., 2016].

Şekil 5.13 (c)'de ise (NaAlg/AAm)IPN yapısının FTIR spektrumu görülmektedir. IPN yapısında hem NaAlg'den hemde PAAm'den belirgin absorpsiyon bantları yer alırken COO<sup>-</sup> ve CONH<sub>2</sub> etkileşimi sonucu bazı piklerde kayma ve örtüşmeler vardır.  $3400$ - $3200\text{ cm}^{-1}$ 'deki N-H ve O-H gerilme titreşimlerine ait pikler COO<sup>-</sup> ve CONH<sub>2</sub> arasındaki etkileşimin neticesi olarak daha kısa dalga boyuna kaymış durumdadır.

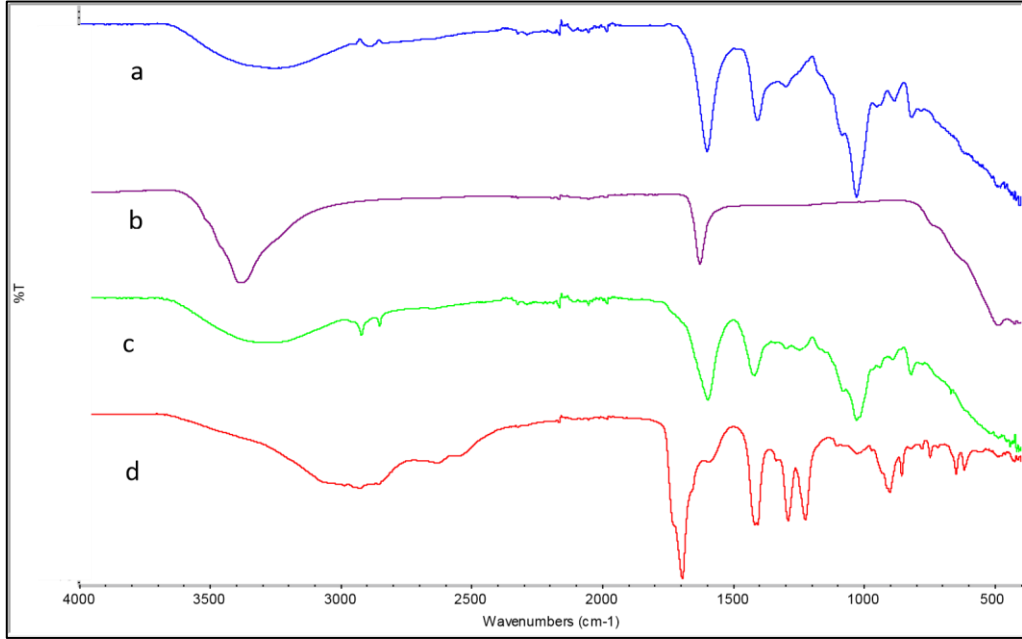
IPN yapısında C=O ve C-O-C gerilme titreşimlerine ait bantlarda daha yüksek dalga sayısına kaydığı ve şiddetlerinin arttığı,  $1633$  ve  $1440\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-O-C bantlarının ise şiddetlerinde azalma görülmüştür. Pb<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonu amaçlı kullanılan (NaAlg/AAm)IPN' nin Pb<sup>2+</sup> iyonları ile etkileşiminin sonucu Şekil 5.13 (d)'de verilen FTIR spektrumunda Pb<sup>2+</sup> iyonları ile etkileşim sonucu C=O ve  $1440\text{ cm}^{-1}$  de yer alan C-O-C gerilme bantlarına ait piklerde daha düşük dalga sayısı değerine kayma görülmüştür. NaAlg yapısında varolan ve  $819\text{ cm}^{-1}$ 'deki Na-O piki hem (c) ve hem de (d) de yer alan spektrumlarda bulunmamaktadır.  $400$ - $800\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki Pb<sup>2+</sup>-O ve  $1050\text{ cm}^{-1}$  de yer alan CO pikinin şiddetinde ve dalga sayısındaki değişim Pb<sup>2+</sup> iyonlarıyla etkileşmeyi açıklamaktadır [Sönmez ve ark., 2016].

Pb<sup>2+</sup> iyon adsorpsiyonu için ikinci bir adsorbent olan ve NaAlg ve CaCl<sub>2</sub> kullanılarak elde edilen kalsiyum aljinatın (CaAlg) yapısal karakterizasyonu için kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 5.14' de yer almaktadır. Ca<sup>2+</sup> çapraz bağlayıcısının kullanımının CaAlg'ın FTIR spektrumunda önemli değişiklikler oluşturduğu görülebilir. Çapraz bağlayıcı olarak Ca<sup>2+</sup> kullanımı, sodyum

aljinatin FTIR spektrumuyla karşılaştırıldığında bazı değişikliklerle kalsiyum aljinat oluşumuna yol açar [Daemi ve Barikani, 2012]. C-O, C-C ve C-H bağlarına ait pikler çapraz bağlayıcıdan bağımsız olarak dalga sayısı değişmiştir. Sodyum aljinatin FTIR spektrumunda hidroksil grupları ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ), karboksilat ( $1440\text{ cm}^{-1}$ ) ve karbonil ( $1618\text{ cm}^{-1}$ ) için karakteristik absorpsiyon bantları görülmektedir (Şekil 5.14 (a)). Aljinatin  $\text{Ca}^{2+}$  ile çapraz bağlanması, karbonil pikinin dalga sayısında  $1618\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1416\text{ cm}^{-1}$ 'e bir azalmaya sebep olmuştur.  $\text{Ca}^{2+}$  ile reaksiyona girdikten sonra aljinatin konformasyonel değişimlerinin sonucu sodyum aljinatin FTIR spektrumunda hidroksile ait dalga sayısında da kayma olmaktadır. NaO bağları için karakteristik olan  $819\text{ cm}^{-1}$  bant (sodyum aljinat spektrumunda)  $820\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır ve (NaAlg/AAm)IPN spektrumundaki şiddeti de azalmıştır. Aljinattaki  $\text{COO}^-$  simetrik gerilme bandının  $1440\text{ cm}^{-1}$  den  $1416\text{ cm}^{-1}$ 'e ve  $\text{COO}^-$  grubunun asimetrik gerilme bandının  $1592\text{ cm}^{-1}$  den  $1610\text{ cm}^{-1}$ 'e değişimleri tespit edilmiştir ve bu sonuçlar neticesinde aljinat iyonlarının kalsiyum iyonları ile etkileşime girdiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 5.13. (a) NaAlg, (b) PAAm, (c) (NaAlg/AAm)IPN, (d)(NaAlg/AAm)IPN/ $\text{Pb}^{2+}$  yapılarının FTIR spektrumları.



Şekil 5.14. (a) NaAlg, (b) CaCl<sub>2</sub>, (c) CaAlg ve (d) CaAlg/Pb<sup>2+</sup> yapılarının FTIR spektrumları.

#### 5.5.4. Isıl Karakterizasyon

NaAlg, PAAm, (NaAlg/AAm)IPN, (NaAlg/AAm)IPN/Pb<sup>2+</sup> yapılarının ısı özellikleri incelenmiş ve ısı dayanımları ve bozunma davranışları karşılaştırılmalı olarak kaydedilmiştir ve Şekil 5.15'de TGA-DTG termogramları verilmiştir.

NaAlg, PAAm, NaAlg/AAm, (NaAlg/AAm)/Pb<sup>2+</sup>'nin ısı kararlılığını incelemek için, maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık ( $T_{max}$ ) ve başlangıç madde miktarının yarıya indiği sıcaklık ( $T_{1/2}$ ) direkt olarak Şekil 5.15'de verilen dinamik termogramlardan bulunmuştur. NaAlg için  $T_{max} = 258$  °C ve  $T_{1/2} = 300$  °C'dir. 800 °C'de ise bozunmadan geriye kalan madde miktarı ise %30'dur. NaAlg için ağırlık kaybı iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk ağırlık kaybı yaklaşık 60-120 °C sıcaklıkta bağlı suyun kaybolmasını içerir, ikincisi ise 258 °C'de başlar ve NaAlg'ın bozunmasını gösterir.

PAAm için  $T_{max} = 396$  °C ve  $T_{1/2} = 386$  °C'dir. 800 °C'de ise bozunmadan geriye kalan madde miktarı ise %30'dur. PAAm için ağırlık kaybı üç

basamakta gerçekleşmektedir. İlk ağırlık kaybı yaklaşık 60-100 °C sıcaklıkta nem kaybı sonucu suyun kaybolmasını içerir, ikincisi ağırlık kaybı ise 259 °C'de PAAm zincirlerinin bozunmasını içeren ısıl prosesle alakalıdır ve 396 °C'deki üçüncü bozunma basamağı daha ileri ısıl bozunma mekanizmasını gösterir.

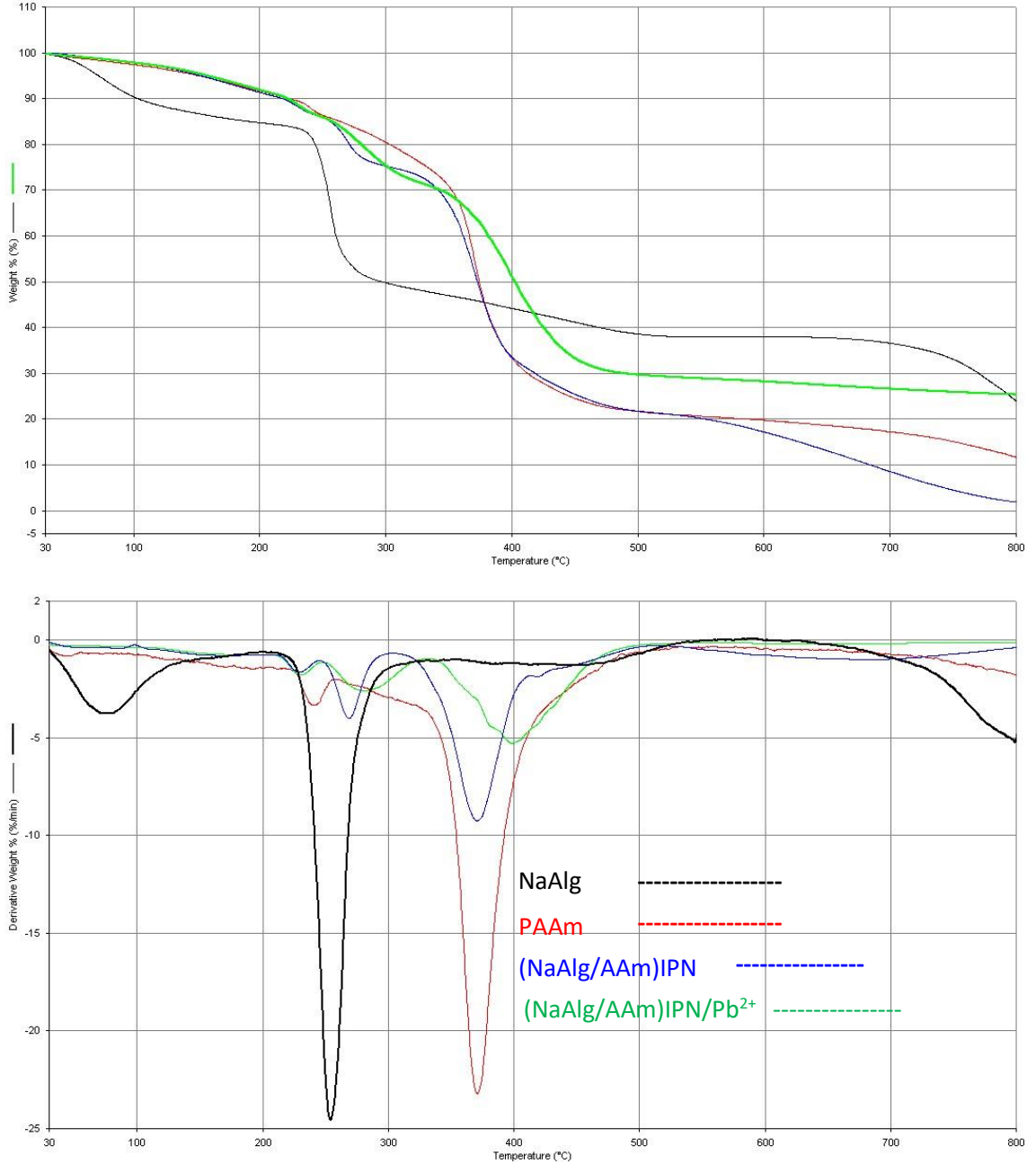
(NaAlg/AAm)IPN için maksimum bozunmanın gerçekleştiğı sıcaklık 396 °C olup ağırlık kaybının yarıya indiğı sıcaklık ise 384 °C'dir. IPN yapısı sıcaklığın artmasıyla birkaç bozunma basamağında değışik bozunmalara uğrayarak 800 °C'de yaklaşık %4 bozunmadan kalan madde miktarı ile yapısı değışmektedir. (NaAlg/AAm)IPN yapısının ısıl kararlılığı IPN'i oluşturan NaAlg ve PAAm'nin ısıl kararlılıkları arasında olup PAAm ısıl yapısına daha yakındır.

(NaAlg/AAm)IPN/Pb<sup>2+</sup> yapısının oluşumunda (NaAlg/AAm)IPN ile Pb<sup>2+</sup> iyonlarının elektrostatik etkileşimi esastır. (NaAlg/AAm)IPN/Pb<sup>2+</sup> için maksimum bozunmanın gerçekleştiğı sıcaklık 400 °C olup ağırlık kaybının yarıya indiğı sıcaklık ise 394 °C'dir. Pb<sup>2+</sup> iyonlarını adsorplamış IPN yapısının ısıl kararlılığının en yüksek olduğu görülmektedir. Bozunma üç basamakta gerçekleşmekte olup daha kararlı bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. İlk basamakta Pb<sup>2+</sup> iyonu ile etkileşmemiş IPN yapının bozunmasını içerebilir, ikinci basamak ise metal iyonu IPN etkileşmesinin ana basamağı olan karboksilat gruplarının ve metal iyonu bağlarının kırılmasını içermektedir. Üçüncü basamak ise daha ileri ısıl bozunma aşamasına ait olmalıdır.

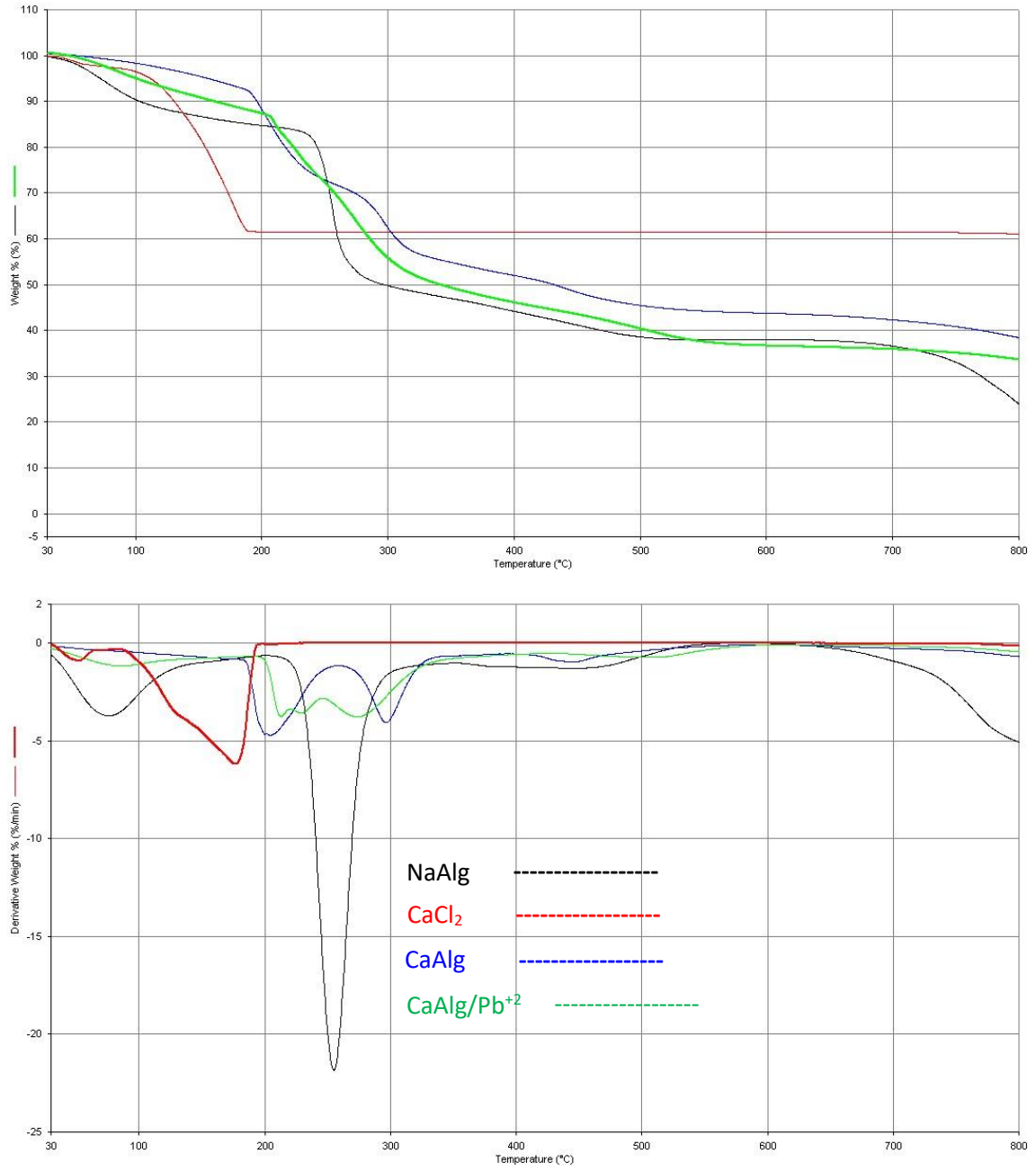
NaAlg, CaCl<sub>2</sub>, CaAlg, CaAlg/Pb<sup>2+</sup> yapılarının ısıl dayanımları ve bozunma aşamaları karşılaştırılmalı olarak incelenmiş ve Şekil 5.16'da kaydedilen TGA-DTG termogramları verilmiştir. NaAlg'ın ısıl davranışı bahsedilmiştir. CaCl<sub>2</sub> yapısının ısıl kararlılığı ve NaAlg ve CaCl<sub>2</sub>'den oluşan CaAlg yapılarının ısıl kararlılıkları birbirine yakın olup CaAlg için ısıl kararlılığın çapraz bağlanmalar nedeniyle biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak CaCl<sub>2</sub>'nin ısıl kararlılığı 182 °C'den sonra metal oksit oluşumu nedeniyle farklı bir bozunma mekanizması izlemektedir ve bozunmadan



geriye kalan madde miktarı %60'dır. CaAlg/Pb<sup>2+</sup> yapısında ise maksimum bozunmanın olduğu sıcaklık 278 °C'dir. Çapraz bağlanma ve dolayısıyla çapraz bağlanma oranına bağlı olarak değişebilecek ısıl kararlılık sözkonusudur.



Şekil 5.15. NaAlg (siyah), PAAm (kırmızı), (NaAlg/AAm)IPN (mavi), (NaAlg/AAm)IPN/Pb<sup>2+</sup> (yeşil) yapılarının TGA-DTG termogramları.



Şekil 5.16. NaAlg (siyah), CaCl<sub>2</sub> (kırmızı), CaAlg (mavi), CaAlg/Pb<sup>2+</sup> (yeşil) yapılarının TGA-DTG termogramları.

### 5.5.5. CaAlg Polimeri İle Optimum Kurşun Adsorpsiyon Koşullarının İncelenmesi

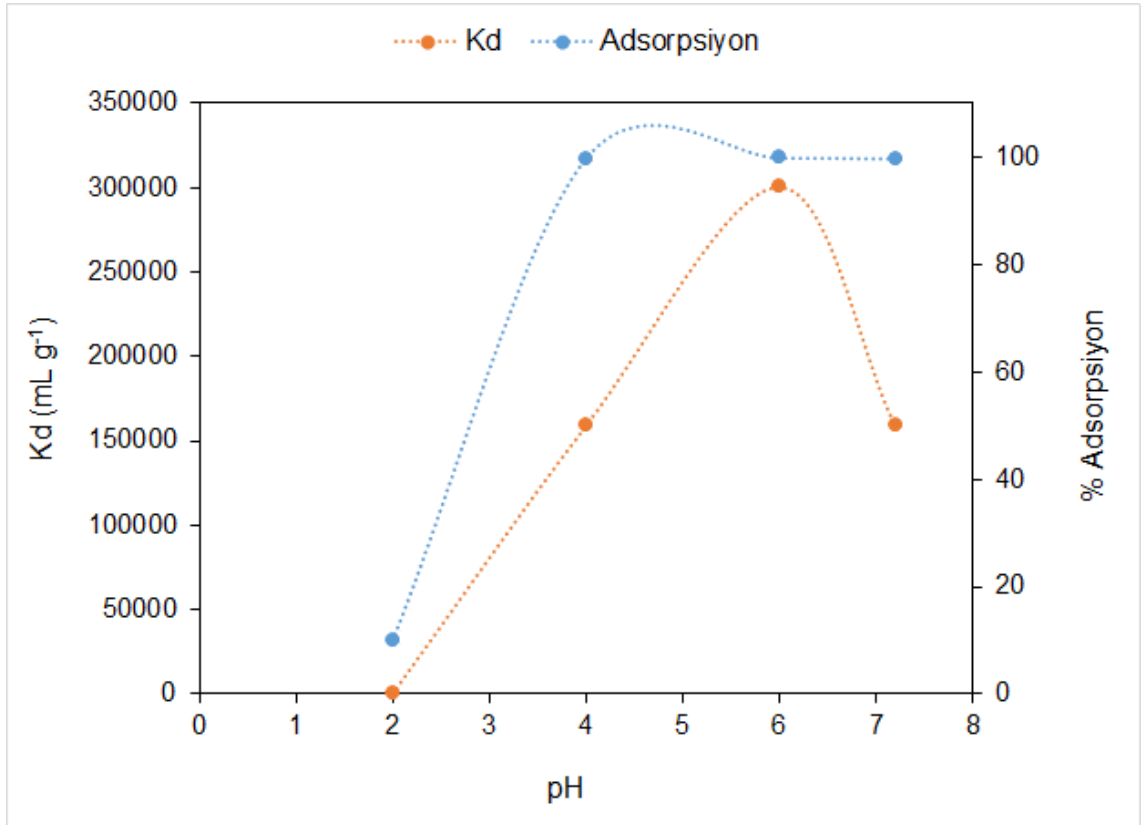
#### 5.5.5.1. pH'ın Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi

Çözeltilerin başlangıç pH değerleri, metallerin ve radyoizotopların adsorpsiyon çalışmalarında % adsorpsiyon değerini etkileyen önemli bir faktördür. Adsorpsiyon çalışmalarında pH oldukça önemli bir parametredir. Bunun nedeni ise; çözeltideki metal iyonlarının türleşmesinde, metal iyonlarının çökmesinde ve adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların iyonlaşmasında oldukça etkili olmasıdır.

Kurşun iyonlarının CaAlg polimeri ile adsorpsiyonunda pH'nın etkisini belirlemek için sırasıyla 65 mg L<sup>-1</sup> başlangıç konsantrasyonuna sahip kurşun çözeltileri, pH 2,0 ile 7,2 aralığında incelenmiştir. pH 7,2 üzerinde Pb(OH)<sub>2</sub> çökeleği oluşumu gözlemlendiği için pH 7,5-11 arası incelememiştir (Pb(OH)<sub>2</sub> ait K<sub>çç</sub> değeri 4.10<sup>-15</sup>'dir). CaAlg'ın 25 mL'lik kurşun çözeltisi, 60 mg adsorbent ile 30 °C 'de 2 saat 230 rpm'de karıştırılmıştır. Çizelge 5.13 ve Şekil 5.17 'de görüldüğü üzere, ortam pH'ı 2,0'den 6,0'a çıktığında kurşun adsorpsiyon verimi %9,8'den en yüksek adsorpsiyon verim değeri olan %99,7'ye ulaşmıştır. pH 6,0 değerinde kurşunun dağılma katsayısı 300509,3 mL g<sup>-1</sup> iken adsorbent başına adsorplanan [Pb<sup>2+</sup>] ise 27 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Aljinat gibi polisakkarit yapısında yer alan mannuronik ve guluronic asitlerin içerdiği yüksek miktarda karboksil grupları nedeniyle, adsorpsiyon prosesi çözelti pH'ının değişiminden oldukça fazla etkilenmektedir [Walsh, 1995]. Şekil 5.17' de CaAlg ile kurşunun adsorpsiyon verimine pH'ın etkisi yer almaktadır. Görüldüğü üzere pH 4,0 - 7,2 aralığında kurşunun yüzde adsorpsiyon verimi en yüksek değerindedir. Bu çalışma sonuçları dikkate alınarak pH 6,0 optimum çalışma pH'ı olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneysel çalışmalarda bu pH değeri kullanılmıştır.

Çizelge 5.13.  $Pb^{2+}$  CaAlg polimerine adsorpsiyonunda pH etkisi ( $[Pb^{2+}]$ : 65  $mg L^{-1}$ , V: 25 mL, m: 60 mg, t: 30 °C, karıştırma süresi: 2 saat.

pH	Çözeltide kalan $[Pb^{2+}]$ ( $mg mL^{-1}$ )	Adsorbende tutulan $[Pb^{2+}]$ ( $mg mL^{-1}$ )	% Ads.	$K_d$ ( $mL g^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg g^{-1}$ )
2,0	58,6	6,4	9,8	45,5	2,7
4,0	0,17	64,8	99,7	158897,1	27,0
6,0	0,09	64,9	99,9	300509,3	27,0
7,2	0,17	64,8	99,7	158897,1	27,0



Şekil 5.17. Kurşunun CaAlg hidrojel ile adsorpsiyonunda pH'in etkisi.

### 5.5.5.2. Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi Verimi

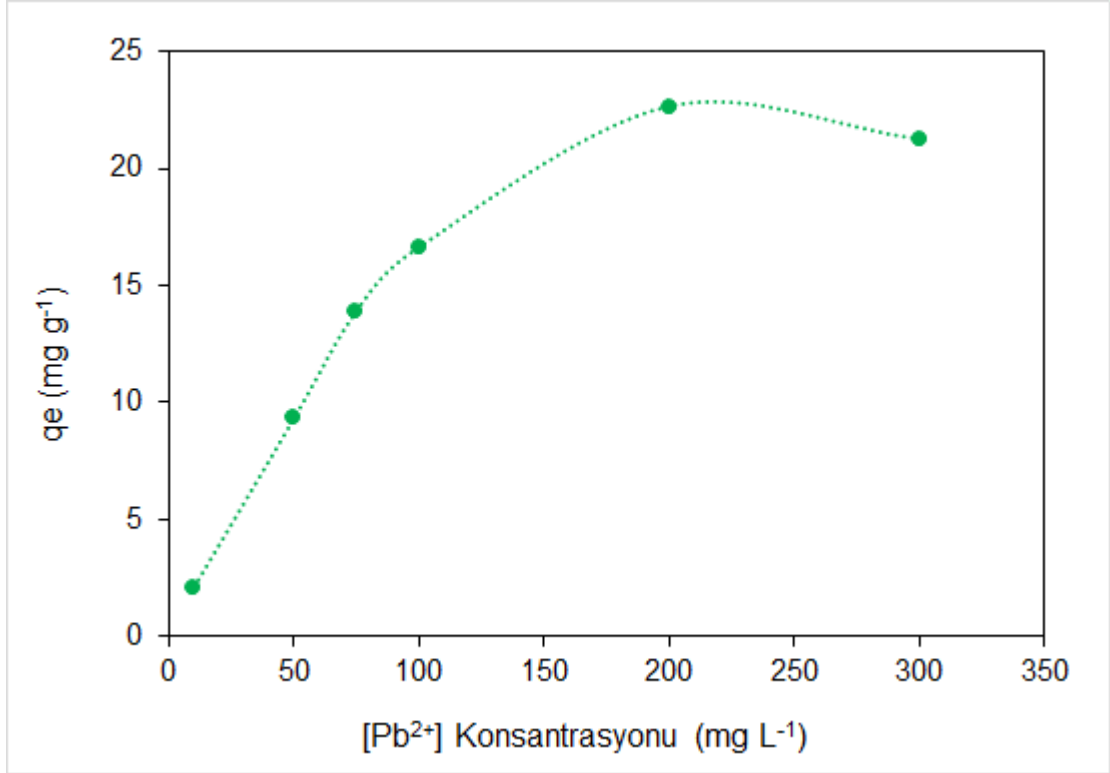
Pb<sup>2+</sup> iyonunun CaAlg'a adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla [Pb<sup>2+</sup>]: (10-300 mg mL<sup>-1</sup>) aralığında hazırlanmıştır. pH 6,0'da, verilen derişim aralığında 25 mL'lik Pb<sup>2+</sup> çözeltileri, 60 mg CaAlg hidrojeli ile 30 °C'de, 2 saat süre ile çalkalanmıştır. Bu derişimlerde CaAlg polimeri tarafından adsorplanan Pb<sup>2+</sup> miktarları (% adsorpsiyon, K<sub>d</sub> (mL g<sup>-1</sup>), q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)) sırasıyla Çizelge 5.14 ve Şekil 5.18' de görülmektedir.

Çizelge 5.14. Kurşunun CaAlg polimerine ile adsorpsiyonunda Pb<sup>2+</sup> başlangıç derişiminin etkisi (pH: 6,0, m: 60 mg, V: 25 mL, t: 30 °C, karıştırma süresi: 2 saat)

[Pb <sup>2+</sup> ] miktarı (mg mL <sup>-1</sup> )	Çözeltide kalan [Pb <sup>2+</sup> ] (mg mL <sup>-1</sup> )	Adsorbende tutulan [Pb <sup>2+</sup> ] (mg mL <sup>-1</sup> )	% Ads.	K <sub>d</sub> (mL g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
10	1,5	8,5	85,0	1416,7	2,1
50	12,7	37,4	74,7	738,1	9,3
75	19,3	55,7	74,3	721,5	13,9
100	33,5	66,5	66,5	496,7	16,6
200	109,5	90,5	45,3	206,7	22,6
300	215,1	85,0	28,3	98,7	21,2

Şekil 5.18'de görüldüğü gibi, Pb<sup>2+</sup> derişimi arttırıldığında adsorbent başına adsorplanan kurşun miktarı artarken, dağılma katsayısının 98,7 mL g<sup>-1</sup>'e kadar azalış gösterdiği, artan konsantrasyonlarda ise dağılma katsayısındaki azalmanın daha az olduğu görülmektedir. 10 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> derişiminde maksimum adsorpsiyon gerçekleşirken, 50 ve 75 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> derişimi değerlerinde yaklaşık %74 'lük % Adsorpsiyon gözlenmiştir. 10 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> derişiminde elde edilen % Adsorpsiyon ile 50 ve 75 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> derişim değerlerindeki % Adsorpsiyonlar arasında ortalama % 10'luk bir fark olması

sebebiyle, diğer parametrelerin % Adsorpsiyonda meydana getirebileceği değişimleri daha iyi gözlemleyebilmek adına sonraki parametrelerin incelenmesinde  $Pb^{2+}$  derişimi için  $60 \text{ mg L}^{-1}$  değeri ile çalışılmasının uygun olduğu düşünölmüştür.



Şekil 5.18. CaAlg polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunda başlangıç  $Pb^{2+}$  derişiminin etkisi.

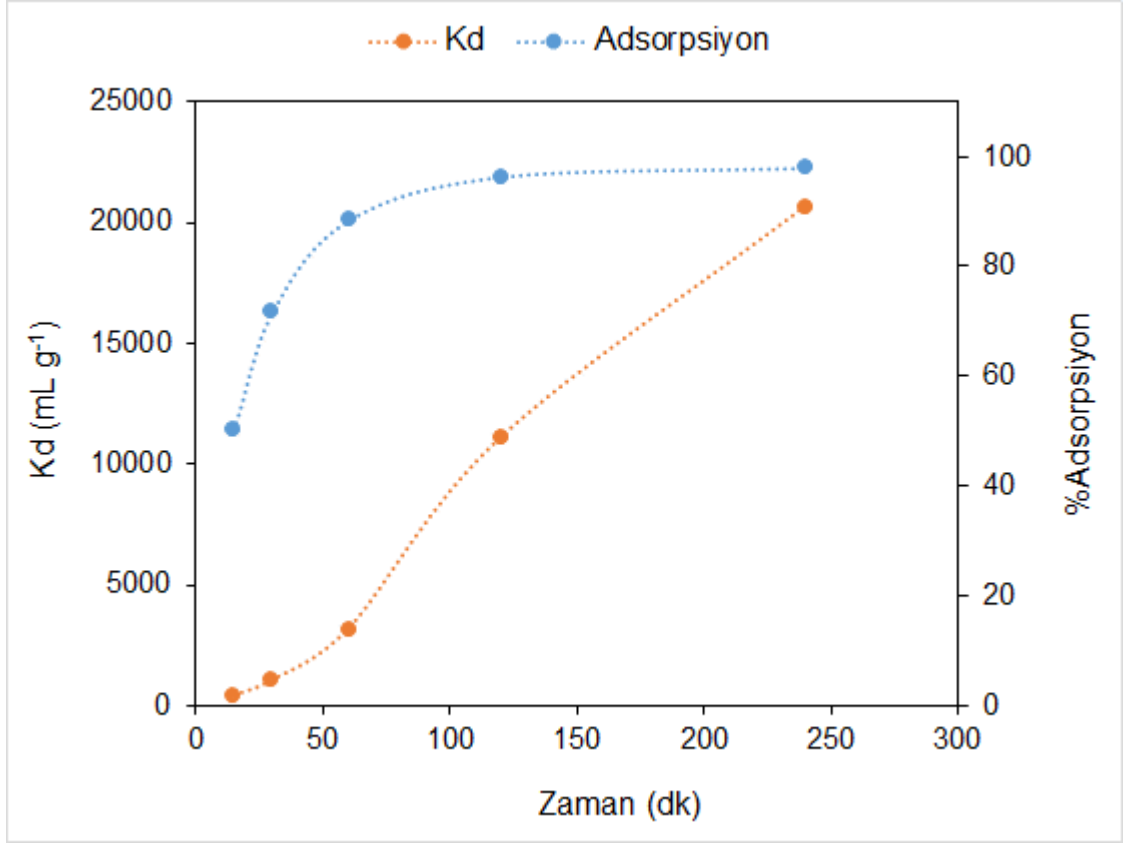
### 5.5.5.3. Çalkalama Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

$Pb^{2+}$  'nun CaAlg polimerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi 15 ile 240 dakika süreleri arasında incelenmiştir. Bu parametrenin etkisi pH 6,0'da,  $59,61 \text{ mg L}^{-1}$  derişimine sahip kurşun çözeltilisinin 25 mL'si ve 60 mg CaAlg adsorbenti kullanılarak araştırılmıştır. Çalkalama süresinin değişmesiyle CaAlg üzerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunun değışimi ile elde edilen sonuçlar Şekil 5.19 ve Çizelge 5.15'de yer almaktadır.

Çizelge 5.15. Pb<sup>2+</sup>'nin CaAlg polimerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi (pH: 6,0, [Pb<sup>2+</sup>]: 59,61 mg L<sup>-1</sup>, V: 25 mL, m: 60 mg, t: 30 °C)

Çalkalama Süresi (dakika)	Çözeltide kalan [Pb <sup>2+</sup> ](mg mL <sup>-1</sup> )	Adsorbende tutulan [Pb <sup>2+</sup> ] (mg mL <sup>-1</sup> )	% Ads.	K <sub>d</sub> (mL g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
15	29,68	29,9	50,21	420,2	12,5
30	16,92	42,7	71,62	1051,3	17,8
60	6,91	52,7	88,41	3177,8	22,0
120	2,16	57,5	96,38	11082,2	23,9
240	1,18	58,4	98,02	20632,1	24,3

Kurşunun adsorpsiyonu üzerine çalkalama süresinin etkisini incelediğimizde; adsorbent başına adsorplanan kurşun miktarının ve dağılma katsayısının 120'nci dakikaya kadar hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. 120'nci dakikadan 240'ıncı dakikaya kadar ise artışın çok fazla oranda meydana gelmediği tespit edilmiştir. Pb<sup>2+</sup>'nin CaAlg polimerine adsorpsiyonu prosesinde, adsorpsiyon dengesinin kurulduğu 120'nci dakika optimum çalkalama süresi olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.19. CaAlg polimerine Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.

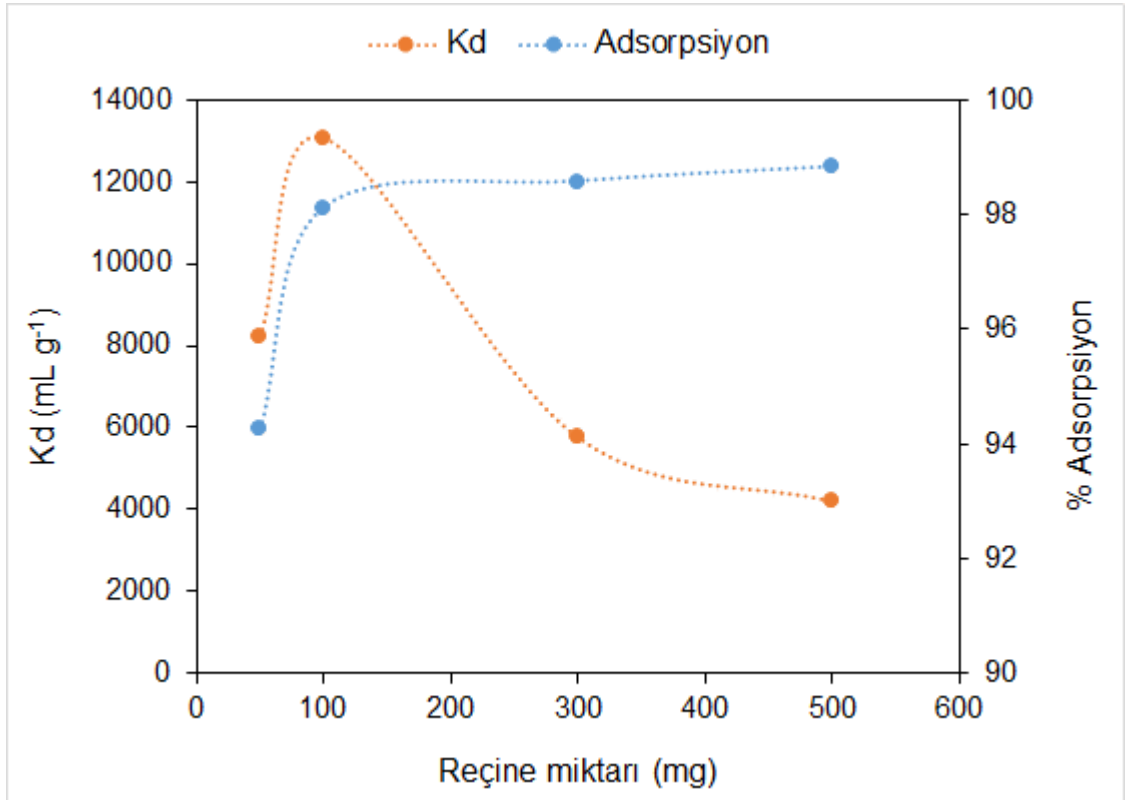
#### 5.5.5.4. Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorbent miktarının artması ile Pb<sup>2+</sup> 'nun CaAlg polimerine adsorpsiyonuna olan etkisi; 50-500 mg arasında değişen farklı adsorbent miktarlarında araştırılmıştır. Adsorbent miktarı etkisinin incelenmesinde; 25 mL sabit hacimde, 30 °C'de, pH 6,0'da, 59,61 mg L<sup>-1</sup> kurşun içeren çözeltilerle 2 saat çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen veriler Çizelge 5.16 ve Şekil 5.20'de verilmiştir.



Çizelge 5.16.  $Pb^{2+}$ 'nin CaAlg polimerine adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH: 6,0,  $[Pb^{2+}]$ : 59,61 mg L<sup>-1</sup>, karıştırma süresi: 2 saat, t: 30 °C).

Adsorbent miktarı (mg)	Çözeltide kalan $[Pb^{2+}]$ (mg L <sup>-1</sup> )	Adsorbende tutulan $[Pb^{2+}]$ (mg L <sup>-1</sup> )	% Ads.	$K_d$ (mL g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
50	3,42	56,2	94,3	8215	28,1
100	1,12	58,5	98,1	13056	14,6
300	0,85	58,8	98,6	5761	4,9
500	0,70	58,9	98,8	4208	2,9



Şekil 5.20. CaAlg polimerlerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi.

Çizelge 5.16 ve Şekil 5.20 'de görüldüğü üzere, adsorbent miktarındaki artış ile % Adsorpsiyon değerinde artma söz konusu iken adsorbent başına adsorplanan kurşun miktarında azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Adsorbent

miktarının, kurşunun CaAlg üzerine adsorpsiyonunu en iyi gösteren değişim ise dağılma katsayısından ( $K_d$ ) görülmektedir. Adsorbent miktarının 50 mg'dan 100 mg'a artmasıyla dağılma katsayısı 8214,9'dan 13055,8 mL g<sup>-1</sup> değerine artmış, fakat ardından hızlı bir azalış göstermiştir. Artan adsorbent miktarlarında adsorpsiyon veriminde daha fazla artış gözlenmemesi sebebiyle 100 mg CaAlg optimum adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir.

#### 5.5.5.5. Pb<sup>2+</sup>'nin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

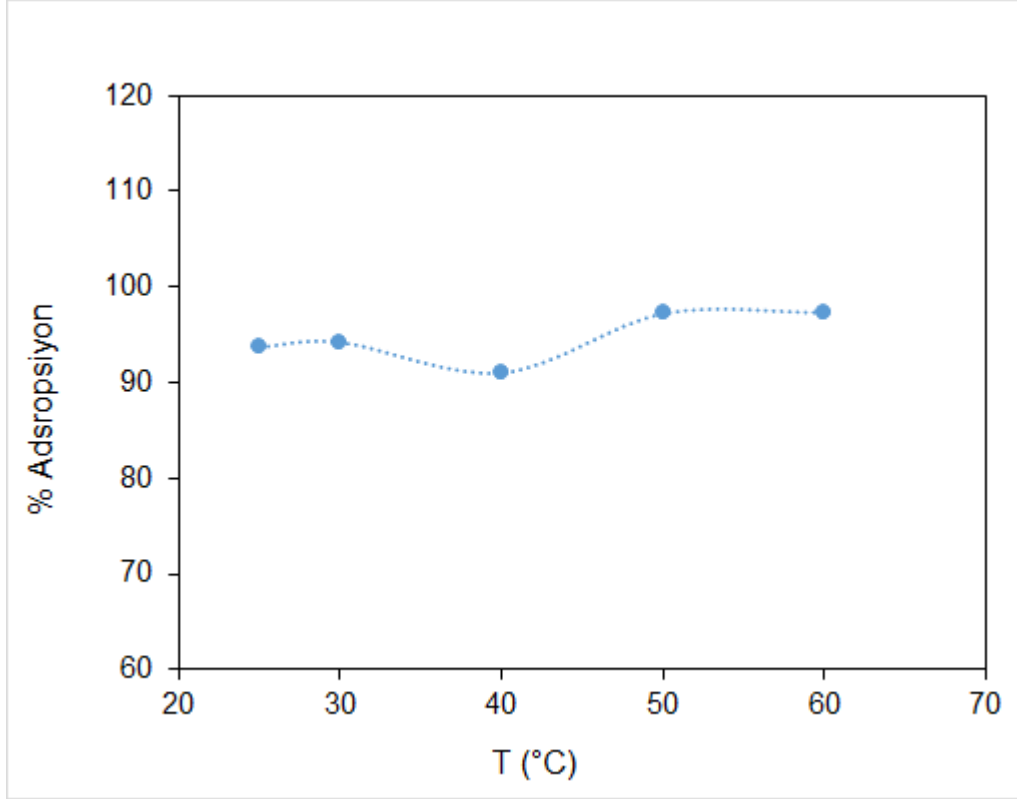
Pb<sup>2+</sup>'nin CaAlg polimerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, 25 °C ile 60 °C aralığında değiştirilmesiyle, 59,49 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup>'nin derişimi ve 50 mg adsorbent miktarında, pH 6,0'da, 2 saatlik çalkalama zamanı sonucunda elde edilen verilerle incelenmiştir. CaAlg polimerine Pb<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyonuna sıcaklık parametresinin etkisi için elde edilen sonuçlar Çizelge 5.17 ve Şekil 5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.17. Pb<sup>2+</sup>'nin CaAlg polimerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH:6,0, [Pb<sup>2+</sup>]: 59,49 mg L<sup>-1</sup>, V:25 mL, m: 50 mg, karıştırma süresi: 2 saat).

Sıcaklık (°C)	Çözeltide kalan [Pb <sup>2+</sup> ](mg L <sup>-1</sup> )	Adsorbende tutulan [Pb <sup>2+</sup> ](mg L <sup>-1</sup> )	% Ads.	$K_d$ (mL g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
25	3,71	55,8	93,8	12529,2	46,5
30	3,42	56,1	94,3	13662,3	46,7
40	5,34	54,2	91,0	8450,4	45,1
50	1,61	57,9	97,3	29958,6	48,2
60	1,54	58,0	97,4	32612,6	50,2

Şekil 5.21'den görüldüğü gibi, sıcaklığın artmasıyla beraber Pb<sup>2+</sup>'nin % Adsorpsiyonu artmaktadır. Bu olaydan kaynaklı olarak, CaAlg adsorbenti ile Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyon mekanizmasının endotermik karakterli olduğu söylenebilir.

25 °C'de kurşunun % Adsorpsiyonu %93,8 iken sıcaklığın 60 °C'ye artırılmasıyla %97,4'e yükselmektedir. Adsorbentin gramı başına adsorplanan Pb<sup>2+</sup> miktarı 60 °C en yüksek 50,2 mg g<sup>-1</sup> ulaşmıştır. En yüksek % Adsorpsiyonun gerçekleştiği 60 °C optimum çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.21. CaAlg polimerine Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.

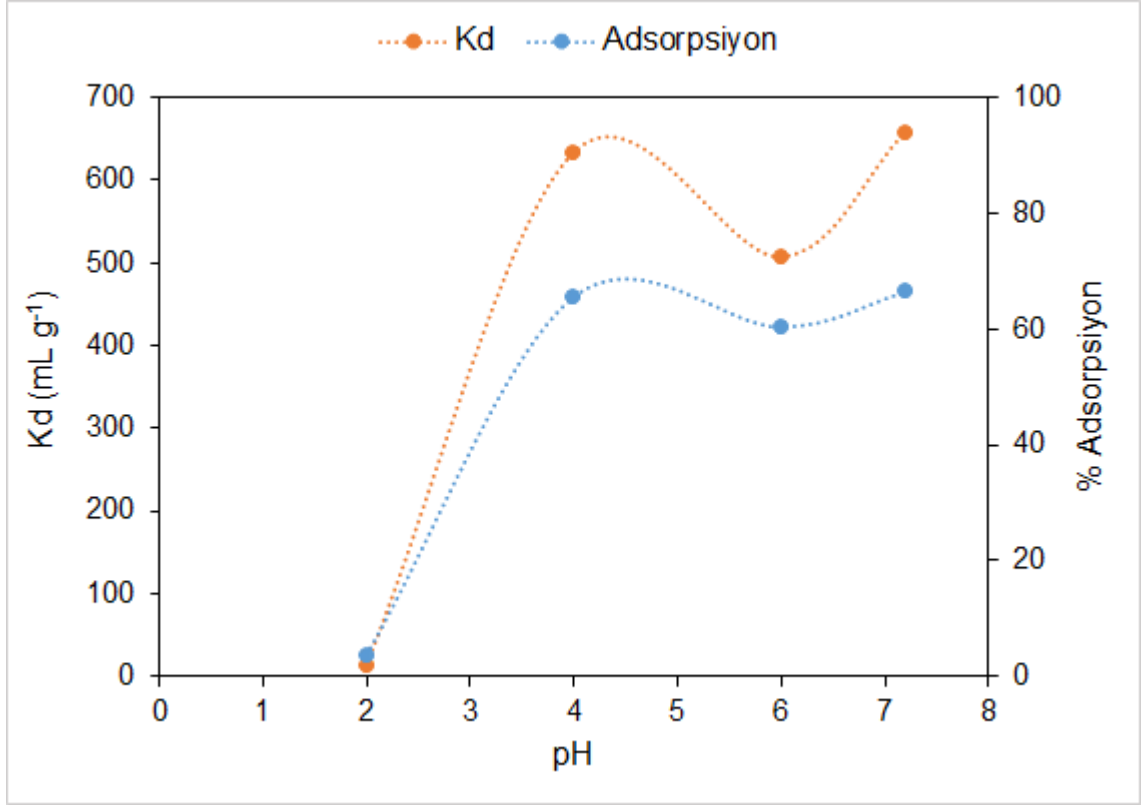
## 5.5.6. (NaAlg/AAm)IPN Polimerine Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyon Koşullarının İncelenmesi

### 5.5.6.1. Pb<sup>2+</sup>'nin (NaAlg/AAm)IPN Polimerine Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Pb<sup>2+</sup> iyonlarının (NaAlg/AAm)IPN polimerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisini belirlemek için sırasıyla 65 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişimine sahip Pb<sup>2+</sup> çözeltileri, pH 2,0 ile 7,2 aralığında incelenmiştir. pH 7,2 üzerinde Pb(OH)<sub>2</sub> çökeleği oluşumu gözlemlendiği için pH 7,5-11 arası incelememiştir, (Pb(OH)<sub>2</sub> için K<sub>çç</sub> değeri 4.10<sup>-15</sup>'dir). 25 mL'lik kurşun çözeltisi, 75 mg (NaAlg/AAm)IPN polimeri ile 30 °C 'de 2 saat çalkalanmıştır. Çizelge 5.18 ve Şekil 5.22 'de görüldüğü gibi, başlangıç pH'ı 2,0'den 7,2'ye çıktığında Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonu %3,7'den en yüksek verim olan %66,3'e artmıştır. pH 7,2 değerinde kurşunun dağılma katsayısı 656,5 mL g<sup>-1</sup>, adsorbentin gramı başına adsorplanan Pb<sup>2+</sup> miktarı ise 14,4 mg g<sup>-1</sup> olarak saptanmıştır. Şekil 5.22' de görüldüğü gibi pH 4 ve 7,2 iken Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonu en yüksek değerdedir. Kurşun adsorpsiyonu pH 7,2'de (%66,3) en yüksek adsorplama yüzdesine sahip olması sebebiyle bundan sonraki deneysel çalışmalarda optimum pH değeri olarak pH 7,0 kullanılmıştır.

Çizelge 5.18. Pb<sup>2+</sup>'nin (NaAlg/AAm)IPN polimerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisi ([Pb<sup>2+</sup>]: 65 mg.L<sup>-1</sup>, V: 25 mL, m: 75 mg, t: 30 °C, karıştırma süresi: 2 saat, karıştırma hızı: 300 rpm).

pH	Çözeltide kalan [Pb <sup>2+</sup> ](mg L <sup>-1</sup> )	Adsorbende tutulan [Pb <sup>2+</sup> ](mg L <sup>-1</sup> )	% Ads.	K <sub>d</sub> (mL g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
2,0	62,6	2,4	3,7	12,7	0,8
4,0	22,4	42,6	65,5	632,6	14,2
6,0	25,8	39,2	60,3	506,1	13,1
7,2	21,9	43,1	66,3	656,5	14,4



Şekil 5.22. (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.

#### 5.5.6.2. (NaAlg/AAm)IPN Polimerine Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Pb<sup>2+</sup> Derişiminin Etkisi

Başlangıç Pb<sup>2+</sup> derişiminin (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine adsorpsiyonunda % adsorpsiyona etkisi incelenirken, başlangıç Pb<sup>2+</sup> derişimi 10 ile 300 mg L<sup>-1</sup> arasında irdelenmiştir. pH 7,0'de, ilgili derişim aralığında 25 mL Pb<sup>2+</sup> çözeltileri, 100 mg (NaAlg/AAm)IPN polimeri 30 °C'de, 4 saat süre ile 300 rpm'de çalkalanmıştır. Bu derişimlerde, (NaAlg/AAm)IPN polimeri tarafından adsorplanan Pb<sup>2+</sup> miktarları (% adsorpsiyon, K<sub>d</sub> (mL g<sup>-1</sup>), q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)) sırasıyla Çizelge 5.19 ve Şekil 5.23' de görülmektedir.

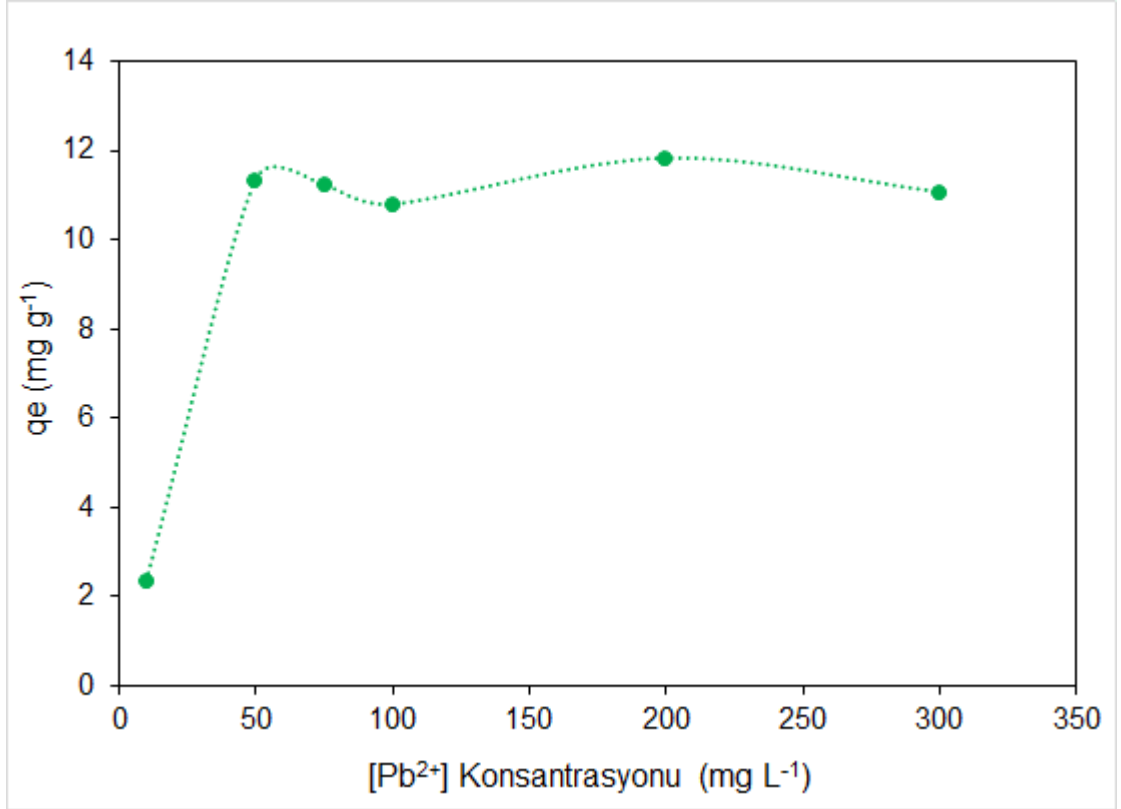
Çizelge 5.19.  $Pb^{2+}$ 'nin (NaAlg/AAM)IPN polimerine adsorpsiyonunda  $Pb^{2+}$  derişiminin etkisi (pH: 7,0, m: 100 mg, V: 25 mL, t: 30 °C, karıştırma süresi: 4 saat, karıştırma hızı: 300 rpm)

Başlangıç [ $Pb^{2+}$ ] (mg L <sup>-1</sup> )	Çözeltide kalan [ $Pb^{2+}$ ](mg L <sup>-1</sup> )	Adsorbende tutulan [ $Pb^{2+}$ ] (mg L <sup>-1</sup> )	% Ads.	$K_d$ (mL g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
10	0,66	9,3	93,4	3538	2,3
50	4,7	45,3	90,6	2410	11,3
75	30,2	44,8	60,0	372	11,2
100	56,9	43,1	43,1	190	10,8
200	152,7	47,3	23,6	77	11,8
300	255,8	44,2	14,7	43,2	11,1

Şekil 5.23'de görüldüğü gibi,  $Pb^{2+}$  derişimi arttırıldığında adsorbentin gramı başına adsorplanan  $Pb^{2+}$  miktarı artarken, dağılma katsayısının 43,2 mL g<sup>-1</sup>'ye kadar hızlı bir azalış eğiliminde olduğu, daha yüksek derişimlerde ise dağılma katsayısında azalmanın daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 5.23'de görüldüğü üzere derişiminin artmasıyla adsorpsiyonda hızlı bir artış sonra sabit kalmaktadır.

10 mg L<sup>-1</sup>  $Pb^{2+}$  derişiminde maksimum adsorpsiyon gerçekleşirken, 75 mg L<sup>-1</sup>  $Pb^{2+}$  konsantrasyon değerlerinde yaklaşık %60 'lık bir adsorpsiyon değeri elde edilmiştir. 10 mg L<sup>-1</sup>  $Pb^{2+}$  derişiminde elde edilen verim ile 75 mg L<sup>-1</sup>  $Pb^{2+}$  derişimin değerlerindeki % adsorpsiyonlar arasında yaklaşık % 33'lük bir fark olması sebebiyle, diğer adsorpsiyon parametrelerinin % adsorpsiyon değerlerinde meydana getirebileceği derişimleri daha iyi ayırt edebilmek için daha sonraki parametrelerin incelenmesinde  $Pb^{2+}$  derişimi 65 mg L<sup>-1</sup> değerinin seçilmesinin uygun olacağı değerlendirilmiştir.



Şekil 5.23. (NaAlg/AAM)IPN polimerine Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunda Pb<sup>2+</sup>başlangıç derişiminin etkisi.

### 5.5.6.3. (NaAlg/AAM)IPN Polimerine Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Çalkalama Süresinin Etkisi

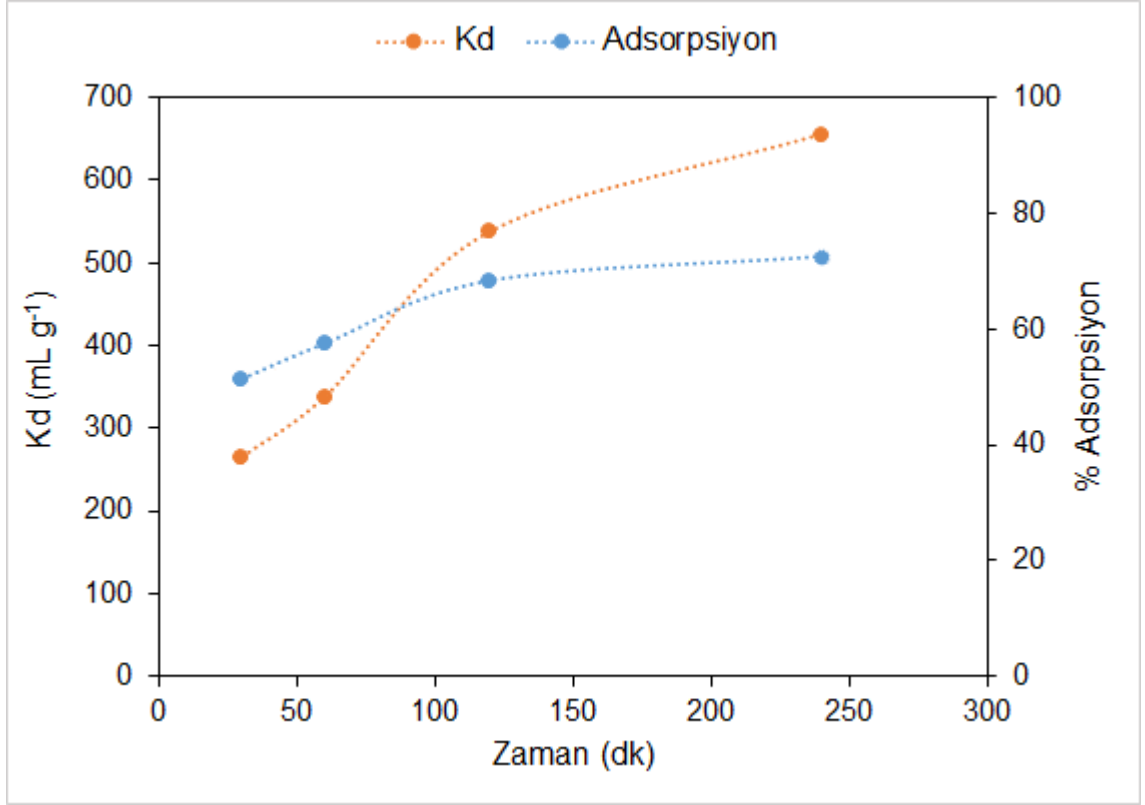
Pb<sup>2+</sup>'nin (NaAlg/AAM)IPN polimeri ile adsorpsiyon işleminde çalkalama süresi parametresinin etkisi 30 ile 240 dakika süre aralıklarında araştırılmıştır. Çalkalama süresinin etkisi pH 7,0'de, 65 mg.L<sup>-1</sup> derişimine sahip Pb<sup>2+</sup>'nin sulu çözeltisinin 25 mL'si ve 100 mg (NaAlg/AAM)IPN polimeri kullanılarak araştırılmıştır. Çalkalama süresinin değişmesiyle (NaAlg/AAM)IPN polimeri üzerine Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonunun değişimi ve elde edilen veriler Şekil 5.24 ve Çizelge 5.20'de verilmektedir.

Çizelge 5.20. Pb<sup>2+</sup>'nın (NaAlg/AAm)IPN polimeri ile adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi (pH: 7,0, [Pb<sup>2+</sup>]: 65 mg L<sup>-1</sup>, V: 25 mL, m: 100 mg, t: 30 °C, karıştırma süresi: 4 saat, karıştırma hızı: 300 rpm).

Çalkalama Süresi (dakika)	Çözeltide kalan [Pb <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	Adsorbend e tutulan [Pb <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	% Ads.	K <sub>d</sub> (mL g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
30	31,6	33,4	51,4	317,3	3,4
60	27,7	37,3	57,5	405,0	3,8
120	20,7	44,4	68,3	645,2	4,5
240	18,0	47,1	72,4	786,4	4,8

Çalkalama süresinin Pb<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelediğimizde; (NaAlg/AAm)IPN polimerinin gramı başına adsorplanan Pb<sup>2+</sup> miktarının ve dağılma katsayısının 120'nci dakikaya kadar arttığı ve 240'ıncı dakikaya kadar ise artışın daha az bir oranda meydana geldiği tespit edilmiştir. Pb<sup>2+</sup>'nin (NaAlg/AAm)IPN polimerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin meydana geldiği 240'ıncı dakika optimum çalkalama süresi olarak tespit edilmiştir.





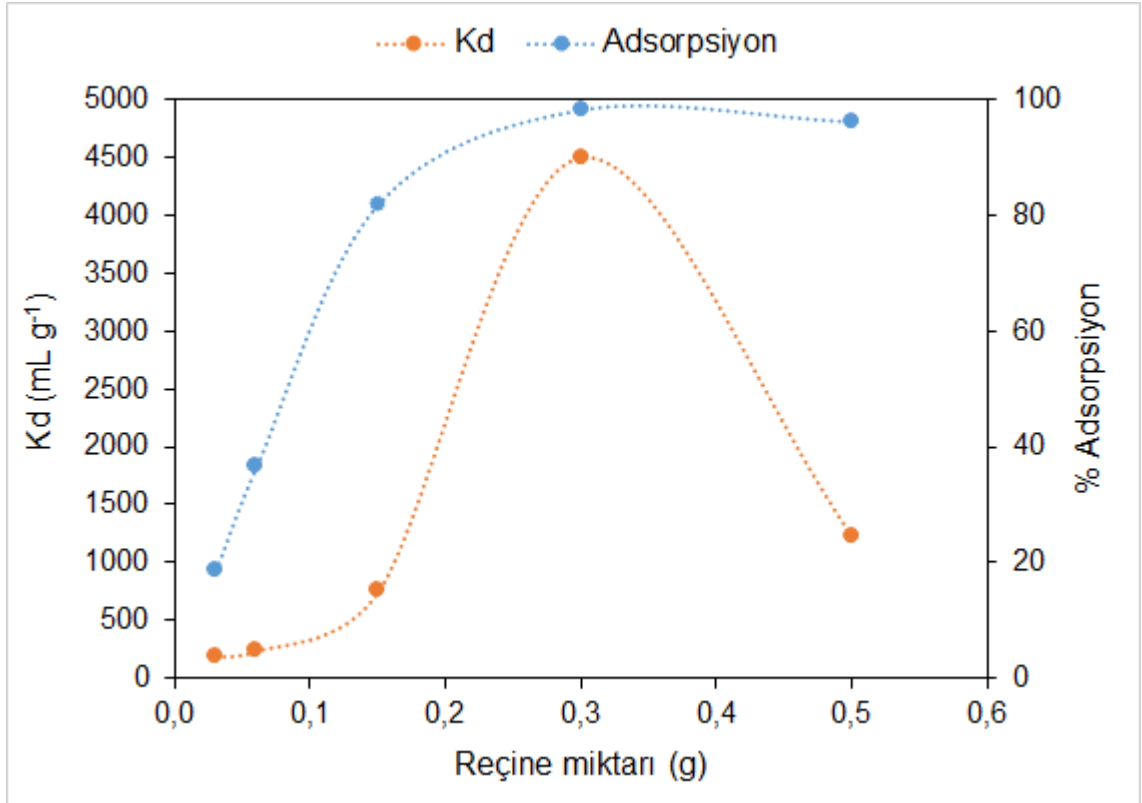
Şekil 5.24. Pb<sup>2+</sup>'nin (NaAlg/AAM)IPN polimerine Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.

#### 5.5.6.4. (NaAlg/AAM)IPN Polimerine Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonunda Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorbent miktarının artması ile Pb<sup>2+</sup>'nin (NaAlg/AAM)IPN polimerine adsorpsiyonuna olan etkisi; 30-500 mg arasında değişen farklı adsorbent miktarlarında çalışılmıştır. Bu parametrenin incelenmesi; 25 mL sabit hacimde, 30 °C'de, pH 7,0' de, 62,7 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> içeren çözelti ile 4 saat, 300 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.21. Pb<sup>2+</sup>'nin (NaAlg/AAm)IPN polimerine adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH: 7,0, [Pb<sup>2+</sup>]: 62,7 mg L<sup>-1</sup>, karıştırma süresi: 4 saat, t: 30 °C, karıştırma hızı: 300 rpm).

Adsorbent miktarı (mg)	Çözeltide kalan [Pb <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	Adsorbanda tutulan [Pb <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	% Ads.	K <sub>d</sub> (mL g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
30	51,0	11,7	18,6	190,8	9,7
60	39,8	22,9	9,6	240,2	36,6
150	11,3	51,4	8,6	755,7	81,9
300	1,1	61,6	5,1	4500,0	98,2
500	2,5	60,2	3,0	1224,4	96,1



Şekil 5.25. (NaAlg/AAm)IPN polimerine Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi.

Çizelge 5.21 ve Şekil 5.25 'de görüldüğü gibi, adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon veriminin arttığı ancak belirli bir miktardan sonra bir plato değerine ulaşıldığı ve adsorpsiyon veriminin değişmediği görülmüştür. Adsorbent miktarının,  $Pb^{2+}$  iyonunun (NaAlg/AAm)IPN polimeri üzerine adsorpsiyonunu en iyi ifade eden parametre dağılım katsayısından ( $K_d$ ) görülmektedir. Adsorbent miktarının 150 mg'dan 300 mg'a artmasıyla dağılım katsayısı 755,7'den 4500 mL g<sup>-1</sup> değerine yükselmiş, fakat daha sonrasında düşüş göstermiştir. (NaAlg/AAm)IPN polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunda 300 mg adsorbent miktarı optimum adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir.

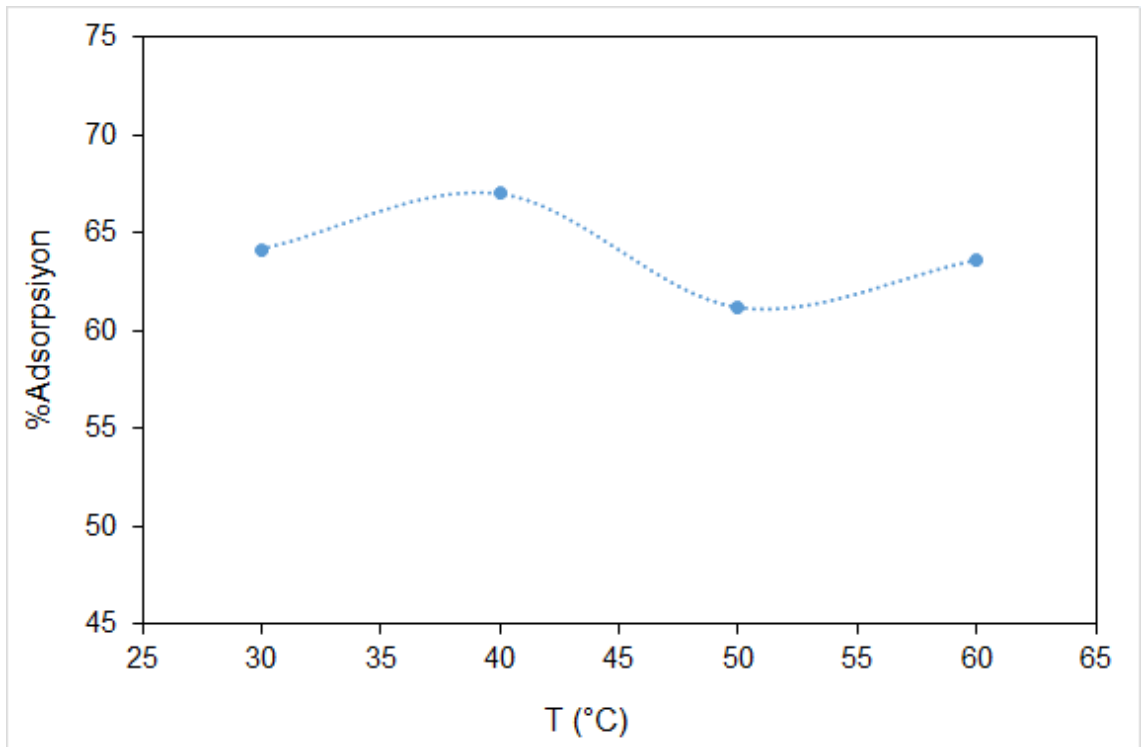
#### 5.5.6.5. (NaAlg/AAm)IPN Polimerine $Pb^{2+}$ Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

(NaAlg/AAm)IPN polimerine  $Pb^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonunda sıcaklığın parametresinin etkisi, 30 °C ile 60 °C arasında sıcaklığın değiştirilmesiyle, 62,7 mg L<sup>-1</sup>  $Pb^{2+}$  derişimi ve 100 mg adsorbent miktarında, pH 7,0'de, 4 saat, 300 rpm çalkalama süresi sonucunda elde edilen verilerle incelenmiştir. (NaAlg/ AAm) IPN polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi için belirlenen sonuçlar Çizelge 5.22 ve Şekil 5.26'da yer almaktadır.

Çizelge 5.22.  $Pb^{2+}$ 'nin (NaAlg/AAm)IPN polimerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH:7,0, [ $Pb^{2+}$ ]: 62,7 mg L<sup>-1</sup>, V:25 mL, m: 100 mg, karıştırma süresi: 4 saat, karıştırma hızı: 300 rpm).

Sıcaklık (°C)	Çözültide kalan [ $Pb^{2+}$ ] (mg L <sup>-1</sup> )	Adsorbende tutulan [ $Pb^{2+}$ ] (mg L <sup>-1</sup> )	% Ads.	$K_d$ (mL g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
30	22,5	40,2	64,1	447,3	10,1
40	20,7	42,0	67,0	508,0	10,5
50	24,4	38,4	61,2	393,7	9,6
60	22,8	39,9	63,6	437,2	10,0

Sıcaklık değişimi ve  $Pb^{2+}$ 'nin % adsorpsiyon arasındaki değişim Şekil 5.26'da verilmiştir. 30 °C'de  $Pb^{2+}$ 'nin adsorpsiyonu %64,1 iken sıcaklığın 40 °C'ye arttırılmasıyla %67,0'e yükselmektedir. Adsorbentin gramı başına adsorplanan  $Pb^{2+}$  miktarı ve dağılma katsayısı ( $K_d$ ) 40 °C'de en yüksek değerine ( $10,5 \text{ mg g}^{-1}$  ve  $508 \text{ mL g}^{-1}$ ) ulaşmıştır. % Adsorpsiyonun en yüksek olduğu 40 °C optimum ortam sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.26. (NaAlg/AAM)IPN polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.

### 5.6. CaAlg ve (NaAlg/AAM)IPN Polimerlerine $Pb^{2+}$ 'nin Adsorpsiyon İzotermeleri

CaAlg ve (NaAlg/AAM)IPN polimerlerine  $Pb^{2+}$ 'nin adsorpsiyonunda elde edilen denge derişim değerleri ve birim adsorbent başına adsorplama kapasitesi değerlerinden faydalanılarak adsorpsiyon izotermeleri çizilmiştir.

Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir.

### 5.6.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi ile CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerleri ile Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Heterojen sistemlerin tanımlanmasında genel olarak Freundlich izotermi kullanılmaktadır. Bu denklemde yer alan “n” sabiti yüzeyin heterojenliğini ya da farklı bir deyişle adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsünü ifade etmektedir.

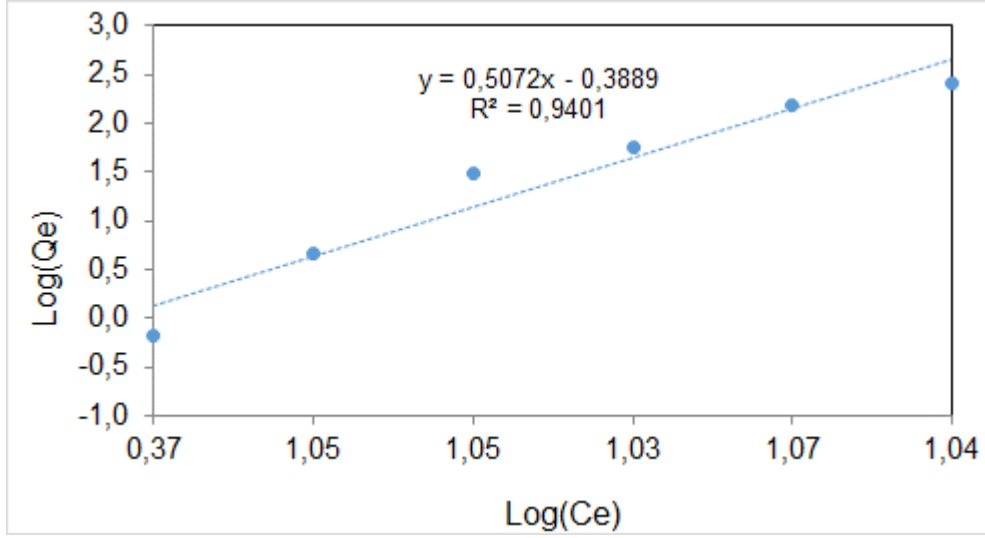
Çizelge 5.23’de (NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg polimerlerine Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanarak bulunan sonuçları göstermektedir. Çizelge 5.23’de yer alan K<sub>f</sub> ve n amirik sabitleri, R<sup>2</sup> korelasyon katsayısını ifade etmektedir.

Çizelge 5.23. CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanarak bulunan sonuçlar.

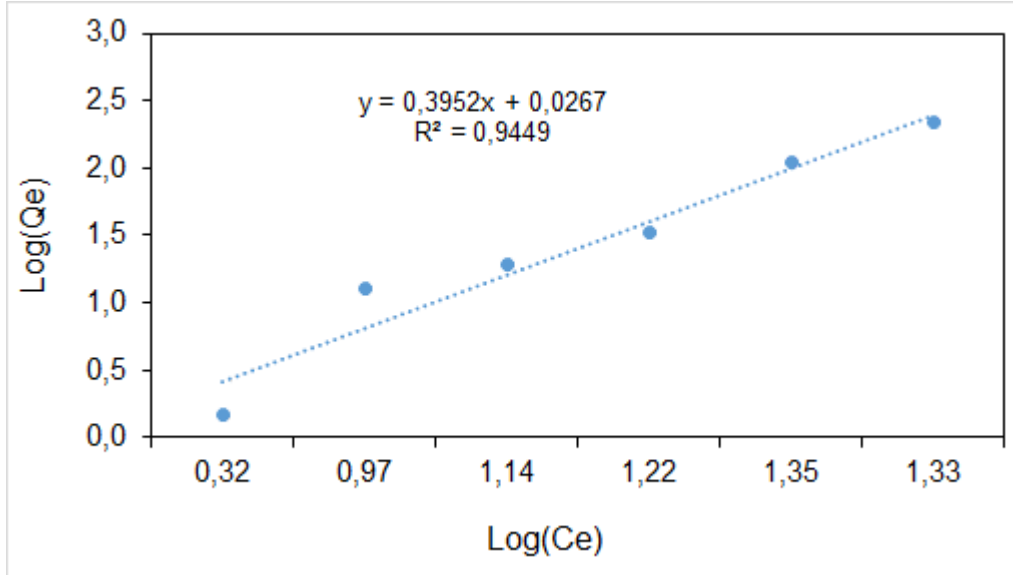
Metal	Adsorbent	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>	1/n
Pb <sup>2+</sup>	(NaAlg/AAm)IPN	0,408	1,97	0,94	0,507
	CaAlg	1,063	2,53	0,95	0,395

Eğimin yani 1/n değerinin büyük olması durumunda adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon kuvvetlerinin etkili olduğunu gösterir. Freundlich eşitliğine göre adsorplanan miktar artan derişim ya da basınç ile doğru orantılı olarak artar. Ayrıca Çizelge 5.23’deki korelasyon katsayıları incelendiğinde, Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonu işlemi için CaAlg polimerlerinin (NaAlg/AAm)IPN’ine göre Freundlich adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. Şekil

5.27 ve 5.28’de sırasıyla (NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg’ın polimerinin  $Pb^{2+}$ ’nın adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi verilmektedir.



Şekil 5.27. (NaAlg/AAm)IPN polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.



Şekil 5.28. CaAlg polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.

## 5.6.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi ile CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerleri ile Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonunun İncelenmesi

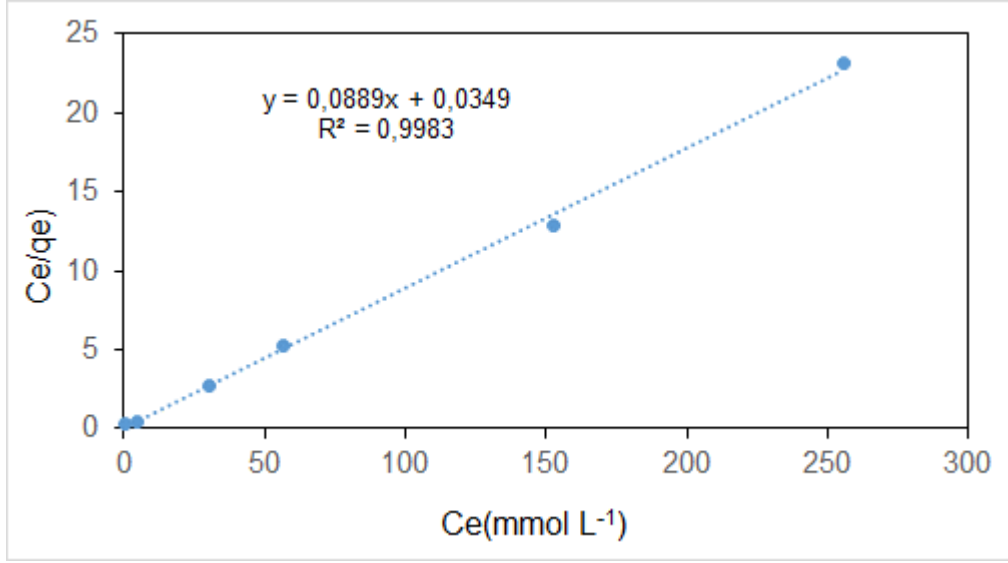
Belirli sayıda aynı noktalar içeren bir adsorbent yüzeyinde meydana gelen tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlamada genel olarak Langmuir izotermi kullanılmaktadır. Langmuir izotermi, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve yüzeyde adsorplanan moleküllerin hareketsiz kaldığını kabul etmektedir [Do, 1998].

Çizelge 5.24'de korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında (NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg polimerlerine Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmüştür. Çizelge 5.24'de; Q: adsorpsiyon kapasitesi, b: adsorpsiyon enerjisi, R<sup>2</sup> korelasyon katsayısını ifade etmektedir.

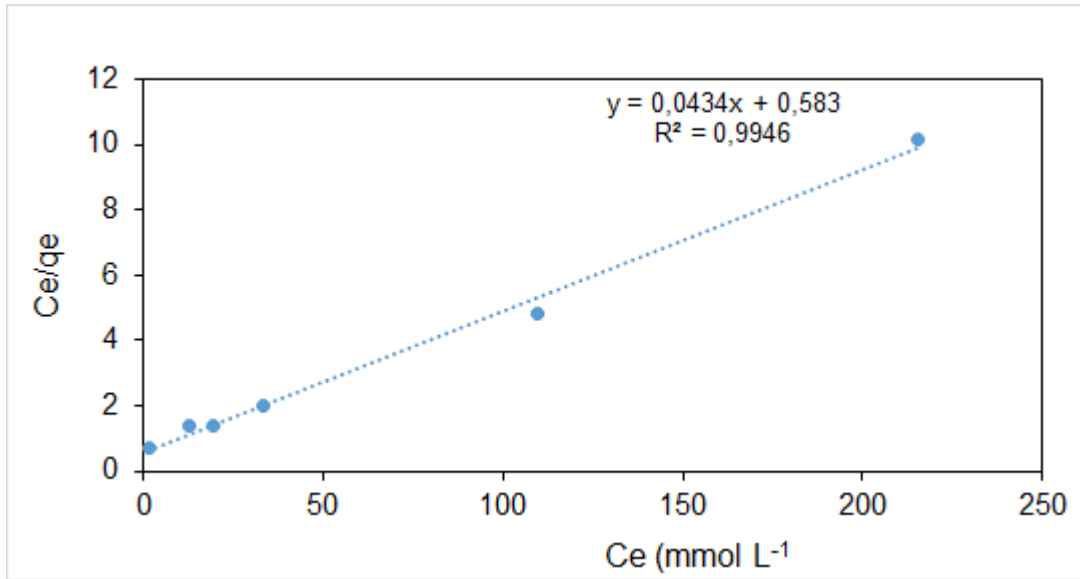
Çizelge 5.24. CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanarak bulunan sonuçlar.

Metal	Adsorbent	Q (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Pb <sup>2+</sup>	(NaAlg/AAm)IPN	11,25	2,547	0,998
	CaAlg	23,04	0,074	0,995

(NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg polimerlerine Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyum göstermesi, polimerin yüzeyindeki aktif alanların homojen dağılımının göstermesi olabilir. Çünkü Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu kabul etmektedir.



Şekil 5.29. (NaAlg/AAm)IPN polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiği.



Şekil 5.30. CaAlg polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiği.



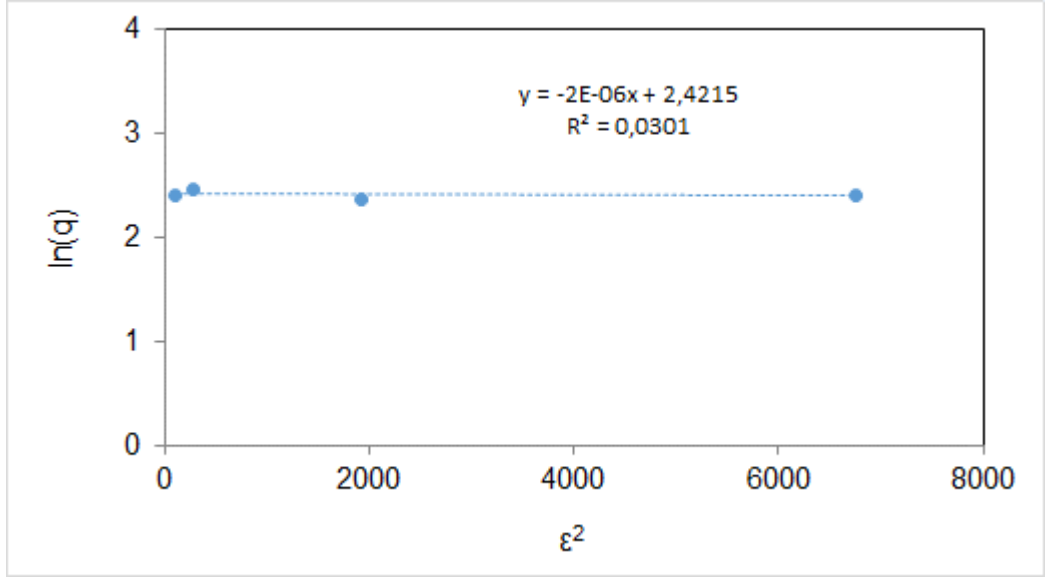
### 5.6.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi ile CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerleri ile Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonunun İncelenmesi

D-R izotermi, Freundlich ve Langmuir izotermine göre daha genel bir bakış açısına sahip olup, adsorplanma bölgelerinin enerjilerinin Gauss dağılımına uyumlu olduğu kabul edilir. D-R izoterminde, iyonik türler öncelikli olarak enerjisi uygun olan bölgelere bağlanırlar. Daha sonra çok tabakalı adsorpsiyon işleminde bu bağlanan iyonlar üzerinden gerçekleştirir.

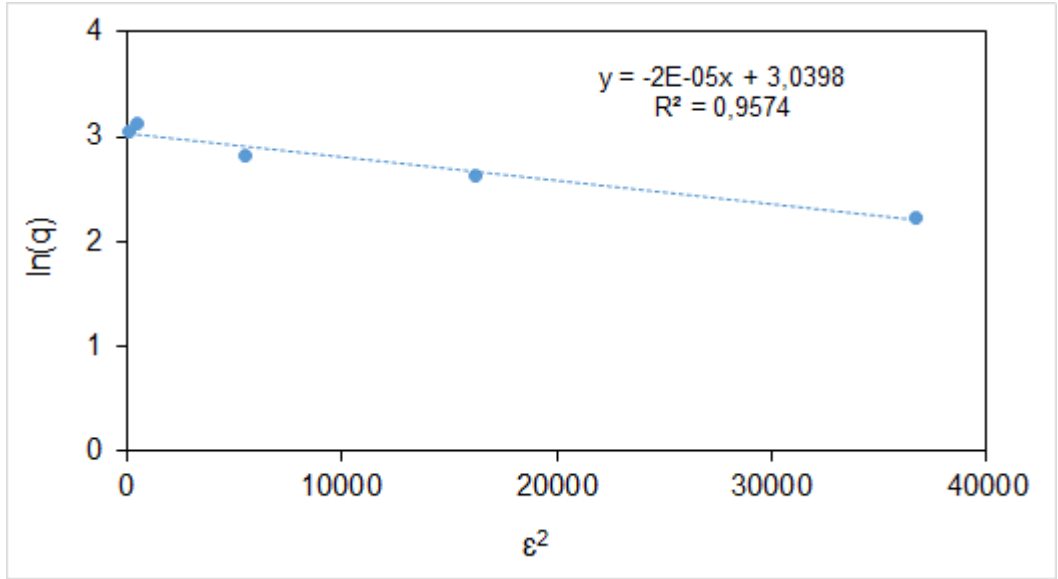
Çizelge 5.25'de korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında CaAlg polimerlerine Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonun D-R adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmüştür. Fakat (NaAlg/AAm)IPN için D-R izoterminin uygun olmadığı görülmektedir. Çizelge 5.25'de; q<sub>m</sub>: maksimum adsorpsiyon kapasitesi, β: adsorpsiyon enerjisi, R<sup>2</sup> korelasyon katsayısını ifade etmektedir.

Çizelge 5.25. CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen verilerin D-R adsorpsiyon izotermine uygulanarak bulunan sonuçlar.

Metal	Adsorbent	q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	β (mmol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup>
Pb <sup>2+</sup>	(NaAlg/AAm)IPN	11,26	2,0x10 <sup>-6</sup>	0,03
	CaAlg	20,90	2,0x10 <sup>-7</sup>	0,957



Şekil 5.31. (NaAlg/AAM)IPN polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna ait D-R adsorpsiyon izoterminin grafiği.



Şekil 5.32. CaAlg polimerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna ait D-R adsorpsiyon izoterminin grafiği.

## 5.7. (NaAlg/AAM)IPN ve CaAlg Polimerlerinin Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Pb<sup>2+</sup> iyonunun (NaAlg/AAM)IPN ve CaAlg polimerlerine adsorpsiyonuna ait termodinamik değer parametrelerinin hesaplanmasında aşağıdaki Eşitlik 2.29 ve Eşitlik 2.30'dan faydalanılmıştır.

$$\ln K = (\Delta S^\circ/R) - [\Delta H^\circ]/(R.T) \quad (2.30.)$$

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K \quad (2.29.)$$

Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etki eden faktörlerden biri olan sıcaklık, (NaAlg/AAM)IPN ve CaAlg polimerleri ile yapılan çalışmalarda elde edilen veriler termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır.

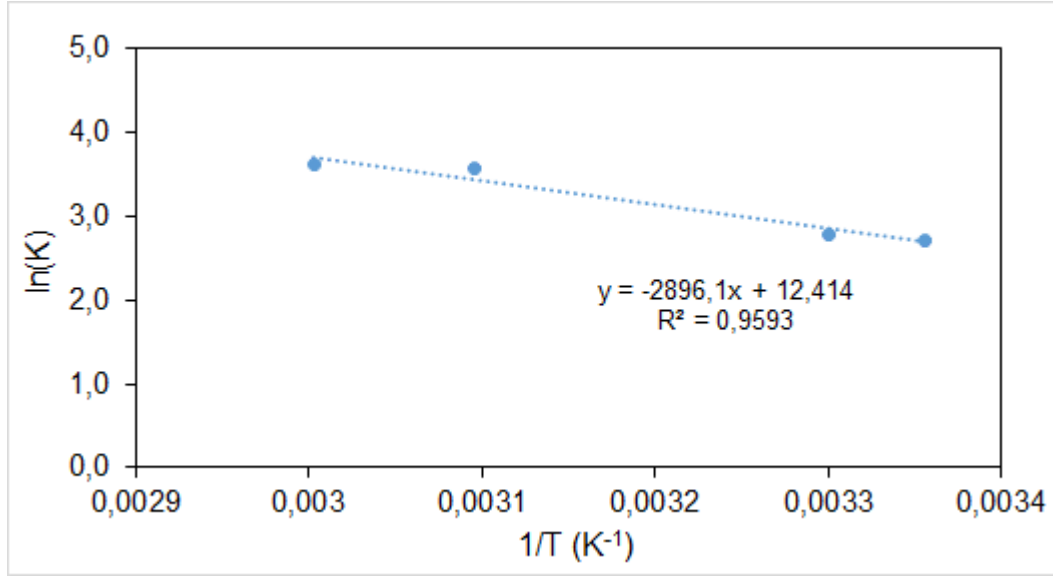
### 5.7.1. CaAlg Polimerlerinin Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyon Termodinamiği

Eşitlik 2.30 kullanılarak CaAlg polimeri ile Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyon işlemleri için lnK'ya karşı 1/T grafiğe geçirilerek elde edilen grafik Şekil 5.33' de verilmektedir. Eşitlik 2.29 ve Eşitlik 2.30 kullanılarak ΔH° (entalpi değişimi), ΔG° (Gibbs serbest enerji değişimi) ve ΔS° (entropi) değerleri hesaplanarak Çizelge 5.26'da verilmiştir.

Çizelge 5.26. CaAlg polimeri üzerine Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	lnK	ΔG° (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH° (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS° (kJ mol <sup>-1</sup> )
298	0,00336	2,710	-6715,17	24078,2	103,2
303	0,00330	2,800	-7045,94		
323	0,00310	3,582	-9619,55		
333	0,00300	3,628	-10043,78		

Eşitlik 2.29' a göre  $\ln K'$  ya karşı  $1/T$  ile elde edilen grafiklendirilmesiyle Şekil 5.33' ün eğimden  $\Delta H^\circ$  değeri  $24078,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , kesim noktasından ise  $\Delta S^\circ$  değeri  $103,21 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 5.33. CaAlg polimerinin  $\ln(K)$ ' ya karşı  $1/T$  'ye karşı grafiği.

### 5.7.2. (NaAlg/AAm)IPN Polimerlerinin $Pb^{2+}$ Adsorpsiyon Termodinamiği

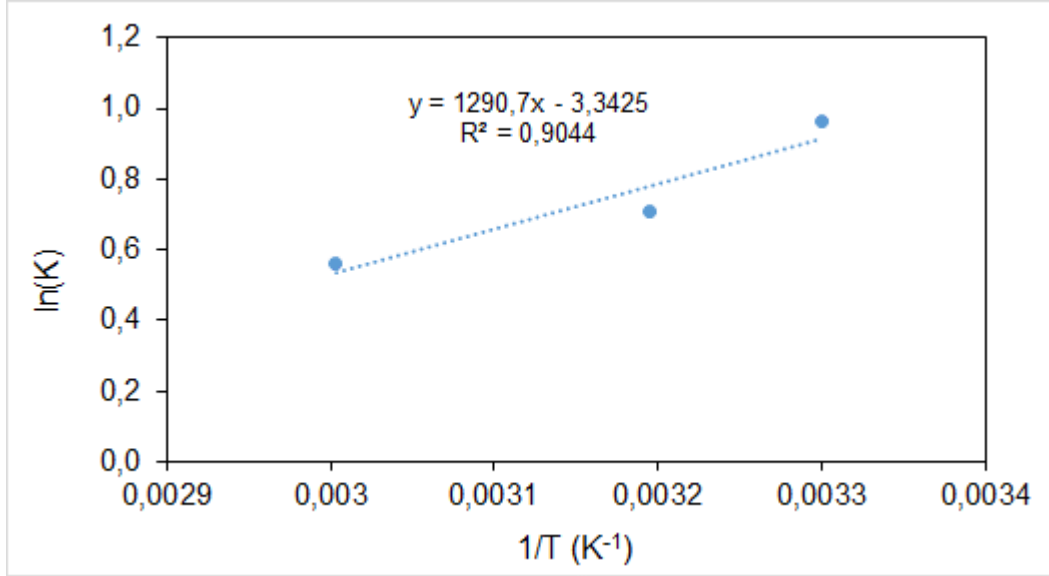
$Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna etki eden faktörlerden biri olan sıcaklık, NaAlg/AAm)IPN polimeri ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen veriler ile termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Eşitlik 2.30 kullanılarak (NaAlg/AAm)IPN polimeri ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyon işlemleri için  $\ln K'$ 'ya karşı  $1/T$  grafiğe geçirilerek elde edilen grafik Şekil 5.34'de verilmektedir. Eşitlik 2.29 ve Eşitlik 2.30 kullanılarak  $\Delta H^\circ$  (entalpi değişimi),  $\Delta G^\circ$  (Gibbs serbest enerji değişimi) ve  $\Delta S^\circ$  (entropi) değerleri hesaplanarak Çizelge 5.27'de verilmiştir.

Çizelge 5.27. (NaAlg/AAm)IPN polimeri üzerine  $Pb^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	lnK	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
303	0,00336	0,965	-2429,5	-10.730,9	-27,79
313	0,00320	0,709	-1844,96		
333	0,00300	0,559	-1547,42		

Eşitlik 2.30' a göre lnK' ya karşı 1/T grafiklendirilmesiyle (Şekil 5.34) eğimden  $\Delta H^\circ$  değeri -10.730,9 kJ mol<sup>-1</sup>, kesim noktasından ise  $\Delta S^\circ$  değeri -27,79 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.



Şekil 5.34. (NaAlg/AAm)IPN polimerinin ln(K)' ya karşı 1/T grafiği.

### 5.7.3. Optimum $Pb^{2+}$ Adsorpsiyonu İçin Optimum Koşullar

Sulu çözeltilerden  $Pb^{2+}$  iyonlarının, CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerleri ile adsorpsiyon koşullarının araştırılması çalışmalarında ilgili parametre aralıkları ve belirlenen optimum adsorpsiyon koşulları Çizelge 5.28'de yer

almaktadır. Optimum koşullarda gerçekleştirilen üç ardışık deney sonucunda elde edilen CaAlg adsorbentinin gramı başına adsorplanan  $Pb^{2+}$  miktarı, % adsorpsiyon ve dağılma katsayısı değerleri sırasıyla  $14,6\pm 0,02$  mg/g,  $99,6\pm 0,05$  ve  $60792\pm 0,05$  mL  $g^{-1}$  olarak belirlenmiştir. (NaAlg/AAm)IPN polimeri için de optimum koşullarda gerçekleştirilen üç ardışık deney sonucunda elde edilen adsorbentin gramı başına adsorplanan  $Pb^{2+}$  miktarı, % adsorpsiyon ve dağılma katsayısı değerleri ise sırasıyla  $4,74\pm 0,03$  mg  $g^{-1}$ ,  $97\pm 0,6$  ve  $2909\pm 655$  mL  $g^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.28.  $Pb^{2+}$ 'nin CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine adsorpsiyonuna etki eden parametrelerin optimum koşulları.

Parametreler	pH	Başlangıç Derişimi (mg L <sup>-1</sup> )	Adsorbent Miktarı (mg)	Karıştırma Süresi (dakika)	Çalışma Sıcaklığı (°C)
$Pb^{2+}$ için CaAlg adsorbentinin çalışma aralıkları	2,0-7,2	10-300	50-500	15-240	25-60
$Pb^{2+}$ için CaAlg adsorbentinin optimum koşulları	6,0	60	100	120	60
$Pb^{2+}$ için (NaAlg/AAm)IPN adsorbentinin çalışma aralıkları	2,0-7,0	10-300	50-500	15-240	30-60
$Pb^{2+}$ için (NaAlg/AAm)IPN adsorbentinin optimum koşulları	7,0	75	300	240	40

#### 5.7.4. Pb<sup>2+</sup>'nin CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerlerinden Desorpsiyon Çalışmaları

CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerleri kullanılarak Pb<sup>2+</sup> iyonlarının optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesinin ardından, adsorbent tarafından adsorplanan Pb<sup>2+</sup>'nin desorpsiyon çalışmalarında 1,0 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorbentin süzülerek ayrılması işleminden sonra, çözeltiliye geçen Pb<sup>2+</sup> miktarı spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinden Pb<sup>2+</sup>'nin desorpsiyonuna ait sonuçlar Çizelge 5.29' da yer almaktadır.

Çizelge 5.29. 1,0 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinden Pb<sup>2+</sup>'nin desorpsiyonu (polimer miktarı: 100 mg (CaAlg)-300 mg ((NaAlg/AAm)IPN), adsorplanmış Pb<sup>2+</sup> derişimi: ((58,6 mg L<sup>-1</sup> (NaAlg/AAm)IPN) - 72 mg L<sup>-1</sup> CaAlg) , çözelti hacmi: 25 mL, sıcaklık: 30 °C, süre: 2 saat).

Geri alım reaktifi	CaAlg		(NaAlg/AAm)IPN	
	Desorplanan [Pb <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	% Desorpsiyon	Desorplanan [Pb <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	% Desorpsiyon
1,0 M HNO <sub>3</sub>	69,1	96	49,6	85

Pb<sup>2+</sup> yüklü CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN'leri 1,0 M HNO<sub>3</sub> ile muamele edildiğinde Pb<sup>2+</sup> yüksek verimle desorbe olabilmektedir.

### 5.7.5. CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN Polimerlerinin <sup>210</sup>Pb Aktivitesinin Belirlenmesinde Adsorbent Olarak Kullanımı

Hazırlanan CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinin <sup>210</sup>Pb aktivitesinin belirlenmesi kapsamında adsorbent olarak kullanımı için 3 paralel çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneye başlamadan 24 saat önce saf su içerisinde hidrojellerin şartlandırılması gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin çalışma pH'ları ayarlanmıştır. Optimum sıcaklık koşulları ayarlanarak kontrolü gerçekleştirilen çözeltilere 20 mg mL<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> taşıyıcı çözeltisinden 1 mL eklenerek ardından 19,13 Bq mL<sup>-1</sup> aktivite konsantrasyonuna sahip olacak şekilde <sup>210</sup>Pb izotopunu içeren referans standart çözelti eklenmiştir. Bundan 30 dakika sonra eklenen CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerleri ile beraber optimum sürelerde karıştırılmıştır. Sonrasında polimer ve çözeltiler santrifüjle ayrılmış ve hidrojele adsorplanmış olan <sup>210</sup>Pb 25 mL 1M HNO<sub>3</sub> ile sıyrılıp alınmıştır. Gravimetrik yöntem kullanılarak radyokimyasal verim tespit edilmiştir. Bunun için çözelti üzerine derişik 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek PbSO<sub>4</sub> çökeleği elde edilerek, <sup>210</sup>Pb kaynak hazırlama işlemi gerçekleştirilmiştir. (NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg polimerleri ile gerçekleştirilen radyokimyasal ayırım işlemleri için radyokimyasal verim sırasıyla; %67 ve % 89 olduğu belirlenmiştir. 1 g CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN adsorbentlerinden kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışma sonuçları incelendiğinde CaAlg'ın radyokimyasal verim değerinin (NaAlg/AAm)IPN polimerine göre daha yüksek olduğu görölmektedir. Bunun nedenin CaAlg adsorbentinin mikro kürecik yapısından dolayı daha aktif yüzey alanına sahip olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. (NaAlg/AAm)IPN adsorbent miktarı artırılmak kaydıyla radyokimyasal verim değeri artırılabilir.

Elde edilen örnek bir ay bekletilerek <sup>210</sup>Pb/<sup>210</sup>Bi dengesinin kurulması sağlanarak orantılı sayıcılar ile sayım işlemi gerçekleştirilmiştir. <sup>210</sup>Pb'nun aktivite konsantrasyonları hesaplanarak sonuçlar Çizelge 5.30' da verilmiştir.



Çizelge 5.30. Sr-reçine, CaAlg ve (NaAlg / AAm) IPN polimerlerinin  $^{210}\text{Pb}$  aktivitesinin belirlenmesinde adsorbent olarak kullanımı sonucu elde edilen  $^{210}\text{Pb}$  radyoaktivite sonuçları.

Numune	Aktivite ( $\text{Bq L}^{-1}$ )			
	Ref. değer	Sr-Reçine	CaAlg	(NaAlg / AAm) IPN
1	$19,13 \pm 0,6$	$18,95 \pm 1,1$	$18,60 \pm 1,9$	$18,21 \pm 1,9$
2	$19,13 \pm 0,6$	$19,24 \pm 1,0$	$18,40 \pm 1,9$	$19,10 \pm 2,0$
3	$19,13 \pm 0,6$	$18,89 \pm 1,1$	$19,21 \pm 2,0$	$18,51 \pm 1,9$
<b>Ortalama</b>	<b><math>19,13 \pm 0,6</math></b>	<b><math>19,03 \pm 1,1</math></b>	<b><math>18,74 \pm 2,0</math></b>	<b><math>18,61 \pm 2,0</math></b>

CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerleri,  $^{210}\text{Pb}$ 'nin aktivitesinin belirlenmesi amacıyla kullanılması öngörülen adsorbent olarak incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışma sonuçlarına göre ekonomik, toksik olmayan CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerleri, radyoaktif kurşunun ( $^{210}\text{Pb}$ ) aktivitesini sulu çözelti ortamlarından yüksek verimle ve yüksek doğrulukla belirleyebilmektedir. CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN adsorbentlerinin sentez maliyet değeri, ticari olarak satılan ve oldukça yüksek maliyetli olan Sr-reçine ile karşılaştırıldığında oldukça ekonomiktir. Elde edilen  $^{210}\text{Pb}$ 'nin aktivite değerleri referans değerle karşılaştırıldığında her iki adsorbent içinde doğru değere yakınlık göze çarpmaktadır. Bu sonuçlar ışığında CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinin sulu çözeltilerde  $^{210}\text{Pb}$ 'nin aktivite değerinin tespiti amacıyla adsorbent olarak güvenle kullanılabilineceği öngörülmektedir.

## 6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu tez çalışması kapsamında; Türkiye'nin tütün üretimi yapılan 11 iline ait tütün numunelerinde  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite değerleri ölçülmüştür ve buna bağlı olarak sigara içen bir insanın maruz kaldığı etkin doz değeri hesaplanmıştır.

$^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivite değerlerini belirlemek için ölçüm sisteminde saymadan önce tütün numuneleri radyokimyasal ayırma işlemlerine tabi tutularak sayıma hazır hale getirilmiştir. Bu işlemler temel olarak numune çözme ve radyoizotopları ayırma işlemleri olarak ikiye ayrılmaktadır.

Çalışmamızda iki farklı çözme yöntemi kullanılarak tütün numunelerinin çözünmesi sağlanmıştır. Birinci olarak asit karışımları ile numunenin çözünmesi prosedürü, daha sonra da asit ile katı-sıvı ekstraksiyonu (leaching) ile numunenin çözünmesi prosedürü kullanılmıştır. Asit karışımları ile çözme işleminden elde edilen sonuçların daha iyi çıkması sebebiyle çözme tekniği olarak asit ile çözme tekniği seçilmiştir.

Numunelerin çözülme işlemleri tamamlandıktan sonra Stronsiyum reçine (Sr) kullanılarak radyokimyasal ayırma işlemleri yapılmıştır. Radyokimyasal işlemler sonucunda elde edilen  $^{210}\text{Po}$  radyoizotopu için optimum kaynak hazırlama şartları incelenerek, 90 °C'de, pH 1,2, 80 mL çözelti hacminde, 0,5 g askorbik asit ilavesi ile 4 saat süreyle gümüş disk üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonrası gümüş disk saf su ile yıkanmış ve alfa spektrometre kullanılarak sayılmıştır.

Radyokimyasal ayırma işlemleri sonucunda Sr-reçinede adsorplanan  $^{210}\text{Pb}$  radyoizotopu çeşitli kimyasal işlemler vasıtasıyla kolondan sıyrılıp alınmış ve sonrasında sülfürik asit  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  çözeltisi ilave edilmesi ve manyetik karıştırıcıda ısıtılması ile  $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$  çökeleği elde edilmiştir.  $\text{PbSO}_{4(\text{k})}$  çökeleği bir sıra daha kimyasal işlemlere tabi tutulduktan sonra tamamen kurutulmuş kalıntı ( $\text{PbSO}_4$  çökeleği) miktarı tartılmıştır. Kalıntı miktarı yardımıyla  $^{210}\text{Pb}$  için kimyasal verim belirlenmiştir. Hazırlanmış olan örnek,  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$

radyoaktif dengesi kurulması için bir ay desikatörde bekletilmiştir ve orantılı sayaç kullanılarak sayılmıştır.

Türkiye'nin tütün üretimi yapılan 11 iline ait tütün numunelerinde  $^{210}\text{Po}$  aktivite derişimi  $10,54 \pm 1,01 \text{ Bq kg}^{-1}$  ile  $31,05 \pm 1,71 \text{ Bq kg}^{-1}$  arasında bulunurken,  $^{210}\text{Pb}$  aktivite derişimi  $12,60 \pm 1,01 \text{ Bq kg}^{-1}$  ile  $31,30 \pm 1,71 \text{ Bq kg}^{-1}$  arasında bulunmuştur.

Günde bir paket (20 adet) sigara içen bir kişinin  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarından kaynaklı maruz kaldığı radyasyon dozu hesaplanmıştır.  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  radyoizotoplarının akciğerde tutunma oranları göz önüne alındığında günde 20 adet sigara içen bir kişi ortalama  $68,19 \mu\text{Sv yıl}^{-1}$   $^{210}\text{Po}$  kaynaklı,  $24,45 \mu\text{Sv yıl}^{-1}$   $^{210}\text{Pb}$  kaynaklı radyasyon dozuna maruz kalacağı hesaplanmıştır. Radyasyon çalışmanı olmayan normal halktan bir kişinin yıllık alacağı doz limit değeri 1 mSv olduğu göz önünde bulundurulacak olunursa bu limit değerinin %9,26 'sını sigara tüketerek aldığı hesaplamalar sonucu belirlenmiştir.

$^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  aktivitesini belirlemede kullanılan Sr-reçinenin oldukça maliyetli olması sebebiyle  $^{210}\text{Pb}$  aktivitesini belirlemede kullanılmak üzere Sr-reçineye alternatif iki adet adsorbent sentezlenmiştir.

$^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ - ışınları kullanılarak %3'lük (m/v) NaAlg çözeltisinin AAm ve  $\text{CaCl}_2$  ( farklı derişimleri (%5 ve %10) kullanılarak) ile polimerleşme reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme reaksiyonu sonucunda farklı özellikte ve yapıda (NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg yapıları elde edilmiştir. Gerçekleştirilen bu polimerleşme reaksiyonlarında dönüşüm oranları sırasıyla 1,0 ve 0,96 olarak belirlenmiştir. Elde edilen yapıların  $^{210}\text{Pb}$  analizinde adsorbent olarak kullanılabilirliği üzerine çalışılarak optimum adsorpsiyon/desorpsiyon koşulları irdelenmiştir.

CaAlg polimeri kullanılarak kurşun iyonları için optimum adsorpsiyon koşulları  $60 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç derişimi, 100 mg adsorbent miktarı, pH 6 değeri,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 120 dakika karıştırma süresi olarak belirlenmiştir. (NaAlg/AAm)IPN kullanılarak kurşun iyonları için optimum adsorpsiyon

koşulları ise 75 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi, 300 mg adsorbent miktarı, pH 7 değeri, 40 °C sıcaklık ve 240 dakika karıştırma süresi olarak belirlenmiştir.

1,0 M HNO<sub>3(aq)</sub> çözeltisi ile 25 mL çözelti hacminde, 30 °C sıcaklıkta ve 2 saat süre sonunda CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinden kurşunun % desorpsiyonu sırasıyla %96 ve %85 olarak bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmalarında 100 mg CaAlg polimerinde adsorplanmış Pb<sup>2+</sup> miktarı 72 mg L<sup>-1</sup> olarak alınırken, 300 mg (NaAlg/AAm)IPN polimerinde adsorplanmış Pb<sup>2+</sup> miktarı 58,6 mg L<sup>-1</sup> olarak alınmıştır. CaAlg ve (NaAlg/AAm) IPN'in spektroskopik ve ısıl karakterizasyonları FTIR ve TGA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine Pb<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyonu reaksiyonlarının Langmuir, Freundlich ve Dubinin Raduskevich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenerek termodinamik parametreleri belirlenmiştir.

Termodinamik hesaplamalar sonucunda; CaAlg polimerlerine Pb<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyon çalışması sonucu  $\Delta H^\circ$  değeri 24078,2 kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\circ$  değeri 103,2 kJ mol<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Pozitif  $\Delta H^\circ$  değerleri sistemin endotermik olduğunu göstermektedir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise polimer/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir.

(NaAlg/AAm)IPN polimerlerine Pb<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyon çalışması sonucu  $\Delta H^\circ$  değeri - 10730,9 kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\circ$  değeri -27,8 kJ mol<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir.  $\Delta S^\circ$  değerinin negatif çıkması adsorpsiyon sırasında Pb<sup>2+</sup> iyonları içeren çözelti ile (NaAlg/AAm)IPN'in ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığını göstermektedir. (NaAlg/AAm)IPN ve CaAlg polimerleri kullanılarak sulu çözeltilerden Pb<sup>2+</sup> iyonu giderilebilir.

CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerleri ile farklı Pb<sup>2+</sup> iyon derişimleriyle gerçekleştirilen deneylerde derişimin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinde önce bir artış görülmektedir. Derişiminin artmasıyla belli bir değerden sonra adsorpsiyon yüzdesinde herhangi bir değışimin meydana gelmediği tespit

edilmiştir. Derişim çalışmalarının sonucunda CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerine Pb<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyon yüzdeleri sonuçları incelendiğinde, CaAlg polimerinin (NaAlg/AAm)IPN'ne göre daha fazla olduğunu göstermektedir. (NaAlg/AAm)IPN polimerleri için çizilen adsorpsiyon izotermlerinin, Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Ancak CaAlg polimerinin hem Langmuir hem de Freundlich, D-R adsorpsiyon izotermlerine uygun adsorpsiyon davranışı gösterdiği belirlenmiştir.

CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerlerinin, <sup>210</sup>Pb radyoaktivitesinin belirlenmesi amacıyla adsorbent olarak kullanılması araştırılmıştır. Gerçekleştirilen alışma sonuçlarına göre ekonomik, toksik olmayan CaAlg ve (NaAlg/AAm)IPN polimerleri, radyoaktif kurşunun (<sup>210</sup>Pb) aktivitesini sulu çözelti ortamlarından yüksek verimle ve yüksek doğrulukla belirleyebilmektedir.

## 7. KAYNAKLAR

- Aksu, S., Tütün kimya ve teknolojisi. 1 inci baskı. İstanbul: Tekel Enstitüleri yayınları, **1967: 4.**
- Anonim, Radyoaktif bozunma, [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/19079/mod\\_resource/content/0/DERS10.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/19079/mod_resource/content/0/DERS10.pdf) (Erişim tarihi: **9 Nisan 2019**).
- Appleby, P. G., Oldfield, F., Application of Lead-210 to sedimentation studies, Iva novich, M., Harmon, R. S. (Eds.), Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences, 2nd Ed., Oxford: Clarendon Pres, **1992.**
- Bagnell, K. W., Chemisty of the rare radioelements: Polonium-Actinium, A.E.R.E., Harwell, London, Butterworths Scientific Publications, **1957.**
- Basan, S., Polimer kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 400 sf., **2001.**
- Becquerel, A. H., Comptes Rendus 122, 420-421, 501-503, **1896.**
- Bergmann, C. P., Machado, F. M., Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, Springer, **2016.**
- Carvalho, F.P., A double-tracer technique to determine the relative importance of water and food as sources of polonium-210 to marine prawns and fish, Mar. Ecol. Prog. Ser., 103: 251-264, **1994.**
- Chang, C., Zhang, L., Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects, Carbohydrate Polymers, 84 (1), 40-53, **2011.**
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., and Kushwaha, P., Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, Journal of Desalination, 265, 159-168, **2010.**

- Currie, L. A., Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination, *Analytical Chemistry*, 40(3), 586-693, **1968**.
- Curie, M. S., Rays emitted by compounds of uranium and thorium, *Comptes Rendus* 126, 1101-1103, **1898**.
- Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, M. S., Demir, A., Varank, G., Akkaya, E., Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi, Fatih Üniversitesi, III. Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO, **2008**.
- Daemi, H., Barikani, M., Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles, *Scientia Iranica Transactions F: Nanotechnology*, 19, pp. 2023-2028, **2012**.
- Dakiky, M., Khamis, M.A., Mer'eb, M.M., Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 6, 533-540, **2002**.
- Desideri, D., Meli, M. A., Feduzi, L., Roselli, C., 210Po and 210Pb inhalation by cigarette smoking in Italy, *Health Physics*, 92(1), 58-63, **2007**.
- Do, D. D., Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Vol. 2, Imperial College Press, London, **1998**.
- Ebbing, D. D., Gammon, S. D., General Chemistry, 8th ed., Houghton Mifflin, New York, **2005**.
- Eichrom Sr-Resin, <http://www.eichrom.com/eichrom/products/sr-resin/>, (Erişim tarihi: **6 Ağustos 2019**).
- Elster, J., Geitel, H., Further studies on Becquerel rays, *Ann. de Phys.*, 69, **1899**.

- Fathivand, A. A., Aliabadi, M., Amidi, J., Attarilar, A., Determination of Polonium-210 in Iranian Cigarettes, Iranian Nuclear Regularity Authority Natural Radiation Production, Teheran, **2004**.
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, Journal of Haardous Materials, 164, 1286-1292, **2009**.
- Figgins, P. E., The radiochemistry of Polonium, NAS-NS Publication 3037, U.S. Atomic Energy Commission, Washington, **1961**.
- Fleisher, R. L., Parungo, F. P., Aerosol particles on tobacco trichomes, Nature, 250(462), 158-9, **1974**.
- Geryes, T., Monsanglant-Louvet, C., Berger, L., Gehin, E., Application of the monte carlo method to study the alpha particle energy spectra for radioactive aerosol sampled by an air filter, Health Phys., 97(2), **2009**.
- Gibson, W. M., The radiochemistry of Lead, NAS-NS Publication 3040, U.S. Atomic Energy Commission, Washington, **1961**.
- Gilbert, T. W., Lead, Kolthoff, Elving (Eds.), Treatise on analytical chemistry, Part II: Analytical chemistry of the elements, Vol. 6, Wiley & Sons, USA, **1964**.
- Gilmore, G. R., Practical Gamma-ray Spectrometry, 2nd Ed., Sussex, England, Wiley, **2008**.
- Gökalp, A., Gözenekli, iyonik süper absorban polimer jellerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2009**.
- Hiemenz, P.C., Polymer chemistry - the basic concepts, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1-72, **1984**.
- Holtzman, R. B., Ilcewicz, F. H., Lead-210 and polonium-210 in tissues of cigarette smokers, Science , 153(3741), 1259-60, **1966**.



- IAEA-CU-2009-03, World Wide Proficiency Test: Determination of Natural and Artificial Radionuclides in Moss-Soil and Water, IAEA Analytical Quality in Nuclear applications Series No. 22, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2012**.
- ICRP Publication 71 age dependent doses to members of the public from intake of radionuclides, International Commission of Radiological Protection (ICRP), Ann. ICRP, 25, pp. 3-4, **1995**.
- ICRP Publication 119, Compendium of dose coefficients based on ICRP Publication 60, International Commission of Radiological Protection (ICRP), Ann. ICRP, 41, **2012**.
- ISO/IEC Guide 98-3:2008 (JCGM/WG1/100) Uncertainty of measurement- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement, (GUM: 1995), **2008**.
- İmren, D., pH-duyarlı ve/veya Biyobozunur dekstran hidrojeller: sentez, karakterizasyon ve kolona-özgü ilaç salımı, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2003**.
- Jenkins, A. D., Loening, K. L., The synthesis, characterisation, reactions & applications of polymers, In Comprehensive Polymer Science, vol I, Booth C., Price C., eds., Pergamon Press, Oxford, 13-54, **1989**.
- Johansson, L. Y., Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples, A thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Gottfried Wilhelm Leibniz, Hannover, **2008**.
- Jurecic, S., Benedik, L., Planinsek, P., Necemer, M., Kump, P., Pihlar, P., Analysis of uranium in the insoluble residues after decomposition of soil samples by various techniques, Appl. Radiat. Isot., 87, 61-65, **2014**.
- Karadağ, E., Saraydin, D. and Aydin, F., Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl silicas. Turkish Journal of Chemistry, 22, 227-236, **1998**.

- Karadağ, E., Üzüm, Ö. B., Sorption for removing Lauths Violets in aqueous solutions by chemically crosslinked poly (AAm-co-SA) hydrogels, *Polymer Bulletin*, 53, 387-392, **2005**.
- Karali, T., Ölmez, S., Yener, G., Study of spontaneous deposition of  $^{210}\text{Po}$  on various metals and application for activity assessment in cigarette smoke, *Appl Radiat Isot*, 47(4):409-11, **1996**.
- Keightley, J. D., On the Development and Validation of a Digital Coincidence Counting System for the Primary Standardisation of Radionuclides, A thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of London, **2008**.
- Kilthau, G. F., Cancer risk in relation to radioactivity in tobacco, *Radiol Technol*, 67(3), 217-22, **1996**.
- Knoll, G. F., *Radiation Detection and Measurement*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, **1999**.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology*, 96, 1518-1521, **2005**.
- Konya, J., Nagy, N. M., *Nuclear and Radiochemistry*, Elsevier, Chapter 4, Pages 49-82, **2012**.
- Kovacs, T., Somlai, J., Nagy, K., Szeiler, G., Po-210 and Pb-210 concentration of cigarettes traded in Hungary and their estimated dose contribution due to smoking, *Radiation Measurements*, 42(10), 1737-1741, **2007**.
- Kovacs, T., Horvath, M., Zoltan, S., Dung, B. D., Minh, T. K., Determination of  $^{210}\text{Po}$  content of vietnamese tobacco samples, *Central European Journal of Chemistry*, 12(11), 1127-1132, **2014**.
- Kubalek, D., Sersa, G., Strok, M., Benedik, L., Jeran, Z., Radioactivity of cigarettes and the importance of  $^{210}\text{Po}$  and thorium isotopes for

- radiation dose assessment due to smoking, *Journal of Environmental Radioactivity*, Volumes 155-156, Pages 97-104, **2016**.
- Kumar, R., Khan, M. A., Haq, N., Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 1000-1035, **2014**.
- Lieser, K. H., *Nuclear and Radiochemistry. Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., Weinheim: Wiley-VCH, **2001**.
- Lowman, A. M., Peppas, N. A., *Hydrogels*, *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery*, 397-418, John Wiley and Sons, New York, **1999**.
- Magnin, D., Lefevre, J., Chornet, E., Dumitriu, S., Physico-chemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields, *Carbohydr. Polym.*, 55, 437-453, **2004**.
- Mandal, B., Alexander, K. S., Riga, A. T., Evaluation of the drug-polymer interaction in calcium alginate beads containing diflunisal, *Pharmazie*, 65, 106-109, **2010**.
- Mann, W. B., Ayres, R. L., Garfinkel, S. B., *Radioactivity and Its Measurement*, 2nd Edition (SI Units), Pergamon Press, **1980**.
- Marsden, E., Collins, M. A., Alpha-particle activity and free radicals from tobacco, *Nature*, 198(4884), 962-4, **1963**.
- Martell, E. A., Radioactivity of tobacco trichomes and insoluble cigarette smoke particles, *Nature*, 249(454), 215-7, **1974**.
- McDonald, P., Baxter, M. S., Scott, E. M., Technological enhancement of natural radionuclides in the marine environment, *Journal of Environmental Radioactivity*, 32, 67-90, **1996**.
- McDonald, P., Jackson, D., Leonard, D.R.P., McKay, K., An assessment of <sup>210</sup>Pb and <sup>210</sup>Po in terrestrial foodstuffs from regions of England and Wales, *Journal of Env. Radioactivity*, 43,15-29, **1999**.

- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Maffiote, C., Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite, Journal of Colloid and Interface Science, 260: 291-301, **2003**.
- National Research Council, committee on the Biological Effects of Ionizing Radiations, Health Risks of Radon and other Internally Deposited Alpha-Emitters, BEIR IV, 159-175, **1999**.
- National Research Council (US), Evaluation of Guidelines for Exposure to Technologically Enhanced Naturally Occuring Radioactive Materilas, National Academies Press (US), Washington, **1999**.
- NuDat 2.7: NuDat database version 2.7, [https://nndc.bnl.gov/nudat2/indx\\_dec.jsp](https://nndc.bnl.gov/nudat2/indx_dec.jsp) (Erişim tarihi: **11 Nisan 2019**).
- Ojovan, M. I., Lee, W. E., An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation Chapter 5 – Naturally Occuring Radionuclides, Pages 43-52, Elsevier, **2005**.
- Okay, O., General properties of hydrogels, Hydrogel Sensors and Actuators, Springer Berlin Heidelberg, 1-14, **2010**.
- Oosterom, A. Van., Strackee, J., The Solid Angle of a Plane Triangle, IEEE Trans. Biomed. Eng. BME-30(2), 125-126, **1983**.
- Otan H., Apti R., Tütün. 1 inci baskı. İzmir: ETAEM yayını, **1989:9**.
- Özgündüz, H. İ., Akrilik asit-Akrilamid-Poli(Vinil Alkol) içeren yarı-ıpn tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve lipaz salım davranışları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2006**.
- Pal, K., Banthia, A. K., Majumdar, D. K., Polymeric hydrogels: characterization and biomedical applications, Designed Monomers And Polymers, 12 (3), 197-220, **2009**.
- Park, K., Shalaby, W. S., Park, H., Biodegradable hydrogels for drug delivery, Technomic Publishing Company, Inc., Basel, 1-12, 35-66, **1993**.

- Particle Counting in Radioactivity Measurements, ICRU Report 52, International Commission on Radiation Units and Measurements, **1994**.
- Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., Hydrogels in pharmaceutical formulations, European Journal of Pharmaceutics And Biopharmaceutics, 50 (1), 27-46, **2000**.
- Peres, A. C., Hiromoto, G., Evaluation of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in cigarette tobacco produced in Brazil, Journal of Environmental Radioactivity, 62, 115-119, **2002**.
- Pfennig, G., Klewe-Nebenius, H., Seelmann-Eggebert, W., Chart of the nucleides, 6th Ed., 1995, Revised reprint, **1998**.
- Radford, E. P., Jr, Hunt, V. R., Polonium-210: A volatile radioelement in cigarettes, Science, 143(3603), 247-9, **1964**.
- Rosso, F., Barbarissi, A., Barbarissi, M., Petillo, O., Margarucci, S., Calarco, A., Peluso, G., New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications, Mater. Sci. Eng., C23, 371-376, **2003**.
- Saha, R., Mukherjee, K., Saha, I., Ghosh, A., Ghosh, S. K., Saha, B., Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (citrus limetta) peel, Research on Chemical Intermediates, 39, 2245-2257, **2013**.
- Sakoda, A., Fukao, K., Kawabe, A., Kataoka, T., Hanamoto, K., Yamaoka, K., Radioactivity of  $^{210}\text{Pb}$  in Japanese cigarettes and radiation dose from smoking inhalation, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 150, Issue 1, Pages 109-113, **2012**.
- Saraydin, D., Karadağ, E., Binding of some dyes onto crosslinked poly (N-vinylpyrrolidone), Polymer Bulletin, 44 (5-6), 501-508, **2000**.
- Savidou, A., Kehagia, K., Eleftheriadis, K., Concentration levels of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in dry tobacco leaves in Greece, Journal of Environmental Radioactivity, 85, 94-102, **2006**.

- Schwarte, L. M. and Peppas, N. A., Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties, *Polymer*, 39: 6057-6066, **1998**.
- Sedlet, J., Actinium, Astatine, Francium, Polonium, and Protactinium, Kolthoff, Elving (Eds.), *Treatise on analytical chemistry, Part II: Analytical chemistry of the elements, Vol. 6*, Wiley & Sons, USA, **1964**.
- Sencan, A., Sulu Çözelti ve Deri Endüstrisi Atık suyundan Cr<sup>+6</sup> İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi ile Biyosorpsiyonu, S.D.Ü. Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, Isparta, **2006**.
- Sezgin, O., Metakrilamid tabanlı hidrojel matrislerin sentez ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2007**.
- Singh, D. R., Nilekani, S. R., Measurement of polonium activity in Indian Tobacco, *Health Phys*, 31(4), 393-4, **1976**.
- Singh, A., Sharma, P. K., Garg, V. K., Garg, G., Hydrogels: A review, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 4 (2) 97-105, **2010**.
- Skwarzec, B., Strumińska, D. I., Ulatowski, J., Golebiowski, M., Determination and distribution of 210Po in tobacco plants from Poland, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250(2), 319-22, **2001**.
- Skwarzec, B., Ulatowski, J., Struminska, D., I., Borylo, A., Inhalation of 210Po and 210Pb from cigarette smoking in Poland, *J Environ Radioact*, 57(3), 221-30, **2001**.
- Solpan, D., Duran, S., Saraydin, D., Güven, O., Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, 66, 117–127, **2003**.
- Solpan, D., Torun, M., and Güven, O., The usability of (sodium alginate/acrylamide) semi-interpenetrating polymer networks on

removal of some textile dyes, *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (6) : 3787-3795, **2008**.

Sönmez, M., Fıcaı, A., Fıcaı, D., Trusca, R., Andronescu, E., Alginate/Cellulose composite beads for environmental applications, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 78, Iss. 2, **2016**.

Spencer, H., Holtzman, R. B., Kramer, L., Ilcewicz, F. H., Metabolic balances of 210 Pb and 210Po at natural levels, *Radiat Res*, 69(1), 166-84, **1977**.

Swami, S.N., Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies, Doctor of Philosophy, University of Western Sydney New South Wales, Australia, **2004**.

Şahiner, N., Saraydin, D., Karadağ, E. and Güven, O., Swelling and dye adsorption properties of radiation induced N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels, *Polymer Bulletin*, 41, 371-378, **1998**.

Şolpan, D., Torun, M., Investigation of complex formation between (sodium alginate/acrylamide) semi-interpenetrating polymer networks and lead, cadmium, nickel ions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 268, Issues 1-3, Pages 12-18, **2005**.

Tanrıverdi, K., Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **2007**.

Taroni, M., Zaga, V., Bartolomei, P., Gattavecchia, E., Pacifici, R., Zuccaro, P., Esposito, M., 210Pb and 210Po concentrations in Italian cigarettes and effective dose evaluation, *Health Phys.*, 107(3), 195-9, **2014**.

Tan, I. A., W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H., Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination*, 225, **2008**.

- Theodore, L., and Ricci, F., Mass Transfer Operations for the Practicing Engineer, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc, **2010**.
- Torun, M., Şolpan, D., and Güven, O., Removal of dissolved organic pollutants from water by gamma-irradiation based advanced oxidation processes (AOPs), Hacettepe J. Biol. & Chem., 42 (1), 115–127, **2014**.
- Tran, N., Le, C. H., Chau, V. T., 210Po and 210Pb Activity Concentrations in Cigarettes Produced in Vietnam and their Estimated Dose Contribution Due to Smoking, 12th Asia Pacific Physics Conference, Japan, **2013**.
- Tso, T. C., Hallden, N. A., Alexander, L. T., Radium-226 and polonium-210 in leaf tobacco and tobacco soil, Science, 146(3647), 1043-5, **1964**.
- Turner, R. C., Radley, J. M., Mayneord, W. V., The naturally occurring alpha-ray activity of foods, Health Phys,1(3), 268-75, **1958**.
- United Nations Scientific Committee On The Effects Of Atomic Radiation (UNSCEAR) (Eds.), Sources and Effects of Ionizing Radiation: UNSCEAR 1988, Report the General Assembly, with Annexes, New York, **1988**.
- United States Nuclear Regulatory Commission (NRC), Fact Sheet: Polonium-210, <http://nrc.gov/docs/ML0634/ML063490067.pdf> (Erişim tarihi: **11 Nisan 2019**).
- Vajda, N., LaRosa, J., Zeisler, R., Danesi, P., Kis-Benedek, Gy., A novel technique for the simultaneous determination of 210Pb and 210Po using a crown ether, J. Environ. Radioactivity, Vol. 37, No. 3, pp. 355-372, **1997**.
- Wang, D., Hill, D. J., Rasoul, F., Whittaker, A. K., A study of the swelling and model protein release behaviours of radiation-formed poly (N-vinyl 2-pyrrolidone-co-acrylic acid) hydrogels. Radiation Physics and Chemistry, 80 (2), 207-212, **2011**.



Weber, W. J., Physicochemical processes for water quality control, Wiley Interscience, **1972**.

Yan, G., Viraraghavan, T., Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*, Water Research, 37, 4486-4496, **2003**.

Yu, Y., Shapter, J. G., Popelka-Filcoff, R., Bennett, J. W., Ellis, A. V., Copper removal using bio-inspired polydopamine coated natural zeolites, Journal of Hazardous Materials, 273, 174-182, **2014**.

## EKLER

### EK1- Polimerlerin Fiziksel Karakterizasyonunda Kullanılan Eşitlikler

$$\text{Çap Küçülmesi (\%)} = \frac{r_{polimer} - r_{polimer}^{kuru}}{r_{polimer}} * 100$$

$r_{polimer}$ ; Yaş polimer yapısında çap,

$r_{polimer}^{kuru}$  ; Kuru aljinat kürecikleri yapısında çap.

$$\text{Hacim Azalması (\%)} = \frac{V_{polimer} - V_{X-Agl}^{kuru}}{V_{polimer}} * 100$$

$V_{hidrojel}$ ; Yaş polimerlerin ortalama çapı,

$V_{X-Agl}^{kuru}$ ; Kuru polimer küreciklerin ortalama çapı.

$$\text{Kütle Azalması (\%)} = \frac{m_{polimer} - m_{X-Agl}^{kuru}}{m_{polimer}} * 100$$

$m_{polimer}$  ; Yaş polimerlerin ortalama ağırlığı,

$m_{X-Agl}^{kuru}$  ; Kuru polimer küreciklerin ortalama ağırlığı.

$$\text{Şişme Sonrası Hacim Değişimi (\%)} = \frac{V_{polimer}^{Şişmiş} - V_{polimer}^{kuru}}{V_{polimer}^{Şişmiş}} * 100$$

Bu eşitlikte;

$V_{hidrojel}^{Şişmiş}$  ; Şişme sonrası polimer küreciklerin ortalama hacmi,

$V_{hidrojel}^{kuru}$  ; Kuru polimerler küreciklerin ortalama hacmi.

$$\text{Dinamik Ağırlık Değişimi (\%)} = \frac{m_{polimer}^{Şişmiş} - m_{polimer}^{kuru}}{Vm_{polimer}^{Şişmiş}} * 100$$

Bu eşitlikte;

$m_{polimer}^{Şişmiş}$  ; Şişme sonrası polimer küreciklerin ortalama ağırlığı,

$m_{polimer}^{kuru}$  ; Kuru polimerler küreciklerin ortalama ağırlığı.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA. ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 22/08/2019

Tez Başlığı / Konusu: "TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN TÜTÜN ÜRÜNLERİNDE <sup>210</sup>Pb VE <sup>210</sup>Po RADYOAKTİVİTE SEVİYELERİNİN VE MARUZ KALINAN RADYASYON DOZUNUN ARAŞTIRILMASI - <sup>210</sup>Pb UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ"

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler ve d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 175 sayfalık kısmına ilişkin, 22/08/2019 tarihinde tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~dâhil~~
- 3- 5 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

22/08/2019

Adı Soyadı: MİHRİBAN ŞAHİN  
Öğrenci No: N10249030  
Anabilim Dalı: KİMYA  
Programı: DOKTORA  
Statüsü:  Y.Lisans  X Doktora  Bütünleşik Dr.

MS-

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

Prof.Dr.Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mihriban ŞAHİN  
Doğum yeri : MALATYA  
Doğum tarihi : 06.02.1981  
Medeni hali : Evli  
Yazışma adresi :  
Telefon : (0312) 810 16 42 – (0553 810 09 98)  
Elektronik posta adresi : mihriban.sengor@taek.gov.tr  
Yabancı dili : İngilizce

### EĞİTİM DURUMU

Lisans : İnönü Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi-Kimya  
Yüksek Lisans : Yüzüncü Yıl Üniversitesi/Fen Bil. Ens.-Fizikokimya  
Doktora :

### İş Tecrübesi

2008-2002: Araştırma Görevlisi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü , VAN.  
2008- : Jacobs University Phd Student, ALMANYA (15 Ocak 2008- 15-Eylül 2008).  
2008- : Araştırmacı ve Deney Sorumlusu , Kimya Mühendisi, TAEK.

