

**T.C**  
**MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YATAĞAN TERMİK SANTRALİ KÜL DAĞINDAKİ**  
**URANYUMUN KÜL VE TOPRAKTAKİ DAVRANIŞININ**  
**VE YERALTI SULARINA GEÇİŞİNİN**  
**DERİŞTİRİLEREK İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**GAMZE KARAYEL İNCİLİ**

**HAZİRAN 2013**

**MUĞLA**

**T.C**  
**MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YATAĞAN TERMİK SANTRALİ KÜL DAĞINDAKİ**  
**URANYUMUN KÜL VE TOPRAKTAKİ DAVRANIŞININ**  
**VE YERALTI SULARINA GEÇİŞİNİN**  
**DERİŞTİRİLEREK İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**GAMZE KARAYEL İNCİLİ**

**HAZİRAN 2013**

**MUĞLA**

# MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

## Fen Bilimleri Enstitüsü

### TEZ ONAYI

GAMZE KARAYEL İNCİLİ tarafından hazırlanan YATAĞAN TERMİK SANTRALİ UÇUCU KÜL DAĞINDAKİ URANYUMUN KÜL VE TOPRAKTAKİ DAVRANIŞININ VE YERALTI SULARINA GEÇİŞİNİN DERİŞTİRİLEREK İNCELENMESİ başlıklı tezinin, 21.06.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda doktora derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

#### TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Şule AYTAŞ (Jüri Başkanı)

İmza:

Nükleer Bilimler Enstitüsü,  
Ege Üniversitesi, İzmir



Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK (Danışman)

İmza:

Kimya Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK (Üye)

İmza:

Kimya Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Prof. Dr. Ahmet BALCI (Üye)

İmza:

Kimya Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Prof. Dr. Mehmet UĞURLU (Üye)

İmza:

Kimya Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



#### ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK

İmza:

Kimya Anabilim Dalı Başkanı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK

İmza:

Danışman, Kimya Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Savunma Tarihi: 21.06.2013

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orjinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Gamze KARAYEL İNCİLİ

21/06/2013

## ÖZET

### **YATAĞAN TERMİK SANTRALİ KÜL DAĞINDAKİ URANYUMUN KÜL VE TOPRAKTAKİ DAVRANIŞININ VE YERALTI SULARINA GEÇİŞİNİN DERİŞTİRİLEREK İNCELENMESİ**

Gamze KARAYEL İNCİLİ

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK

Haziran 2013, 226 Sayfa

Kömür, doğada oluşum şartlarına bağlı olarak eser miktarda U-238, Th-232 ve K-40 içermektedir. Kömüre dayalı termik santraller, teknolojik olarak zenginleşmiş doğal radyoaktivitenin en önemli kaynağı olarak bilindiğinden, termik santrallerde kullanılan kömürlerin ve oluşan küllerin radyolojik karakteristiklerinin incelenmesi önemlidir.

Bu çalışmada Yatağan Termik Santrali kül dağında bulunan uranyumun kül ve topraktaki hareketliliği, kül ve topraktaki derişimi, yeraltı sularına geçişinin incelenmesi, yeraltı sularında bulunan uranyumun deriştirilmesi için yöntem geliştirilmesi ve yeraltı sularında bulunan uranyumun deriştirilerek aktivite derişimin bulunması amaçlanmıştır.

Uranyum adsorpsiyonunda kullanılmak üzere silikajel, schiff bazı türevi olan ligandlarla modifiye edilerek SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2 ve SİAPMS-HL3 katı sorbentleri hazırlanmıştır. Elde edilen katı sorbentlerle birlikte ham silikajel ve aktif silikajelin de uranyum adsorpsiyonunda kullanılabilirliği incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sentezlenen katı sorbentlerle karşılaştırılmıştır. Silikajelin modifikasyonunda kullanılan ve uranyumun kimyasal özelliklerine göre literatürden seçilen HL1, HL2 ve HL3 ligandlarının yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elementel analiz, SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2 ve SİAPMS-HL3 katı sorbentlerinin

yapıları ise FT-IR, elementel analiz, BET ve SEM yüzey analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Bu amaçla Yatağan Termik Santrali kül stok alanından 57 örnekleme noktası belirlenerek 285 adet kül örneği, termik santral çevresinden 10 adet toprak örneği ve farklı noktalardan yeraltı su örnekleri alınarak U-238 aktivite derişimleri hesaplanmıştır. Örneklerin analizlerinde yüksek saflıktaki germanyum (HPGe) dedektörlü gama spektrometresi kullanılmıştır.

U-238 radyonüklitinin hareketli olup olmadığını belirlemek için kolon çalışmaları yapılmış, yürütücü olarak bölgeden toplanan yağmur suları kullanılmıştır. Külde bulunan uranyumun kimyasal formunun belirlenmesinde literatürde yapılan benzer çalışmalarla birlikte XRF ve XRD analiz teknikleri de kullanılmıştır. Kül örneklerindeki uranyumun hareketliliğinin incelenmesi için derinlik-derişim analizi yapılmıştır.

En fazla adsorblandığı belirlenen (SiAPMS-HL3) sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için termodinamik parametreler ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta H$ ) hesaplanmıştır. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerine uygunluğu incelenmiş ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklaması yapılmıştır.

Sentezlenen katı desteğin sulu ortamlarda bulunan farklı iyonlar arasında U(VI) iyonu için seçiciliğini incelemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, katı sorbentin U(VI) iyonlarına karşı seçici davrandığı gözlenmiştir. SiAPMS-HL3 katı sorbenti bölgeden alınan gerçek örneklere de uygulanmış bu örnekler için de U(VI) iyonunu yüksek verimle adsorplandığı görülmüştür.

SiAPMS-HL3 üzerine adsorplanan U(VI) iyonu için desorpsiyon çalışmaları da yapılmış bunun için farklı derişimlerde farklı çözeltiler kullanılarak optimum koşullar belirlenerek adsorplanan U(VI) iyonunun yüksek verimle geri kazanılacağı bulunmuştur.

Deney sonuçlarına göre sentezlenen SiAPMS-HL3 katı sorbenti seyreltik sulu ortamlardan U(VI) iyonlarının seçici olarak yüksek verimle alınmasında (deriştirilmesinde) ve sulu ortamlardan radyoaktif kirliliğın giderilmesinde alternatif bir seçenek olduğı düşünölmüştür. Bu nedenle SiAPMS-HL3 katı sorbenti, sentetik olarak hazırlanan örneklerin yanısıra bölgeden alınan yeraltı suyu ve çeşme suyu gibi

gerçek örneklere de uygulanmış, bu örnekler için de U(VI) iyonunun yüksek verimle adsorplandığı görülerek, alternatif sorbent olarak önerilmiştir.

Çalışma bölgesinden alınan yeraltı suyu ve toprak örneklerinde radyolojik risk değerlendirilmeleri de yapılmıştır. Yeraltı sularında bulunan uranyum iyonunun aktivite derişiminin Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen içme sularında U-238 radyonüklitinin bulunma sınırının altında olduğu belirlenmiştir. Santral çevresinden alınan toprak örneklerinde de yapılan U-238 aktivite derişim analizleri sonucunda toprakların da radyolojik açıdan herhangi bir risk taşımadığı belirlenmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Uranyum, Yatağan Termik Santrali, Katı Faz ekstraksiyonu, SilikaJel, Radyolojik Risk,

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF THE BEHAVIOR OF URANIUM IN THE YATAĞAN COAL-FIRED POWER PLANT ASH MOUNTAIN IN THE ASH AND SOIL AND TRANSITION TO THE UNDERGROUND WATER BY CONCENTRATION.**

Gamze KARAYEL İNCİLİ

PhD Thesis, Chemistry Department

Advisor: Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK

June 2013, 226 Pages

Coal includes trace amounts of U-238, Th-232 and K-40 according to the conditions of formation. Since the coal-fired power plants are known as the most important source of technologically enhanced natural radioactivity the investigation of radiologic characteristics of coals that are used as fuel in the power plants and their ashes has crucial importance.

In this work we aimed to investigate the mobility and concentration of uranium content in soil and ash of Yatağan Coal Fired Power Plant ash mountain. The investigation of uranium ion transition to ground water and development of a new adsorbent to concentrate the uranium ions present in the ground water are also aimed. We were also investigated the activity concentration of uranium that is present in ground water.

SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2 and SİAPMS-HL3 solid sorbents were prepared by modification of silica gel with schiff base derivatives ligands and used for the adsorption of uranium. The usage of raw and activated silica gel for uranium adsorption were also investigated simultaneously by using synthesized solid sorbents and the results were compared. HL1, HL2 and HL3 modifier ligands were chosen from literature for the modification of silica gel and structures of these ligands were characterized by using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and elemental analysis methods. SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2 and SİAPMS-HL3 solid sorbent structures were also

characterized by using FT-IR, elemental analysis, BET and SEM surface analysis methods.

For this purpose 57 sampling stations were determined at Yatağan Coal Fired Power Plant Ash Deposition Field and 285 ash samples, 10 soil samples and 10 ground water samples were collected from different points. Then U-238 activity concentrations of these samples were determined by using High purity Germanium (HPGe) dedector equipped gamma spectrometer.

The mobility of U-238 radionuclide was determined by the help of colon studies in which the rain waters of the corresponding region was used as eluent. The chemical form of U-238 present in ash was investigated by using XRF and XRD techinuques together with literature documents. Depth activity concentration analysis were carried out to enlighten the dependence between deepness and mobility of U-238 in the ash samples.

SiAPMS-HL3 was choosen as the best adsorptive sorbent and thermodynamic parameters ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta H$ ) were calculated for the determination of the absorption mechanism of U(VI) ion by this sorbent. Then the compatibility of obtanied values were compared with Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherms and by this way adsorption mechanism was explained.

U(VI) ion selectivity of sythesized solid support were investigated in the presence of other interferent ions. Obtained results showed that the sorbent was selective to U(VI) ion.

Desorption studies of adsorbed U(VI) ion onto SiAPMS-HL3 were also investigated. For this purpose optimum conditions for desorption were determined and recovery yield of adsorbed U(VI) ion was achieved at high levels.

As an outcome of the experiments SiAPMS-HL3 solid sorbent was found to be a suitable sorbent for the concentration of U(VI) ions from diluted water samples with high yields and thought to be an alternative material for removal of uranium contaminants from aqueous medium. SiAPMS-HL3 solid sorbent was also applied to both of sythetic and real ground water samples from the region for U(VI) ion absorbtion and showed high U(VI) ion adsorbance yield and suggested as an alternative sorbent.

Radiological risk evaluation of the ground water and soil samples taken from the contaminated region and ash deposition field were also held out. The activity concentration of U(VI) ion in the ground water samples was found lower than the lethal limit of U-238 radionuclide that was suggested by World Health Organization (WHO). Also the soil samples which were collected from around the power plant were found to be unrisky after the U-238 activity concentration analysis.

**Key Words:** Uranium, Yatağan Coal Fired Power Plant, Solid Phase Extraction, Silica gel, Radiological Risk.

## ÖNSÖZ

Doktora çalışmam süresince her türlü olanağı sağlayarak, bu çalışmanın gerçekleşmesinde önemli katkıları olan ve değerli bilgi ve görüşlerini benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK'a saygı ve şükranlarımı sunar teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Doktora tez izleme jüri üyelerim olan değerli hocalarım Prof. Dr. Şule AYTAŞ ve Prof. Dr. Mehmet UĞURLU'ya çalışmalarım boyunca yaptıkları yönlendirmeler ve bilgi paylaşımları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın analiz aşamalarında ICP-OES analizlerini gerçekleştirmeme yardımcı olan Muğla Halk Sağlığı Laboratuvarı Müdürü İsmail KEYİK'e, Gıda Mühendisi Filiz YILANCI'ya ve Kimyager Hamide CAVDAR'a gösterdikleri ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde yanımda olan maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen değerli AİLEME'e ve bu zorlu süreçte hep yanımda olan her türlü yardımı benden esirgemeyen sevgili EŞİM'e gösterdiği sabır ve anlayıştan dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmamda emeği geçen herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması, BAP-10/11 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                 |      |
|-----------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                       | iv   |
| ABSTRACT .....                                                  | vii  |
| ÖNSÖZ.....                                                      | x    |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                         | xvii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                           | xxi  |
| EKLER DİZİNİ.....                                               | xxiv |
| SEMBOLLER DİZİNİ .....                                          | xxv  |
| 1. GİRİŞ .....                                                  | 1    |
| 2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....                       | 3    |
| 2.1. Kömür Yakıtlı Termik Santraller .....                      | 3    |
| 2.1.1. Yatağan Termik Santrali.....                             | 4    |
| 2.1.2. Kömürde radyoaktivite .....                              | 6    |
| 2.1.3. Radyonüklit zenginleşme faktörü.....                     | 7    |
| 2.1.4. Radyoaktif denge.....                                    | 8    |
| 2.1.5. Kömür yakıt çevrimi boyunca oluşan radyolojik risk ..... | 10   |
| 2.2. Uranyum.....                                               | 11   |
| 2.2.1. Uranyumun kullanım alanları.....                         | 12   |
| 2.2.2. Uranyumun doğada bulunuşu.....                           | 13   |
| 2.2.3. Uranyumun kimyasal özellikleri .....                     | 14   |
| 2.2.4. Uranyumun çözelti kimyası.....                           | 14   |
| 2.3. Radyoaktivite ve Radyasyon.....                            | 17   |
| 2.3.1. Türlerine göre radyasyon.....                            | 17   |
| 2.3.1.1. Parçacık karakterli radyasyon .....                    | 18   |
| 2.3.1.2. Elektromanyetik dalga karakterli radyasyon.....        | 19   |
| 2.3.2. Enerjilerine göre radyasyon.....                         | 20   |
| 2.3.2.1. İyonlaştırıcı radyasyon .....                          | 20   |
| 2.3.2.2. İyonlaştırıcı olmayan radyasyon çeşitleri .....        | 20   |
| 2.3.3. Kaynağına göre radyasyon .....                           | 21   |
| 2.3.3.1. Doğal radyasyon.....                                   | 21   |
| 2.3.3.2. Yapay radyasyon.....                                   | 24   |
| 2.3.4. Radyasyon ile ilgili kavramlar .....                     | 25   |
| 2.3.4.1. Radyasyon enerjisi.....                                | 25   |

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.4.2. Yarılanma süresi.....                                        | 25 |
| 2.3.5. Radyoaktivite analizleri/Radyasyon ölçümleri.....              | 26 |
| 2.3.5.1. Gazlı sayıcılar.....                                         | 26 |
| 2.3.5.2. Sintilasyon dedektörleri.....                                | 28 |
| 2.3.5.3. Yarı iletken dedektörler .....                               | 29 |
| 2.3.5.4. Gama spektrometresi .....                                    | 29 |
| 2.3.6. Radyasyonun insan sağlığı üzerine etkileri .....               | 32 |
| 2.3.6.1.Vücuttaki radyoaktivite.....                                  | 32 |
| 2.3.6.2.Radyonüklit toksiklik ve metabolizma.....                     | 32 |
| 2.3.6.3.İyonlaştırıcı radyasyonun moleküler seviyedeki etkileri ..... | 33 |
| 2.3.6.4. İyonlaştırıcı radyasyonun DNA üzerine etkileri .....         | 33 |
| 2.3.7. Risk faktörleri.....                                           | 34 |
| 2.3.7.1.İçsel risk (Internal risks).....                              | 34 |
| 2.3.7.2.Dışsal risk (External risk).....                              | 35 |
| 2.3.7.3. Eşdeğer radyum tayini.....                                   | 35 |
| 2.4. Eser Elementlerin Tayini ve Zenginleştirme Yöntemleri .....      | 36 |
| 2.4.1. Katı faz ekstraksiyonu .....                                   | 37 |
| 2.4.1.1. İyon etkileşimi.....                                         | 40 |
| 2.4.1.2. İyon değiştirme .....                                        | 40 |
| 2.4.1.3. Katı sorbentten eser elementlerin geri kazanılması .....     | 41 |
| 2.4.1.4. Katı faz ekstraksiyonunun avantajları.....                   | 41 |
| 2.4.1.5. Katı faz ekstraksiyonunun kullanıldığı alanlar .....         | 42 |
| 2.4.2. Sıvı-Sıvı özütleme yöntemi .....                               | 42 |
| 2.4.3. İyon değiştirme yöntemi.....                                   | 42 |
| 2.4.4. Birlikte çöktürme.....                                         | 43 |
| 2.4.5. Buharlaştırma .....                                            | 43 |
| 2.4.6. Elektrolitik biriktirme yöntemi.....                           | 44 |
| 2.5. Katı Destekler.....                                              | 44 |
| 2.5.1. Silikajel ve yüzey özellikleri .....                           | 45 |
| 2.5.1.1. Silikajel yüzeyinin yapısı.....                              | 46 |
| 2.5.1.2. Silika jel yüzeyinin modifikasyonu.....                      | 47 |
| 2.5.1.2. Kloropropiltrioksasilan yapısı ve özellikleri .....          | 50 |
| 2.5.2. Schiff Bazları.....                                            | 51 |

|                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.5.2.1. Schiff bazları ve özellikleri .....                                     | 51        |
| 2.5.2.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması .....                              | 53        |
| 2.5.2.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri ..... | 54        |
| 2.5.3. Oksimler .....                                                            | 55        |
| 2.5.3.1. Oksimler ve özellikleri .....                                           | 55        |
| 2.5.3.2. Oksimlerin kompleksleri .....                                           | 56        |
| 2.5.3.3. Oksimlerin spektroskopik özellikleri .....                              | 57        |
| 2.5.4.4. Hidrazon Bileşikleri .....                                              | 57        |
| 2.6. Adsorpsiyon .....                                                           | 58        |
| 2.6.1. Adsorpsiyon Mekanizması .....                                             | 59        |
| 2.6.1.1. Yüzey gerilimindeki değişikliklerden meydana gelen adsorpsiyon .....    | 59        |
| 2.6.1.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon .....                | 59        |
| 2.6.1.3. Çözeltilerden katı üzerine adsorpsiyon .....                            | 60        |
| 2.6.2. Adsorpsiyon türleri .....                                                 | 61        |
| 2.6.3. Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler .....                           | 62        |
| 2.6.3.1. Yüzey alanı .....                                                       | 62        |
| 2.6.3.2. Adsorplanan maddenin yapısı .....                                       | 62        |
| 2.6.3.3. pH .....                                                                | 62        |
| 2.6.3.4. Sıcaklık .....                                                          | 63        |
| 2.6.3.5. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi .....                          | 63        |
| 2.6.4. Adsorpsiyon izotermi .....                                                | 64        |
| 2.6.4.1. Freundlich izotermi .....                                               | 64        |
| 2.6.4.2. Langmuir izotermi .....                                                 | 65        |
| 2.6.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi .....                               | 66        |
| 2.6.5. Adsorpsiyonun termodinamiği .....                                         | 67        |
| 2.7. Kaynak Özetleri .....                                                       | 68        |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>                                               | <b>76</b> |
| 3.1. Materyal .....                                                              | 76        |
| 3.1.1. Çalışmada kullanılan cihazlar .....                                       | 76        |
| 3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler .....                                        | 78        |
| 3.1.3. Örnekleme bölgesi ve Yatağan termik santrali .....                        | 78        |
| 3.2. DeneySEL Kısım .....                                                        | 80        |
| 3.2.1. Kül ve toprak örneklerinin alınması .....                                 | 80        |

|                                                                                                                |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.2. Kül ve toprak örneklerinde ön hazırlıklar ve partikül büyüklüğünün etkisinin incelenmesi .....          | 87         |
| 3.2.3. Uçucu kül örneklerinde U-238 aktivite derişiminin belirlenmesi .....                                    | 87         |
| 3.2.4. Kül ve toprak örneklerinde U-238 hareketliliğinin incelenmesi .....                                     | 88         |
| 3.2.5. Küldeki U-238 derinlik profil analizi .....                                                             | 88         |
| 3.2.6. Yeraltı sularının örneklenmesi ve U-238 aktivite derişimlerinin belirlenmesi .....                      | 89         |
| 3.2.7. Kül, toprak ve yeraltı sularında U-238'in kimyasal formunun belirlenmesi .....                          | 90         |
| 3.2.7.1. Toprak örneklerinde organik madde tayini .....                                                        | 90         |
| 3.2.7.2. Yeraltı sularında alkalinite ( $OH^-$ , $HCO_3^-$ ve $CO_3^{2-}$ ) tayini .....                       | 91         |
| 3.2.8. U(VI) iyonunun deriştirilmesinde kullanılacak katı fazların sentezlenmesi .....                         | 92         |
| 3.2.8.1. 4-aminobenzoil hidrazin sentezi .....                                                                 | 92         |
| 3.2.8.2. Diizonitrosoasetil-1,4-benzen sentezi .....                                                           | 92         |
| 3.2.8.3. Diizonitrosoasetil-1, 4, benzen bis (4-aminobenzoil hidrazon) (HL1) sentezi .....                     | 93         |
| 3.2.8.4. İsonitrosoasetofenon 4-aminobenzoilhidrazon sentezi (HL2) .....                                       | 93         |
| 3.2.8.5. 7-kloro-4- (o-hidroksibenzilinhidrazon) kinolin sentezi (HL3) .....                                   | 94         |
| 3.2.8.6. Modifiye silikajelin (SiCPMS) hazırlanması .....                                                      | 95         |
| 3.2.8.7. Modifiye silikajelin (SiAPMS) hazırlanması .....                                                      | 96         |
| 3.2.8.8. SiCPMS-HL1 katı faz sorbentinin sentezlenmesi .....                                                   | 96         |
| 3.2.8.9. SiCPMS-HL2 katı faz sorbentinin sentezlenmesi .....                                                   | 97         |
| 3.2.8.10. SiAPMS-HL3 katı faz sorbentinin sentezlenmesi .....                                                  | 98         |
| 3.2.9. Spektrofotometrik U(VI) tayini .....                                                                    | 99         |
| 3.2.10. Batch (Kesikli) yöntem ile optimum U(VI) deriştirme koşullarının belirlenmesi .....                    | 100        |
| 3.2.11. U(VI) iyonu için geri alım denemeleri .....                                                            | 101        |
| 3.2.12. Uygulamalar .....                                                                                      | 101        |
| 3.2.12.1. U(VI) iyonunun deriştirilmesinde matiks etkisinin incelenmesi .....                                  | 101        |
| 3.2.12.2. Batch yöntemi ile gerçek örneklerden U(VI) iyonu deriştirilmesi .....                                | 101        |
| 3.2.13. Çalışma alanından alınan yeraltı suyu ve topraktaki mevcut U-238'in radyolojik değeriendirilmesi ..... | 102        |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>                                                                           | <b>103</b> |

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1. Kül Örneklerinde U-238 Aktivitesine Partikül Büyüklüğünün Etkisinin Belirlenmesi .....         | 103 |
| 4.2. Kül ve Toprak Örneklerinde U-238 Aktivitesinin Belirlenmesi .....                              | 104 |
| 4.3. Külde U-238 Hareketliliğinin İncelenmesi .....                                                 | 105 |
| 4.4. Toprakta U-238 Hareketliliğinin İncelenmesi.....                                               | 106 |
| 4.5. Uçucu Külde U-238 Aktivite Derişimin Belirlenmesi .....                                        | 107 |
| 4.6. Külde U-238 Derinlik Profili Analizi.....                                                      | 109 |
| 4.7. Yeraltı Sularında U-238 Aktivite Derişiminin Belirlenmesi.....                                 | 117 |
| 4.8. Toprak, Kül ve Yeraltı Sularında Uranyumun Kimyasal Formunun Belirlenmesi .....                | 118 |
| 4.9. Sentezlenen Ligand ve Katı Sorbentlerin Yapısal Karakterizasyonu .....                         | 120 |
| 4.9.1. Erime noktası, renk ve verim .....                                                           | 121 |
| 4.9.2. BET yüzey analiz sonuçları.....                                                              | 121 |
| 4.9.3. Elementel analiz sonuçları.....                                                              | 122 |
| 4.9.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri.....                                           | 123 |
| 4.9.5. FT-IR analizleri .....                                                                       | 125 |
| 4.9.6. <sup>1</sup> H-NMR analizleri .....                                                          | 126 |
| 4.9.7. <sup>13</sup> C-NMR analizleri .....                                                         | 128 |
| 4.10. Batch (Kesikli) Yöntem ile Optimum U(VI) Deriştirme Koşullarının Belirlenmesi .....           | 130 |
| 4.10.1. pH etkisi .....                                                                             | 130 |
| 4.10.2. U(VI) iyonunun başlangıç derişiminin etkisi .....                                           | 134 |
| 4.10.3. Çalkalama süresi etkisi .....                                                               | 137 |
| 4.10.4. Katı/sıvı (m/V) Oranı Etkisi .....                                                          | 142 |
| 4.10.5. Sıcaklık etkisi .....                                                                       | 147 |
| 4.10.6. Çalkalama hızı etkisi .....                                                                 | 151 |
| 4.11. Optimum Uranyum (VI) İyonu Alım Koşulları .....                                               | 155 |
| 4.12. SİAPMS-HL3 Sorbentine U(VI) İyonu Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi ..... | 156 |
| 4.13. SİAPMS-HL3 Sorbentine U(VI) İyonu Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi..... | 158 |
| 4.13.1. Langmuir adsorpsiyon İzotermi .....                                                         | 158 |
| 4.13.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi .....                                                       | 160 |
| 4.13.3. Dubinin–Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi .....                                       | 161 |
| 4.14. U(VI) İyonunun Geri Alım Denemeleri.....                                                      | 163 |

|                                                                                                               |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.14.1. Uygun geri alım reaktifinin seçimi.....                                                               | 163        |
| 4.14.2. Geri alım reaktifi derişim etkisi.....                                                                | 164        |
| 4.14.3. Geri Alım Reaktifi Hacminin Etkisi.....                                                               | 165        |
| 4.14.4. Optimum Geri Alım Koşulları .....                                                                     | 165        |
| 4.15. SiAPMS-HL3 Sorbentinden U(VI) İyonunun Adsorpsiyonunda Matriks Etkisi.....                              | 166        |
| 4.16. Gerçek Örneklerde SiAPMS-HL3 Sorbenti Üzerine U(VI) Adsorpsiyonunun Batch Yöntemi ile İncelenmesi ..... | 167        |
| 4.17. Çalışma Alanından Alınan Yeraltı Suyu ve Toprak Örneklerinde Bulunan Uranyumun Radyolojik Analizi ..... | 168        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                                                          | <b>170</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                        | <b>180</b> |
| <b>EKLER.....</b>                                                                                             | <b>186</b> |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

| Çizelgeler                                                                                                   | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Yatağan Termik Santralinin genel özellikleri .....                                              | 5     |
| Çizelge 2.2. Uçucu külde parçacık boyutuna göre zenginleşme faktörleri (EF)                                  | 8     |
| Çizelge 2.3. Bazı uranyum izotoplarına ait yarı ömür ve bozunma parçacığı enerjileri.....                    | 12    |
| Çizelge 2.4. Uranyumun doğada bulunuşu.....                                                                  | 13    |
| Çizelge 2.5. Uranyum oksitlerinin $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri.....                                    | 14    |
| Çizelge 2.6. İnsan üretimi olan nüklidler.....                                                               | 25    |
| Çizelge 2.7. Asit ve Bazların sınıflandırılması.....                                                         | 39    |
| Çizelge 2.8. Sert-yumuşak asit-bazların genel özellikleri.....                                               | 40    |
| Çizelge 2.9. Farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) pik yerleri.....  | 47    |
| Çizelge 2.10. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....                                      | 61    |
| Çizelge 3.1. Kül örnekleme koordinatları.....                                                                | 82    |
| Çizelge 3.2. Toprak (T) ve yeraltı su (S) örnekleme noktalarının koordinatları                               | 86    |
| Çizelge 3.3. Yeraltı suyu (S3, S4, S5 ve S6) ve çeşme suları (S1, S2) örnekleme noktaları koordinatları..... | 90    |
| Çizelge 3.4. Toprakta % organik madde tayini.....                                                            | 91    |
| Çizelge 3.5. $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ve $\text{OH}^-$ karışımlarının titrasyonu.....           | 92    |
| Çizelge 4.1. U-238 izotopu partikül boyutuna göre ortalama U-238 değerleri aktive.....                       | 103   |
| Çizelge 4.2. Kül örnekleme noktalarında U-238 aktivite derişimleri (63.3 keV) .....                          | 104   |
| Çizelge 4.3. Toprak örnekleme noktalarında ortalama U-238 aktivite derişimleri .....                         | 105   |
| Çizelge 4.4. Külde kolon deneyi öncesi ve sonrasında U-238 (63.3 keV) aktivite derişimleri.....              | 106   |
| Çizelge 4.5. Toprakta kolon deneyi sonrası U-238 (63.3 keV) aktivite derişimleri.....                        | 107   |
| Çizelge 4.6. Uçucu kül örneklerinde ortalama U-238 aktivite derişimleri .....                                | 108   |
| Çizelge 4.7. Farklı termik santrallerde uçucu külde U-238 aktivite derişimleri                               | 108   |

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.8. Kül dağında U-238'in derinlikle değişimi.....                                        | 110 |
| Çizelge 4.9. Yatağan termik santrali bölgesinden alınan yeraltı su örneklerinin pH değerleri..... | 117 |
| Çizelge 4.10. Yeraltı sularında ortalama U-238 (63.3 keV) aktivite derişimleri                    | 117 |
| Çizelge 4.11. Yatağan termik santrali bölgesinden alınan toprak özellikleri....                   | 119 |
| Çizelge 4.12. Yeraltı su örneklerinde ortalama ICP-OES ve volümetrik analiz sonuçları.....        | 119 |
| Çizelge 4.13. Kül örneklerinde ortalama XRF analiz sonuçları.....                                 | 120 |
| Çizelge 4.14. Ligand ve katı sorbentlerin fiziksel özellikleri.....                               | 121 |
| Çizelge 4.15. Katı sorbentlerin BET yüzey analiz sonuçları.....                                   | 121 |
| Çizelge 4.16. Katı sorbentlerin elementel analiz sonuçları.....                                   | 123 |
| Çizelge 4.17. Ham silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda pH etkisi .....                      | 131 |
| Çizelge 4.18. Aktive silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda pH etkisi.....                    | 131 |
| Çizelge 4.19. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda pH etkisi .....                         | 131 |
| Çizelge 4.20. SiCPMS-HL2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda pH etkisi.....                          | 132 |
| Çizelge 4.21. SiCPMS-L2 Sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda pH etkisi.....                           | 132 |
| Çizelge 4.22. SiAPMS-HL3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda pH etkisi.....                          | 132 |
| Çizelge 4.23. SiCPMS-L3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda pH etkisi.....                           | 132 |
| Çizelge 4.24. Ham silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda derişim etkisi..                     | 134 |
| Çizelge 4.25. Aktive silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda derişim etkisi                    | 134 |
| Çizelge 4.26. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda derişim etkisi                          | 135 |
| Çizelge 4.27. SiCPMS-HL2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda derişim etkisi                          | 135 |
| Çizelge 4.28. SiCPMS-L2 Sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda derişim etkisi...                        | 136 |
| Çizelge 4.29. SiAPMS-HL3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda derişim etkisi                          | 136 |
| Çizelge 4.30. SiCPMS-L3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda derişim etkisi....                       | 136 |
| Çizelge 4.31. Ham Silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi.....         | 138 |

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.32. Aktive silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi.....    | 138 |
| Çizelge 4.33. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi.....          | 139 |
| Çizelge 4.34. SiCPMS-HL2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi.....          | 139 |
| Çizelge 4.35. SiCPMS-L2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi.....           | 140 |
| Çizelge 4.36. SiAPMS-HL3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi.....          | 140 |
| Çizelge 4.37. SiCPMS-L3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi.....           | 141 |
| Çizelge 4.38. Ham silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....    | 142 |
| Çizelge 4.39. Aktive silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi..... | 143 |
| Çizelge 4.40. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....       | 143 |
| Çizelge 4.41. SiCPMS-HL2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....       | 144 |
| Çizelge 4.42. SiCPMS-L2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....        | 144 |
| Çizelge 4.43. SiAPMS-HL3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....       | 145 |
| Çizelge 4.44. SiCPMS-HL3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....       | 146 |
| Çizelge 4.45. Ham Silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....                | 147 |
| Çizelge 4.46. Aktive Silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....             | 147 |
| Çizelge 4.47. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....                   | 148 |
| Çizelge 4.48. SiCPMS-HL2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....                   | 148 |
| Çizelge 4.49. SiCPMS-L2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....                    | 149 |
| Çizelge 4.50. SiAPMS-HL3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....                   | 149 |
| Çizelge 4.51. SiCPMS-HL3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....                   | 150 |

|                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.52. Ham Silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi.....                                                                                                                         | 151 |
| Çizelge 4.53. Aktive Silikajel sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi.....                                                                                                                      | 151 |
| Çizelge 4.54. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi.....                                                                                                                            | 152 |
| Çizelge 4.55. SiCPMS-HL2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi.....                                                                                                                            | 152 |
| Çizelge 4.56. SiCPMS-L2 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi.....                                                                                                                             | 153 |
| Çizelge 4.57. SiAPMS-HL3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi.....                                                                                                                            | 153 |
| Çizelge 4.58. SiCPMS-HL3 sorbentine U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi.....                                                                                                                            | 154 |
| Çizelge 4.59. U(VI) iyonunun Ham silikajel, Aktive silikajel, SiCPMS-HL1, SiCPMS-HL2, SiCPMS-L2, SiAPMS-HL3 ve SiCPMS-HL3 katı sorbentleri üzerine adsorpsiyonunda çalışma aralıkları ve optimum koşulları..... | 155 |
| Çizelge 4.60. Optimum şartlarda katı sorbentlerin % Ads., K <sub>d</sub> (mL/g) ve Q <sub>e</sub> (mg/g) değerleri.....                                                                                         | 155 |
| Çizelge 4.61. U(VI) iyonunun SiAPMS-HL3 sorbentine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler .....                                                                                                           | 158 |
| Çizelge 4.62. U(VI) iyonunun SiAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermlerine ait Sabitlerin değerleri .....                                        | 162 |
| Çizelge 4.63. Gerçek örneklerde SiAPMS-HL3 sorbenti ile U(VI) iyonunun adsorpsiyon sonuçları.....                                                                                                               | 168 |
| Çizelge 5.1. Literatürde yapılan benzer çalışmalar .....                                                                                                                                                        | 178 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekiller                                                                                              | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Türkiye’de bulunan farklı yakıtlarla çalışan termik santraller ....                        | 3     |
| Şekil 2.2. Yatağan Termik Santrali .....                                                              | 5     |
| Şekil 2.3. U-238 Radyonüklitin Bozunma Serisi .....                                                   | 9     |
| Şekil 2.4. pH’ın bir fonksiyonu olarak sulu çözeltide hidrolize $UO_2^{+2}$ türlerinin dağılımı ..... | 16    |
| Şekil 2.5. Gazlı sayaçların çalışma bölgeleri .....                                                   | 28    |
| Şekil 2.6. Kuyu Tipi HPGe dedektörlü gama spektrometresi .....                                        | 31    |
| Şekil 2.7. Silikanın yapısı .....                                                                     | 45    |
| Şekil 2.8. Yüzey silanollerinin tipleri .....                                                         | 46    |
| Şekil 2.9. Silika yüzeyinde şelat oluşturu (R) gruplar .....                                          | 49    |
| Şekil 2.10. Silikajel yüzeyine sülfasalizinin kovalent bağlanması .....                               | 49    |
| Şekil 2.11. Silikajel yüzeyine 4-oksi-bis ( fenilglioksihidroksimolklorid)                            | 50    |
| Şekil 2.12. Schiff bazı elde etme tepkimesi .....                                                     | 51    |
| Şekil 2.13. Azometin bağına komşu orto konumunda SH grubu bulunduran komplekslerin yapısı .....       | 53    |
| Şekil 2.14. Salisilaldoksim’in Ni(II) kompleksi .....                                                 | 55    |
| Şekil 2.15. Oksimlerde gözlenen bağ tipleri .....                                                     | 56    |
| Şekil 3.1. Yatağan Termik Santrali (YaCCP) .....                                                      | 79    |
| Şekil 3.2. Yatağan Termik Santrali kül stok alanı .....                                               | 79    |
| Şekil 3.3. Yatağan Termik Santrali kül boşaltım alanı .....                                           | 80    |
| Şekil 3.4. Toprak(T) ve yeraltı suları (S) örnekleme alanı .....                                      | 81    |
| Şekil 3.5. Kül örnekleme noktaları ve kodlaması .....                                                 | 82    |
| Şekil 3.6. Diizonitrosoasetil–1,4-benzen sentezi .....                                                | 92    |
| Şekil 3.7. HL1 ligandının sentezi .....                                                               | 93    |
| Şekil 3.8. HL2 ligandının sentezi .....                                                               | 94    |
| Şekil 3.9. HL3 ligandının sentezi .....                                                               | 95    |
| Şekil 3.10. SİCPMS sentezi .....                                                                      | 96    |
| Şekil 3.11. SİAPMS sentezi .....                                                                      | 96    |
| Şekil 3.12. SİCPMS-HL1 katı faz sorbentinin sentezi .....                                             | 97    |

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 3.13.SİCMPS-HL2 katı faz sorbentinin sentezi .....                                          | 98  |
| Şekil 3.14.SİAPMS-HL3 katı faz sorbentinin sentezi .....                                          | 99  |
| Şekil 3.15.U(VI) iyonu tayini için Arsenazo III yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği ..... | 100 |
| Şekil 4.1.Külde U-238 hareketlilik değişimi .....                                                 | 106 |
| Şekil 4.2. Toprakta U-238 hareketlilik değişimi .....                                             | 107 |
| Şekil 4.3. BE kül örneği için U-238 derinlik profili .....                                        | 112 |
| Şekil 4.4. BF kül örneği için U-238 derinlik profili.....                                         | 112 |
| Şekil 4.5. AY Kül örneği için U-238 derinlik profili .....                                        | 112 |
| Şekil 4.6. S Kül örneği için U-238 derinlik profili .....                                         | 113 |
| Şekil 4.7. N Kül örneği için U-238 derinlik profili.....                                          | 113 |
| Şekil 4.8. 0-15 cm U-238 aktivite değişimi.....                                                   | 114 |
| Şekil 4.9. 15-30 cm U-238 aktivite değişimi.....                                                  | 114 |
| Şekil 4.10. 30-45 cm U-238 aktivite değişimi.....                                                 | 114 |
| Şekil 4.11. 45-60 cm U-238 aktivite değişimi.....                                                 | 115 |
| Şekil 4.12. 60-75 cm U-238 aktivite değişimi.....                                                 | 115 |
| Şekil 4.13. 75-90 cm U-238 aktivite değişimi.....                                                 | 115 |
| Şekil 4.14. 105-120 cm U-238 aktivite değişimi.....                                               | 116 |
| Şekil 4.15. 120-135 cm U-238 aktivite değişimi.....                                               | 116 |
| Şekil 4.16. 135-150 cm U-238 aktivite değişimi.....                                               | 116 |
| Şekil 4.17. Yeraltı sularında U-238 aktivite derişimi değerleri.....                              | 118 |
| Şekil 4.18. SiAPMS-HL3 katı sorbentine ait BET yüzey analiz sonuçları                             | 122 |
| Şekil 4.19. Ham silikajele ait SEM görüntüleri (x1000, x500).....                                 | 124 |
| Şekil 4.20. Silanizasyon işlemiyle elde edilen SİCPMS için SEM görüntüleri (x1000, x500).....     | 124 |
| Şekil 4.21. SİCPMS-HL1 katı sorbentine ait SEM görüntüleri (x500, x1000).....                     | 124 |
| Şekil 4.22. SİCPMS-HL2 katı sorbentine ait SEM görüntüleri (x500, x1000).....                     | 125 |
| Şekil 4.23. SİAPMS-HL3 katı sorbentine ait SEM görüntüleri (x500, x1000).....                     | 125 |
| Şekil 4.24. HL1 ligandının yapısı.....                                                            | 127 |
| Şekil 4.25. HL2 ligandının yapısı.....                                                            | 128 |
| Şekil 4.26. HL3 ligandının yapısı.....                                                            | 128 |
| Şekil 4.27. HL1 ligandının <sup>13</sup> C-NMR atomları.....                                      | 129 |
| Şekil 4.28. HL2 ligandının <sup>13</sup> C-NMR atomları.....                                      | 129 |

|                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.29. HL3 Ligandının $^{13}\text{C}$ -NMR atomları.....                                                         | 130 |
| Şekil 4.30. Sorbentlere U(VI) adsorpsiyonunda pH etkisi.....                                                          | 133 |
| Şekil 4.31. Sorbentlere U(VI) adsorpsiyonunda derişim etkisi.....                                                     | 137 |
| Şekil 4.32. Sorbentlere U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi.....                                            | 141 |
| Şekil 4.33. Sorbentlere U(VI) adsorpsiyonunda m/V oranı etkisi.....                                                   | 146 |
| Şekil 4.34. Sorbentlere U(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....                                                   | 150 |
| Şekil 4.35. Sorbentlere U(VI) adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi .....                                             | 154 |
| Şekil 4.36. U(VI) iyonunun SiAPMS-HL3 sorbenti ile adsorpsiyonunda<br>[ln $K_c$ ] vs $[\frac{1}{T}]$ grafiğı.....     | 157 |
| Şekil 4.37. U(VI) iyonunun SiAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonu<br>için Langmuir izotermi.....                    | 159 |
| Şekil 4.38. U(VI) iyonunun SiAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonu<br>için Freundlich izotermi.....                  | 160 |
| Şekil 4.39. U(VI) iyonunun SiAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonu<br>için Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi.....  | 161 |
| Şekil 4.40. SiAPMS-HL3 sorbentinden U(VI) iyonunun geri alımına farklı<br>reaktiflerin etkisi.....                    | 163 |
| Şekil 4.41. SiAPMS-HL3 sorbentinden U(VI) iyonunun geri alımına<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ derişimin etkisi.....      | 164 |
| Şekil 4.42. SiAPMS-HL3 sorbentinden U(VI) iyonunun geri alımına 0.2<br>M $\text{H}_2\text{SO}_4$ hacminin etkisi..... | 165 |
| Şekil 4.43. Yarışmacı katyonlar varlığında SiAPMS-HL3 sorbentinin<br>U(VI) iyonu adsorpsiyonu.....                    | 166 |

## EKLER DİZİNİ

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| EK 1. AN Kül Örneği XRD Spektrumu .....                   | 186 |
| EK 2. AT Kül Örneği XRD Spektrumu .....                   | 186 |
| EK 3. BE Kül Örneği XRD Spektrumu .....                   | 187 |
| EK 4. N Kül Örneği XRD Spektrumu .....                    | 187 |
| EK 5. S Kül Örneği XRD Spektrumu .....                    | 188 |
| EK 6. HL1 Ligandının FTIR Spektrumu .....                 | 188 |
| EK 7. HL1 Ligandının <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....  | 189 |
| EK 8. HL1 Ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....   | 189 |
| EK 9. HL2 Ligandının FTIR Spektrumu .....                 | 190 |
| EK 10. HL2 Ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu ..... | 190 |
| EK 11. HL2 Ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....  | 191 |
| EK 12. HL3 Ligandının FTIR Spektrumu .....                | 191 |
| EK 13. HL3 Ligandının <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu ..... | 192 |
| EK 14. HL3 Ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....  | 192 |
| EK 15. Ham Silikajelin FT-IR Spektrumu .....              | 193 |
| EK 16. SİCPMS'in FT-IR Spektrumu .....                    | 193 |
| EK 17. SİAPMS'in FT-IR Spektrumu .....                    | 193 |
| EK 18. SİCPMS-HL1 FT-IR Spektrumu .....                   | 194 |
| EK 19. SİCPMS-HL2 Katı Sorbentinin FT-IR Spektrumu .....  | 194 |
| EK 20. SİAPMS-HL3 Katı Sorbentinin FT-IR Spektrumu .....  | 195 |

## SEMBOLLER DİZİNİ

|         |                                                                           |
|---------|---------------------------------------------------------------------------|
| HPGe    | Yüksek saflıkta Germanyum                                                 |
| NMR     | Nükleer Manyetik Rezonans                                                 |
| IR      | Infrared                                                                  |
| UV      | Ultraviyole                                                               |
| DMSO    | Dimetilsülfoksit                                                          |
| WHO     | Dünya Sağlık Örgütü                                                       |
| EÜAŞ    | Elektrik Üretim Anonim Şirketi                                            |
| XRD     | X-Işınları Toz Difraktometresi                                            |
| XRF     | X-Işınları Fraksiyonu                                                     |
| FT-IR   | Fourier Transform Infrared                                                |
|         | Spektroskopisi                                                            |
| UV-Vis  | Ultraviyole-Görünür Bölge                                                 |
|         | Spektroskopisi                                                            |
| APMS    | 3-aminopropiltrimetoksisilan                                              |
| CPMS    | 3-kloropropiltrimetoksisilan                                              |
| mL      | Mililitre                                                                 |
| gr      | Gram                                                                      |
| °C      | Santigrat derece                                                          |
| kg      | Kilogram                                                                  |
| mg      | Miligram                                                                  |
| µg      | Mikrogram                                                                 |
| K       | Kelvin                                                                    |
| M       | Molarite                                                                  |
| ICP-OES | İndüktif Eşleşmiş Plazma-OptikEmisyon                                     |
|         | Spektroskopisi                                                            |
| Mesh    | Elekte bir inch karedeki gözenek sayısı                                   |
| BET     | Brauner, Emmett, Teller                                                   |
| SEM     | Scanning Electron Microscopy                                              |
| Bq      | Becquerel                                                                 |
| UNSCEAR | United Nations Scientific Committee on<br>the Effects of Atomic Radiation |

## 1. GİRİŞ

Güvenilir ve ucuz bir yakıt olan kömür, 1950 yılından bu yana ülkemizde de enerji açığının kapatılmasında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Tüm dünyada kömür yakılan termik santrallerin kullanımı oldukça yaygındır. Ülkemizde düşük kaliteli linyit kömürü oldukça bol bulunmakta ancak evlerde kullanımı uygun olmadığından enerji santrallerinde kullanılmaktadır. Türkiye'nin toplam elektrik üretiminin (210.183 GWh) yaklaşık %16'sı kömürden sağlanmaktadır. Bu miktarın %94'ü linyit, kalanını taş kömürü oluşturmaktadır. Termik santrallerde kömürün yanması sonucu küresel ısınmaya ve asit yağmurlarına neden olan karbon oksitler (CO ve CO<sub>2</sub>), sülfür oksitler (genel olarak SO<sub>x</sub> olarak tanımlanan SO, SO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub>) ve azot oksitler (genel olarak NO<sub>x</sub> olarak tanımlanan NO ve NO<sub>2</sub>) gibi gazlar yanında katı kütleticiler de (kül) açığa çıkmaktadır. Termik santrallerde sistemden uzaklaştırılamayan ve çevrede kalan katı atıklar (dip külü ve uçucu kül) içerdikleri radyoknüklitler, ağır metaller ve toksik eser elementlerden dolayı tesis çevresinde radyolojik ve ekolojik sorunlara neden olabilmektedir. İlave olarak uçucu külün yarattığı çevresel sorunlar, atıklar için geniş alan gerekliliği, termik santral yakınlarındaki hava-toprak-su kirliliği termik santralin olumsuz etkilerindendir. Bu anlamda, söz konusu tesislerin katı atıkları olan küllerin radyolojik karakteristikleri ve çevreye etkilerinin incelenmesi çevre kalitesi ve insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. Doğal ya da endüstriyel kökenli olarak çevreye bırakılan atık elementlerin çoğu canlılar için toksik etkiye neden olur. Radyoaktif elementler söz konusu olduğunda ise toksik etkinin yanısıra iyonlaştırıcı radyasyon da önemli olabilir. Yanmış kömürün radyolojik etkisi kömürdeki radyoaktif elementlerin derişimine ve yanmadan sonra kalan uçucu küldeki radyoaktif elementlerin derişimine bağlıdır. Uranyum cevherleri dışında, ekonomik değeri olan en önemli uranyum kaynaklarından biri de linyitlerdir. Bazı düşük kaliteli linyit kömürleri önemli derişimlerde uranyum içermektedir. Yakıt olarak ticari değere sahip olmayan bu düşük kaliteli linyitler genellikle toz haline getirilerek termik santrallerde değerlendirilmekte ve organik yapıya bağlı olan uranyum yanma sırasında inorganik

yapıya yani küle geçmektedir. Bu nedenle uranyum içeren linyit kullanılan termik santrallerin gerek uçucu küllerin, gerekse taban küllerinde önemli oranlarda uranyum bulunmaktadır.

Kömürün yanmasıyla yanma ürünlerinin yanısıra uranyum ve toryumda ve orjinal kömür matriksinden çevreye salınır. Bu nedenle su, toprak, hava gibi çevresel ortamları, toksik ve/veya radyoaktif elementlerin doğrudan ya da potansiyel zararlarından arındırmaya yönelik yeni yöntemler geliştirmek günümüzde oldukça önem taşımaktadır.

Batı Anadolu’da yer alan linyit yakıtlı termik santrallerin (Yeniköy, Kemerköy, Yatağan, Soma, Çan, Seyitömer, Tunçbilek ve Orhaneli) birçoğu turizm merkezleri, ormanlık alanlar ve yerleşim yerlerine oldukça yakın kurulmuştur. Muğla-Yatağan Termik Santralinde kömürün yakılmasını takiben külde daha da derişik hale geçen uranyum da, özellikle radyoaktif bozunma zincirinin ana elementi olması bakımından çevre ve insan sağlığı açısından potansiyel risk taşımaktadır. Ancak, literatürde Yatağan Termik Santrali kül dağında bulunan uranyumun, kül ve topraktaki hareketliliği, yeraltı sularına geçişı, deriştirilerek bulunduğu ortamdan uzaklaştırılması ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Yapılan çalışmada, Yatağan Termik Santrali kül dağındaki dip külü, toprak ve yeraltı sularında bulunan uranyum incelenmiştir. Uranyumun kül ve topraktaki hareketliliği ve yeraltı sularına geçişinin incelenmesi, yeraltı sularında bulunan uranyum miktarının ölçülmesi ve deriştirilmesi amacıyla yöntem geliştirilmiştir. Uranyumun yeraltı sularından uzaklaştırılması amacıyla silika jelin inorganik ligandlarla modifiye edilmesiyle yeni adsorbanlar sentezlenmiştir. Ölçümler sonucu elde edilen verilerden çevre ve insan sağlığı açısından radyolojik risk değerlendirilmesi de yapılmıştır. Termik santral küllerinin uranyum içeriği, kül depolama bölgesinde U-238 hareketliliği ve yeraltı sularına geçişini araştıran bu çalışma, bunların yanı sıra uranyumun geliştirilen yöntemlerle deriştirilerek yeraltı sularından uzaklaştırılması yönüyle de bölge halkı ve bilimsel açıdan önem taşıyan bir çalışmadır.

## 2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Kömür Yakıtlı Termik Santraller

Gelişen Türkiye'nin enerji ihtiyacının sağlanmasında ulusal kaynaklı olan linyit yakıtlı termik santraller, her zaman önemini korumuştur. Dünya elektrik üretiminin büyük bir kısmı (%64.2) fosil yakıtlı termik santrallerden sağlanmaktadır (Gür, 2006). Türkiye'nin toplam elektrik üretiminin %80.2'sini termik, %19.6'sını hidrolik ve < %1'ini diğer santraller karşılamaktadır. Termik santrallerin 2011 yılı sonunda toplam kurulu gücü kapasitesi, 53 235 MW ve net elektrik üretimi 228 431 GWh'dır. Bu elektrik üretiminin yaklaşık %28'i fosil yakıtlı termik santralden sağlanmaktadır. Toplam kurulu gücü 31 189 MW olan termik kapasitesi içinde kömürün payı %40, doğal gazın %56, mazot ve fuel-oil'in %4'dir (Anonim, 2011). EÜAŞ'ın mülkiyetinde 2010 yıl sonu itibarıyla 19 adet termik santral bulunmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Türkiye’de bulunan farklı yakıtlarla çalışan termik santraller

Bu termik santrallerden Çatalağzı ve Sugözü taş kömürü yakıtlı iken, Çan, Orhaneli, Seyitömer, Tunçbilek, Çayırhan, Kangal, Soma A-B, Afşin-Elbistan A-B, Yatağan,

Yeniköy, Kemerköy termik santralleri linyit yakıtlıdır. Mevcut enerji kaynakları arasında linyit, Türkiye’deki rezerv bolluğu yanında düşük maliyetle elektrik enerjisi elde edilen en önemli yakıttır. Dünyadaki toplam linyit rezervlerinin % 0.85’ine sahip olan Türkiye’nin linyit rezervi 11.5 milyar tona ulaşmıştır, tüm yörelerine dağılmış olan linyit rezervlerinin en önemlileri Kangal, Orhaneli, Tufanbeyli, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Çan, Muğla, Beypazarı, Afşin-Elbistan ve Karapınar linyit havzalarıdır. Türkiye’de en zengin linyit yatakları Afşin-Elbistan havzasında olup buradaki rezerv, Türkiye rezervinin %40’ını oluşturmaktadır. Bu rezerv mevcut ve aday Afşin-Elbistan Termik Santrallerinin kömür ihtiyaçları için yeterli bulunmaktadır. Bu doğrultuda, sanayileşmek ve gelişmek isteyen Türkiye’nin enerji ihtiyacının ve enerji sürekliliğinin sağlanmasında ulusal kaynaklı olan linyit yakıtlı termik santraller, enerji politikaları arasında her zaman önemini korumuştur (Anonim, 2011).

#### **2.1.1. Yatağan Termik Santrali**

Yatağan termik santrali, sanayide başka amaçla kullanılamayan Muğla-Yatağan linyit havzasındaki düşük kalorili kömürün değerlendirilmesi ve ulusal enerji sistemimizin ihtiyacının karşılanması amacıyla 1975 yılında yatırım programına alınmıştır. Santral bu amaçla Yatağan ilçesine 3 km uzaklıktaki 1.163.000 m<sup>2</sup>’lik bir alan üzerine kurulmuştur (Şekil 2.2). Yatağan Termik Santralında kullanılacak kömürün açık ocaklardan çıkarılışı, TKİ Genel Müdürlüğü’ne bağlı Güney Ege Linyit İşletmeleri (GELİ) tarafından yapılmaktadır. Muğla yöresi yurdumuzun en önemli kömür havzalarından biridir ve TKİ ve MTA tarafından 800 milyon ton kullanılabilir kömür varlığı olduğu ifade edilmektedir. Alt ısı değeri 1750-2100 kcal/kg aralığında değişen yöredeki mevcut linyit yatakları; Turgut (115 Mton, Eskihisar (128.566 Mton ), Bayır (109.062 Mton), Tınaz (43 Mton) ve Bağyaka (19.556 Mton ) Yatağan termik santralini beslemektedir.

Yatağan Termik Santralinin bir günlük kömür ihtiyacı ortalama 18.000 ton olup, yanma sonucunda yaklaşık 5.000 ton uçucu kül ve dip külü atık olarak çıkmaktadır. Mevcut elektro-statik filtreler %99.2 verimle çalışmaktadır ve açığa çıkan küller 2 km uzaklıktaki kül stok sahasında depolanmaktadır. Çevre kirliliği konusunda en

fazla tartişılan santrallerden biri olan Yatağan termik santralinin genel özellikleri izelge 2.1’ de verilmiştir (Anonim,2011).



şekil 2.2. Yatağan Termik Santrali

Çizelge 2.1. Yatağan Termik Santralinin genel zellikleri

| Temel Karakteristikler           | Linyit termik santrali |          |          |
|----------------------------------|------------------------|----------|----------|
|                                  | 1. nite               | 2. nite | 3. nite |
| alışma kapasitesi (MW)          |                        |          |          |
| İlk alışma tarihi               | 1984                   | 1984     | 1986     |
| Toplam kömür tüketimi (ton/saat) | 230                    | 230      | 230      |
| Kömürün kalori değeri (kal/kg)   | 1943                   | 1955     | 1906     |
| Kül oranı (%)                    | 22,6                   | 23,2     | 23,2     |
| Toplam kömür tüketimi (ton/saat) | 230                    | 230      | 230      |
| Nem içeriği (%)                  | 38,8                   | 38,3     | 39,1     |
| Uçucu külde yanabilen madde (%)  | 0,14                   | 0,11     | 0,17     |
| Dip külünde yanabilen madde (%)  | 2,48                   | 2,64     | 4,78     |
| Elektrofiltre verimi (%)         | 99,4                   | 99,4     | 99,4     |

### 2.1.2. Kömürde radyoaktivite

Kömür, oluşumunda doğal olarak bulunan ve eser miktarda uranyum-radyum (U-238, Ra-226), toryum (Th-232) ve bunların bozunma ürünleri ile birlikte potasyumun radyoaktif izotopu olan K-40 içerir. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü tarafından yapılan ilk çalışmalarda Türkiye de bulunan kömürlerin ortalama 12.5 mg/kg U-238 ve 6.6 mg/kg Th-232 içerdiği, bu değerlerin dünya çapındaki diğer kömür örneklerinden oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir (Turhan, 2010). UNSCEAR raporunda, kömürdeki ortalama doğal radyonüklit aktivite derişimleri U-238, Th-232 ve bozunma ürünleri için 20 Bq/kg, K-40 için 50 Bq/kg olarak verilmektedir (Anonim, 1982; 1988).

Genelde kömürdeki doğal radyonüklit aktivite içeriği, yer kabuğundaki ortalama derişimlerden daha küçüktür. Bununla birlikte, linyit gibi düşük kaliteli kömürlerin (özellikle genç linyitlerin), uranyum içeriğinin yüksek olduğu gözlenmiştir (Anonim,1982; Papastefanou and Charalambous, 1979; Öztürk ve Özdoğan, 2000; Ayçık ve Ercan, 1997).

Yılda 1GW elektrik enerjisi üretmek için yaklaşık  $3 \times 10^9$  kg kömür yakılması gerekmektedir. Termik santrallerde, toz haline getirilen kömür, oksitleme ortamında %10 stokiometrik oksijen fazlasıyla 1500–180 °C'de yakılmaktadır. Yanma işleminde kömürde bulunan birçok mineral eriyerek kül içinde camlaşır ve bu ağır külün bir kısmı tam yanmayan organik madde ile birlikte dip külü veya cüruf olarak fırının dibine düşer. Camlaşmayan inorganik maddeler, mineral bileşenleri sıcak gazlarla bileşimi ile birlikte bacadan çıkarak atmosfere yayılır. Bacadan çıkan bu maddeler uçucu kül olarak tanımlanır ve bacadan çıkan uçucu külün miktarı elektrostatik filtrelerin uçucu kül tutma verimine bağlı olarak değişmektedir. Kömürde gazlar ve uçucu mineraller hariç yanmayan mineral maddenin içerdiği radyonüklit miktarı dip külü (%20) ve uçucu kül (%80) arasında paylaşılmaktadır. Kömürün yanmasında, organik bileşenlerin eliminasyonu esas olduğundan kömürden küle aktivite derişimleri bir kat veya daha fazla zenginleşmektedir (Gür, 2006).

Sonuç olarak, bir termik santralde açığa çıkan dip külü ve uçucu külde, doğal radyonüklit aktivite derişimleri yerkabuğunda bulunan derişimlerinden çok daha yüksek olmaktadır. Uçucu külde rapor edilen (Anonim, 1982) ortalama doğal radyonüklit aktivite derişimleri K-40 için 265 Bq/kg; U-238 için 200 Bq/kg; Ra-226 için 240 Bq/kg; Pb-210 için 930 Bq/kg; Pb-210 1700 Bq/kg; Th-232 için 70 Bq/kg; Th-228 110 Bq/kg ve Ra-228 için 130 Bq/kg'dır. Bu doğrultuda, kömüre dayalı termik santraller, teknolojik olarak zenginleşmiş doğal radyoaktivitenin en önemli kaynağıdır. (Anonim, 1982).

### 2.1.3. Radyonüklit zenginleşme faktörü

Radyonüklitlerin kömürden-küle zenginleşme oranları, zenginleşme faktörü (EF) ile karakterize edilmekte ve aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$EF = \frac{(X)_{\text{örnek}} / (^{40}\text{K})_{\text{örnek}}}{(X)_{\text{kömür}} / (^{40}\text{K})_{\text{kömür}}} \quad (2.1)$$

Kömürden küle radyonüklit zenginleşme oranlarına bakıldığında, en çok zenginleşmenin Po-210 ve Pb-210 derişimlerinde ve bunları takiben U-238, Ra-226, Ra-228 ve Th-232 olduğu görülmektedir. Po-210 ve Pb-210 zenginleşme oranlarının yüksek olmasının olası nedeni bu radyonüklitlerin yanma sırasında buharlaşması ve büyük yüzey hacim oranına sahip ince uçucu kül partikülleri üzerinde yoğunlaşmasıdır. K-40 ve Th-232 izotopları alüminyum silikat mineralleri ile birlikte eriyip ve dip külü olarak çökerken, uranyum izotopları kömürde bulundukları kimyasal veya minerolojik formlarına göre davranmaktadır. Uranyum kül ile birlikte veya coffinite olarak mineralize olmuşsa dip külünde kalır, ancak kömür içinde uranit olarak dağılmışsa  $\text{UO}_3$  formunda uçucu olabilir ve uçucu kül partikülleri üzerine yoğunlaşarak birlikte hareket eder. U-238'in bozunma ürünü olan radyum da benzer şekilde davranacaktır. Ancak Th-232'in bozunma ürünü olan Ra-228, uçucu kül partiküllerinin matrisi içinde kalmaktadır (Anonim, 1982). Uçucu külde Ra-226 zenginleşmesinin Ra-228 den daha yüksek olması her iki izotopun, ana elementlerinin kömür matrisi içinde farklı formda bulunmalarından kaynaklanmaktadır.

Genel bir kural olarak zenginleşme faktörü kömürün yanma sıcaklığı ile artmakta ve partikül boyutu (1  $\mu\text{m}$ ' den daha büyük olduğunda) ile azalmaktadır. Uçucu külde parçacık boyutuna göre rapor edilen zenginleşme faktörlerinin U-238 için 1-3, Ra-226 için 1-2, Pb-210 için 1-5, Th-232 için 1.0-1.2 arasında değiştiği görülmektedir (Çizelge 2.2) (Anonim, 1982).

Özetle, kömürden-küle doğal radyonüklit zenginleşme faktörü, kömürün mineorolojik yapısına, yakma tipine, yanma sıcaklığına ve partikül boyutuna bağlı olarak değişmektedir.

**Çizelge 2.2. Uçucu külde parçacık boyutuna göre zenginleşme faktörleri (EF)**

| Partikül Boyutu<br>( $\mu\text{m}$ ) | EF (Zenginleşme Faktörü) |                   |                   |                   |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                      | <sup>238</sup> U         | <sup>226</sup> Ra | <sup>238</sup> Th | <sup>210</sup> Pb |
| 0-2.5                                | 2.8                      | 1.9               | 1.2               | 4.9               |
| 2.5-5                                | 2.2                      | 1.6               | 1.1               | 4.1               |
| 5-10                                 | 1.6                      | 1.4               | 1.1               | 2.9               |
| >10                                  | 1.3                      | 1.0               | 1.0               | 1.5               |

Radyolojik açıdan, uçucu kül partikülleri üzerine yoğunlaşarak birlikte hareket eden U-238, Ra-226, Pb-210 ve Po-210'un yanı sıra dip külünde kalan K-40, Th-232 ve bozunma ürünleri oldukça önemlidir. Kömürün yanması sırasında, farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olan U-238, Ra-226, Pb-210 ve Po-210 farklı davranış sergilemekte ve kömürden-küle farklı oranlarda zenginleşerek, kömürün aksine külde radyoaktif dengesizliğe yol açmaktadır. Uranyum serisinin yanı sıra, toryum serisinde de ürünler lehine gelişen bu radyoaktif dengesizlik, dip külü ve uçucu külün farklı radyolojik karakteristikler göstermesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, elektrik enerjisi sağlamak için fosil bir yakıt olan kömürün kullanılması insanların ve yasadıkları çevrenin teknolojik olarak zenginleşmiş doğal radyoaktiviteye maruz kalmasına neden olmaktadır (Gür, 2006).

#### 2.1.4. Radyoaktif denge

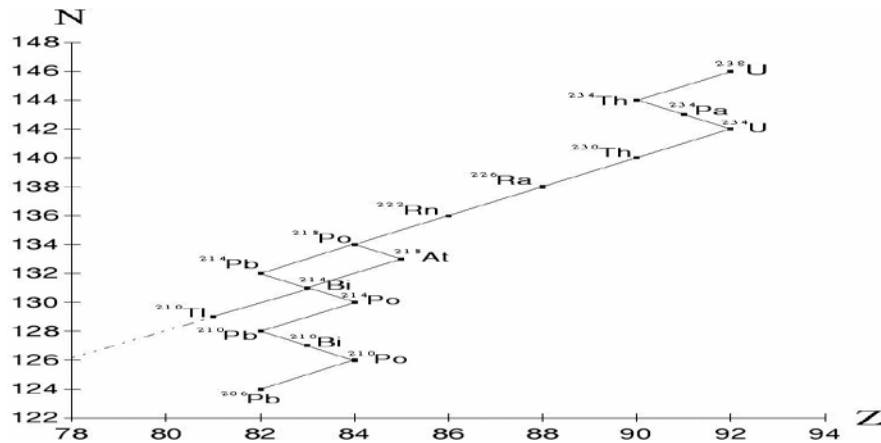
Bir bozunma zincirinde ana çekirdek ömrünün, ürüne göre ( $\tau_1 \gg \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_n$ ) çok uzun olması durumunda, belli bir süre sonunda ürünün radyoaktif parçalanma ile kayıp hızı, oluşum hızına eşit olur. Aşağıdaki eşitlikle verilen bu durum, radyoaktif bozunma serileri için sürekli denge koşuldur.

$$\lambda_1.N_1 = \lambda_2.N_2 = \lambda_3.N_3 = \lambda_n.N_n \quad (2.2)$$

Ana atomun veya ürünlerin bir veya birden fazlasının radyoaktif parçalanma dışında herhangi bir yolla kaybedilmesi durumunda yukarıdaki eşitlik geçersiz olur ve radyoaktif dengesizlik oluşur. Bir radyoaktif seride, denge bozulmuş ise dengenin yeniden sağlanması için gereken süre, o serinin en uzun yarı ömürlü ürününün yarı ömrüne bağlıdır.

Uranyumun, bozunma zincirindeki üyeleri ile arasındaki denge, serideki iki uzun yarı ömürlü radyonüklit U-234 ( $t_{1/2}=250\ 000$  yıl) ve Th-230 ( $t_{1/2}=80\ 000$  yıl) nedeniyle  $10^6$  yıldan daha fazla zaman alırken, Th-232 ile bozunma ürünleri arasındaki radyometrik denge yaklaşık 40-50 yılda kurulur. Bunun nedeni toryum serisindeki ürünlerin U-238 serisindeki ürünlere göre çok daha kısa yarı ömürlü olmalarıdır. Toryum serisinde en uzun yarı ömürlü ürün ( $t_{1/2}=6.7$  yıl ile) Ra-226'dir. Bu nedenle çoğu jeolojik örnekte toryum serisinin dengede olduğu varsayılır. Herhangi bir metamorfik olay ile seri dağılmış olsa bile bu geçici dengesizlikle sonuçlanır ve seri jeolojik olarak hemen denge durumuna döner (Yüksek, 2006).

Th-232'nin aksine U-238 serisinde radyometrik dengesizliğin çok yaygın olduğu bilinmektedir. Uranyum bozunun ürünlerinin jeolojik olarak bile uzun sayılan yarı ömürleri ile aynı ortamdaki farklı fiziksel ve kimyasal davranışları bu dengesizliğin en önemli nedenleridir. Bu yüzden radyoaktif bozunma dışında ürünlerden biri veya birkaçının kaybedilmesi ile sonuçlanan dağınıklıkta denge kolay tamir edilemez ve radyometrik dengesizlik oluşur.



Şekil 2.3. U-238 Radyonüklitin Bozunma Serisi

Uranyum bozunma zincirinde, uranyum grubunun ilk üç üyesi arasında (U-238, Th-234, Pa-234m) radyoaktif denge bir yıldan az sürede kurulur. U-234 ile U-238 aynı kimyasal özelliklere sahip olduğundan, genelde doğada uranyum grubunun ilk dört üyesi arasında radyoaktif dengenin sürekli olarak bulunduğu varsayılır.

Uranyum bozunma zincirinde ilk kırılma Th-230'dan kaynaklanır. U-Th kimyasındaki farklılık ve Th-230'un yarı ömrü ( $t_{1/2}=80\ 000$  yıl) bu dengesizliğin en büyük nedenidir. Bozunma zincirindeki ikinci önemli kırılmayı ise 1600 yıl yarı ömürlü ve toprak alkalilere benzer kimyası ile Ra-226 ve bozunma ürünü Rn-222 oluşturur. Rn-222, 3.82 gün yarı ömürlü asal bir gazdır ve gözenekli ortamda 1.6 m olan difüzyon uzunluğu ile sistemden kaçma olasılığı çok fazladır (Yüksek, 2006).

Son grubun ilk üyesi olan Pb-210'a 22 yıl yarı ömrü ve önünde yer alan Rn-222 hareketliliği jeokimyasal bağımsızlık kazandırmaktadır.

#### **2.1.5. Kömür yakıt çevrimi boyunca oluşan radyolojik risk**

Kömür yakıtlı termik santrallerinde kömürün yanması sonucu radyoaktivite doğrudan doğruya baca gazı ve uçucu kül ile atmosfere yayılmakta ve radyoaktivitenin geri kalan önemli bir kısmı, dip külü veya cürufta tutulmaktadır. Kömür yakıtlı termik santrallerde oluşan uçucu külün yaklaşık % 0.5-2'si (elektrostatik filtrelerin tutucu verimine bağlı olarak) atmosfere kaçmakta ve tesis çevresinde radyolojik risk oluşturmaktadır.

Bir güç santralinde, birim elektrik üretimi başına atmosfere bırakılan radyonüklit aktivite derişimleri;

- Kömürdeki doğal radyonüklit aktivite derişimine
- Kömürün kül oranına
- Yanma sıcaklığına
- Uçucu kül ve dip külü paylaşım oranına
- Filtre sisteminin verimine

bağlı olarak değişmektedir (Gür, 2006). Bu nedenle farklı santrallerde birim enerji başına açığa çıkan doğal radyonüklit aktiviteleri arasında fark beklenmelidir. Ayrıca, kül-atık havuzlarında uzun yarı ömürlü U-238 ve bozunma ürünleri nedeniyle Rn-

222 oluşumu devam edeceğinden tesis çevresinde yaşayan insanlar için radyolojik riski arttırmaktadır.

Kömür santrali çevresinde yaşayan insanlar için zenginleşmiş doğal radyasyona maruz kalmanın iki yolu vardır. Bunlardan ilki bacadan çıkan dumanın solunması ile içsel maruziyet diğeri ise yeryüzüne zenginleşmiş doğal radyonüklit depozisyonu takiben dışsal gama radyasyonuna maruz kalmalarıdır. Eski kömür santrallerinde Gwyıl başına tahmin edilen kollektif etkin doz eşdeğeri 6 insan Sv/Gwyıl, yenilerde ise 0.3 insan Sv/Gwyıl' dır (Anonim, 1982).

Genel anlamda kömür yakıt çevrimi boyunca alınan radyasyon dozu, kömür madenciliğini, kömürün (elektrik üretimi, evlerin ısıtılması ve pişirme amaçlı kullanımı) ve uçucu külün (bina yapım malzemesi, yol dolgusu, asfalt yapımı, gübre, vb.) kullanımını içermektedir. UNSCEAR, 1988 raporunda, termik santrallerde enerji üretimi sonucu açığa çıkan toplam külün %5'inin bina yapım malzemesi olarak kullanıldığı (çimento, tuğla, vb.) ve bunun bina içi ortamda, içsel ve dışsal radyasyona maruz kalmayı hızlı şekilde arttırdığı öne sürülmektedir (Anonim, 1988).

## 2.2. Uranyum

Uranyum; atom numarası 92, atom ağırlığı 238.03 olan radyoaktif bir elementtir. 1789 yılında M.H. Klaproth tarafından keşfedilmiştir. Klaproth "pitchblend" cevherinden sarı renkli uranat tozu çöktürmüş ve karbon kullanarak bu tozu siyah renkli uranyum dioksit indirgemıştır. Ancak elde ettiği bu tozun uranyumun element hali olduğunu zannetmiş ve o yıllarda keşfedilen Uranüs gezegeninin adından yola çıkarak uranyum adını vermiştir. 1841 yılında E.M. Peligot'un susuz uranyum tetraklorürü platin kroze içinde sodyum ile birlikte termal indirgeyerek metalik uranyumu elde etmesine kadar bu yanlış devam etmiştir. 1856 yılında aynı işlem havasız ortamda yapılarak saf ve daha yoğun uranyum metali elde edilmiştir. 1890 yılında H. Moissan sodyum uranil klorürün elektrolizi ile %99 saflıkta uranyum elde edilmesini sağlayan yeni bir proses geliştirmiştir.

1896 yılında A.H. Becquerel uranyumun radyoaktif olduğunu keşfetmiştir. Becquerel potasyum uranil sülfat tuzlarının fluoresans özellikleri üzerinde çalışırken karanlık ortamda fotoğraf filmleri üzerinde ışık etkisi gösterdiğini fark etmiştir. Bu

gözlemden yola çıkarak yaptığı araştırmalar sonucunda uranyumun tüm bileşiklerinin ve metalik halinin o güne kadar bilinmeyen bir ışıma yaptığını bulmuştur. O. Hahn ve F. Strassman'ın 1938 yılında U-235'un fisyon yaptığını keşfetmesiyle başlayan bilimsel araştırmalar E. Fermi' nin 1942 yılında insan eliyle yapılan ilk zincirleme nükleer reaksiyonu gerçekleştirmesine yol açmıştır.

İkinci dünya savaşı yıllarında Amerika'nın nükleer silah geliştirme kararı uranyum araştırmalarını hızlandırmış 1943 yılında Oak Ridge Tennessee'de elektromanyetik esasa dayanan uranyum zenginleştirme tesisi çalışmaya başlamıştır. Bir yıl sonrasında gaz difüzyonu prensibine dayanan bir başka zenginleştirme tesisi hizmete girmiştir. Savaş sonrasında nükleer enerjinin barışçıl amaçlarla kullanımı tüm ülkelerce benimsenmiş ve dünyada zengin uranyum rezervleri keşfedilmiştir.

Uranyum periyodik çizelgede aktinit serisinin (5f) dördüncü elementidir. Dört oksidasyon basamağından (III, IV, V, VI) sadece (IV) ve (VI) önemli derecede karardır ve ekonomik olarak değeri taşır. Yaygın olarak volkanik kayalarda IV formunda uraninit olarak karardır halde bulunur. (VI) haline yükseltgenmesi durumunda suda çözünür hale geçip yeraltı sularına karışabilir. Uranyumun (VI) halinin sudaki yüksek çözünürlüğü deniz suyu, içme suyu ve hidrotermal kaynaklarda yaygın bir şekilde dağılmasına sebep olur.

Uranyumun, kütleleri 218- 222, 225-240 ve 242 arasında olan yarı ömürleri 1  $\mu$ s (U-222) ile  $4.468 \times 10^9$  (U-238) yıla kadar değışen 19 izotopu vardır. Doğal uranyumun % 99.2762' sini  $^{238}\text{U}$ , % 0.7182' sini U-235 ve % 0.0056'sını U-234 oluşturur. Doğal uranyum  $\alpha$  – yayınlayıcı izotopların bir karışımıdır (Çizelge 2.3).

**Çizelge 2.3. Bazı uranyum izotoplarına ait yarı ömür ve bozunma parçacığı enerjileri**

| İzotoplar | Yarı Ömür           | Radyoaktivite     |
|-----------|---------------------|-------------------|
| U-238     | $4.468 \times 10^9$ | 4.15 MeV $\alpha$ |
| U-235     | $7.08 \times 10^8$  | 4.29 MeV $\alpha$ |
| U-234     | $2.45 \times 10^5$  | 4.78 MeV $\alpha$ |

### 2.2.1. Uranyumun kullanım alanları

Yüzyıllar boyunca camlara renk verici madde olarak kullanılan uranyum, günümüzde yaygın olarak nükleer santrallerde enerji üretiminde kullanılmaktadır.

Uranyum temel nükleer yakıt hammaddesidir. Doğadaki uranyumun binde yedisi (% 0.71) bölünebilen (fisol) U-235 izotopu içerir. Doğal uranyumdan üretilen yakıt ağır sulu (D<sub>2</sub>O, döteryum hidrojenin bir izotopudur) reaktörlerde kullanılmakta iken, hafif sulu ve gaz soğutmalı reaktörler için uranyumun, U-235 izotopu yönünden zenginleştirilmesi gerekmektedir. Ek olarak, uranyumun zırh kaplamalarında ve büyük hava taşıtlarının kanatlarında ağırlık olarak da kullanılır (Zararsız, 2005).

### 2.2.2. Uranyumun doğada bulunuşu

Uranyum doğada yaygın olarak dağılmıştır. Önemli yoğunluklarda kayaçlarda, okyanusta ve meteoritlerde rastlanır. Yerkabuğundaki ortalama derişimi 2-4 ppm aralığındadır. Diğer elementlerle karşılaştırıldığında doğada kobalt, kurşun ve molibdenle benzer miktarda, kadmiyum, gümüş ve civa gibi bazı elementlerden fazla miktarda bulunur. Uranyum silikatlarla kolay bileşik yapan elementlerdendir ve yeryüzünde genel olarak silikat kayaçları içerisinde bulunur. Granit, pegmatit gibi asidik kayaçlarda ortalamanın üzerinde, bazalt gibi bazik kayaçlarda ortalamanın altında uranyum bulunur. Fosfat, kumtaşı ve şist kayaçları gibi sediment kayaçlarında da ortalamanın altında uranyum bulunmasına rağmen dünyadaki rezervlerin % 90'ı bu tür kaynaklardan oluşturmaktadır.

**Çizelge 2.4. Uranyumun doğada bulunuşu**

| Yer                                      | Uranyum Derişimi (ppm)   |
|------------------------------------------|--------------------------|
| <b><u>Volkanik Kayaalar</u></b>          |                          |
| Basalt                                   | 0.6                      |
| Granit (normal)                          | 4.8                      |
| Kumtaşı, kabuklar, kireçtaşı             | 1.2-1.3                  |
| Yer kabuğu                               | 2.1                      |
| Deniz suyu                               | 0.002-0.003              |
| Meteoritler                              | 0.05                     |
| <b><u>Uranyum içeren materyaller</u></b> |                          |
| Yüksek tenörlü damarlar                  | (3-8.5) x10 <sup>5</sup> |
| Kumtaşı cevherleri                       | (0.5-4) x10 <sup>3</sup> |
| Altın cevherleri (Güney Afrika)          | 150-600                  |
| Uranyum içeren fosfatlar                 | 50-300                   |
| Uranyum içeren granitler                 | 15-300                   |

### 2.2.3. Uranyumun kimyasal özellikleri

Doğal olarak bulunan en ağır element olan uranyum, aktinit grubunun bir üyesidir. Uranyum aktif bir element olup asal gazlar dışında pratik olarak bütün elementlerle reaksiyona girer.

Taze kesilmiş uranyum, dış görünüşü ile çeliğe benzeyen parlak gümüşümsü beyaz bir metaldir. Hava ile olan oksidasyonu nedeniyle hızla okside olur bir oksidasyon filmiyle kaplanır ve donuklaşır. Bu film oda sıcaklığında kütle halindeki uranyumun daha ileri oksidasyonunu önler. Birkaç saat içinde, metal çeşitli renklere ve en sonunda siyaha dönüşür. 298 K'de metalden oksitlerin oluşumunun entalpi ve serbest enerjileri Çizelge 2.5' de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Uranyum oksitlerinin  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri

| Oksitler                      | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta G$ (kJ/mol) |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| UO <sub>2</sub>               | -1084               | -1029               |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | -3565               | -3360               |
| UO <sub>3</sub>               | -1218               | -1138               |

Toz halindeki uranyum piroforiktir. Bu nedenle oda sıcaklığında hava ve suda kendiliğinden alev alarak yanar. Kütle halindeki uranyum ise 700 °C'de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> oluşturarak devamlı yanar. Kütle halindeki uranyum, su ile oda sıcaklığında yavaş ve daha yüksek sıcaklıklarda hızlı reaksiyon verir UO<sub>2</sub> ve UH<sub>3</sub> oluşur ve ısı açığa çıkar. Uranyum seyreltik asitler ile de çok kuvvetli reaksiyona girerek ve tuz bileşikleri oluşturabilir. Kuvvetli bazik çözeltiler de uranyumun metal formları ile uranatları oluşturmak üzere uranyum ile reaksiyon verirler.

### 2.2.4. Uranyumun çözelti kimyası

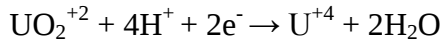
Sulu çözeltide uranyum üç değerlikli U<sup>+3</sup>, dört değerlikli iyonu U<sup>+4</sup>, beş değerlikli U<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> ya da altı değerlikli uranil iyonu U<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+2</sup> olarak bulunur. U<sup>+3</sup> kararlı değildir, suyu indirgeyerek hidrojen oluşturur. Uranyumun en kararlı yükseltgenme basamağı

$\text{UO}_2^{+2}$  formundan dolayı U(VI) dir. Hem katı hem de sıvı bileşiklerde bu yapının kararlılığı korunur. Yapılan spektrofotometrik analizlerde  $\text{UO}_2^{+2}$ 'nin lineer yapıda olduğu bulunmuştur.  $\text{U}^{+3}$  tuzlarının çözeltileri pembe renkli,  $\text{U}^{+4}$  tuzlarının çözeltileri yeşil renkli ve  $\text{UO}_2^{+2}$  tuzlarının çözeltileri ise sarı renklidir  $\text{U}_5\text{O}_2^{+}$  da kararlı değildir ve  $\text{U}^{+4}$  ve  $\text{U}_4\text{O}_2^{+2}$ , ye ayrışır (Vdovenko, 1960).



Bu yüzden sadece dört değerlikli uranous ve altı değerlikli urani iyonlarının pratik açıdan önemi vardır.

Dört değerlikli uranyum tuzlarının çözeltileri uranil bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanır. İndirgemedede metalik Zn, Mg, Cd, Bi, Ag ve  $\text{SnCl}_2$  kullanılır veya elektroliz hücresinin katodunda meydana gelir.

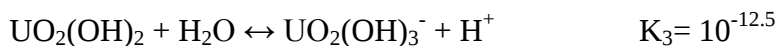
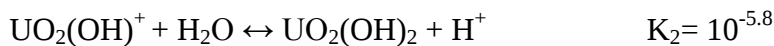
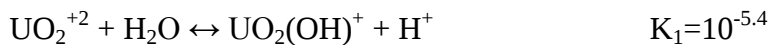


Uranil tuzlarının çözeltileri, uygun bir asitte  $\text{UO}_3$ 'in çözünmesiyle hazırlanabilir. Uranil nitrat, sülfat, asetat, florür, klorür, bromür ve iyodür çok çözünürdür. Uranil nitrat, uranyum metalinin ya da oksitlerinin nitrik asitle çözünmesiyle hazırlanabilir. Sarı uranil nitrat hekzahidrat  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  olarak çözeltiden kristallenir.

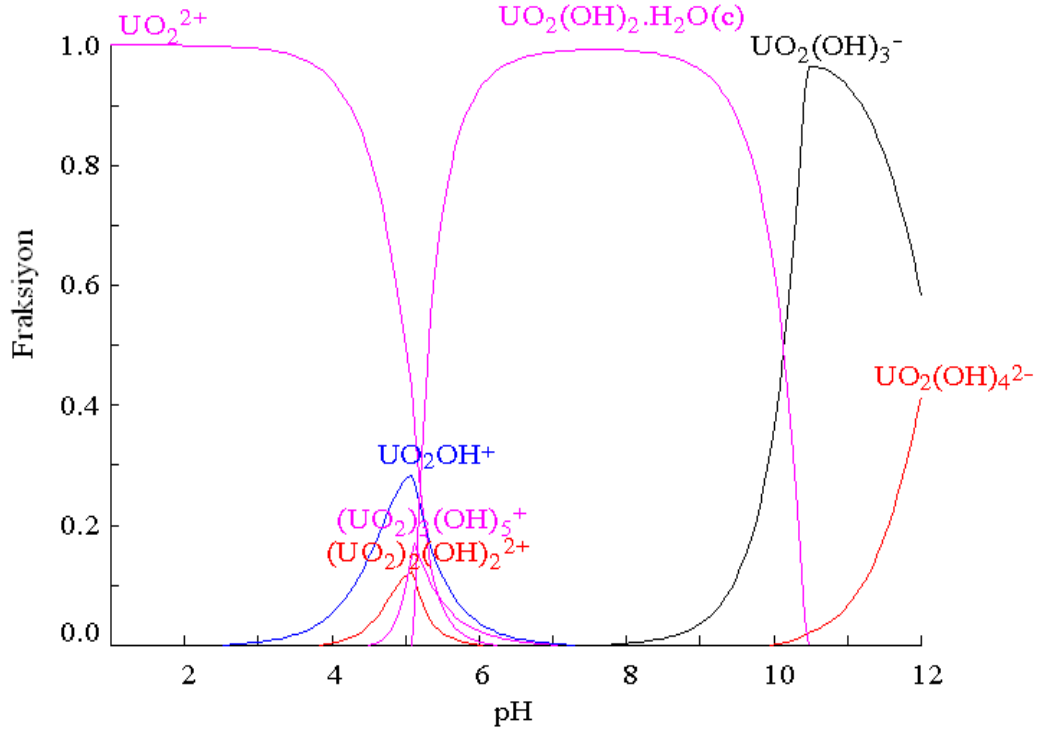
Uranil nitrat çözeltisindeki uranyum hidrojen peroksit ilavesiyle saflaştırılabilir. Böylece açık sarı uranil peroksit  $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çöker. Uranil nitrat çözeltisine sodyum hidroksit ilavesiyle sodyum diuranat,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , çöker.

Uranil iyonu birçok anyonla kompleks oluşturur.

$\text{UO}_2^{+2}$  iyonlarının sulu çözeltilerdeki davranışları kompleks bir olaydır.  $\text{UO}_2^{+2}$  iyonları, farklı bileşimlerdeki iyonlar olarak bulunabilirler ya da farklı aktivite dereceleri gösterebilirler. Hidrolize  $\text{UO}_2^{+2}$  iyon türlerinin yüzdeleri aşağıdaki dengelerden karşılık gelen hidroliz sabitleri yardımıyla hesaplanabilir.



Uranyumun, kompleksleştirici bir reaktifin bulunmadığı sulu çözeltilerde farklı kimyasal formlarının bağıl dağılımları Şekil 2.4.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. pH'nın bir fonksiyonu olarak sulu çözeltide hidrolize  $\text{UO}_2^{+2}$  türlerinin dağılımı

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi pH 1-4 aralığında baskın tür  $\text{UO}_2^{+2}$  dir.  $\text{pH} < 5$  olan asidik çözeltide baskın tür  $\text{UO}_2^{+2}$  iyonudur. pH 4'te  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  iyonları %30 oranında bulunur.  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  yüzdesi pH 5'te çok düşük iken ve pH 7-8 civarında maksimum değere ulaşır.  $\text{pH} > 7$  olduğu durumda çözeltideki  $\text{OH}^-$  gruplarının sayısı düşük pH değerlerine göre daha fazla olacağından pH 6 civarlarında baskın tür olan  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  ile tepkimeye girerek  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  şeklinde çökme gerçekleşir. Bu nedenle hem silikajelin bazik ortamlarda olması hem de  $\text{UO}_2^{+2}$  iyonunun hidroliz olmasında dolayı güçlü bazik ortamlarda iyi sonuçlar elde edilmemiştir.  $\text{pH} < 9$ ' da  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  ihmal edilebilecek kadar azdır.  $\text{pH} > 10$ ' da ise  $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$  baskın türdür. (Sutton, 2004; Gök, 2010; Sadeghi, 2009).

## 2.3. Radyoaktivite ve Radyasyon

Radyoaktivite, 19. Yüzyılın sonunda Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Daha sonraki yıllarda Curie ve diğer bilim insanları tarafından yapılan çalışmalar bu alanda yapılan yeni gelişmelere zemin hazırlamıştır.

Radyoaktivite doğanın bir parçasıdır. Elementlerin hem kararlı hem de radyoaktif izotopları, yıldızlarda meydana gelen nükleer reaksiyonlar ile şekillenir. Bu nedenle elementlerin izotopik bileşimleri oluşumlarını sağlayan nükleer reaksiyonların özellikleri ile karakterize edilir. Üzerinde yaşadığımız ve yaşı yaklaşık olarak  $4.5 \times 10^9$  yıl olduğu tahmin edilen Dünyamızın doğal bileşimi, kimyasal bir dengenin söz konusu olmadığı maddelerden oluşmuştur. Bu nedenle, doğada Dünya yaşından daha uzun yarı ömürlü radyonüklitler olduğundan sürekli yeni radyoizotoplar üreten radyoaktif bozunmalar sürmekte ve yeni radyoaktif çekirdeklerin oluşumu devam etmektedir. Doğadaki en basit çekirdek olan hidrojen dışında diğer bütün çekirdekler proton ve nötronlardan oluşur. Nötronların protonlara oranı kararlılık çizgisi üzerindeki daha hafif izotoplar için 1'dir ve periyodik tablonun sonundaki elementlere yaklaştıkça ya da kararlılık çizgisinden uzaklaştıkça bu oran artar. En ağır kararlı çekirdek Bi-209'dir. Bu çekirdekten daha ağır olan çekirdekler kararsızdırlar ve çevreye yayabilecekleri fazla enerjileri vardır. Bu dönüşümlerde atom çekirdeği, parçacık veya elektromanyetik ve dalga karakterli enerjetik fotonlar yayarak fazla enerjilerini kaybeder. Atom çekirdeğinin kendiliğinden dönüşümüne *radyoaktivite*, yayınlanan fazla enerjiyi de (iyonlaştırıcı) radyasyon denir. Bu dönüşüm eylemine radyoaktif bozunma, değişen ve radyasyon yayan atom çekirdeğine ise *radyonüklit* denir. Radyasyon sınıflara ayrılırken türü, enerjisi ve kaynağı olmak üzere üç faktör göz önüne alınır. Türüne göre parçacık ve dalga karakterli radyasyon, enerjisine göre iyonlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon, kaynağına göre ise doğal ve yapay radyasyon olarak sınıflandırılır (Belgin, 2010).

### 2.3.1. Türlerine göre radyasyon

Kararsız halde bulunan radyonüklit kararlı hale gelebilmek için parçacık veya elektromanyetik radyasyon karakterinde foton yayınlarak en düşük enerjili duruma

gececek şekilde bozunur. Bu şekilde proton ve nötron dengesini yakalayarak kararlılık kuşağında yerini almak ister.

#### *2.3.1.1. Parçacık karakterli radyasyon*

##### Alfa Işınması

Alfa yayan radyonüklitler genellikle atom numarası 83'den, kütle numarası 209'dan büyük çekirdeklerdir. Alfa parçacığı 2 proton ve 2 nötron içeren helyum çekirdeğidir. Alfa yayımı sonucunda çekirdeğin atom numarası iki, kütle numarası ise dört azalır. Alfa ( $\alpha$ ) bozunmasında enerjinin büyük bir kısmı alfa parçacığı ile çekirdekten uzaklaşır. Alfa parçacığı havada birkaç santimetre yol aldıktan sonra çarpışmalar sonucu kinetik enerjisini tamamen kaybeder. Yavaşlayan alfa parçacığı elektron alarak nötral helyuma dönüşür. Büyük kütlesi sebebiyle maddeyle yoğun olarak etkileşen ve bu yüzden menzili kısa olan alfa parçacıklarının enerji spektrumu her çekirdek için kesin, karakteristik, sabit ve kesiklidir. Bununla beraber alfa radyasyonu solunum ya da sindirim yoluyla vücuda alındığında, sağlığa zararlı olabilir.

##### Beta Işınması

Çekirdek kararsızlığı nötron fazlalığından ileri geliyorsa çekirdek beta ( $\beta^-$ ) beta parçacığı yayar. Beta parçacığı yayan çekirdekte bir nötron, bir proton ve (-) yüklü bir elektrona ( $\beta^-$ ) dönüşür. Oluşan proton çekirdekte kalırken, beta parçacığı çekirdekten dışarı fırlatılır. Böylece atomun kütle numarası sabit kalırken proton sayısı bir artar. Çekirdekten yayılan elektron özelliğindeki beta parçacıkları elektrondan çok daha hızlıdır. Beta parçacıklarının kütlesi yaklaşık olarak sıfır akb (1/1837 akb) kabul edilirken yükü de -1'dir. Bir çekirdekten yayılan beta ışınması kesin ve belli bir enerjiye sahip olmayıp bir enerji spektrumuna sahiptir. Bu nedenle çekirdekten, enerjinin korunumunu sağlamak amacı ile elektronla beraber antinötrino yayılımı da olur. Antinötrinolar yüksüz ve elektrona göre çok daha küçük kütleli parçacıklardır. Beta parçacıklarının kütlesi çok küçük olduğundan madde ile etkileşimleri alfa parçacıklarına göre daha azdır, ilerleme uzaklıkları daha fazladır. Beta yayınlayıcılar da, solunum ya da sindirim yoluyla vücuda alındığı takdirde de sağlığa zararlı olabilirler.

##### Pozitron Işınması

Atomun kararsızlığı nötron azlığından veya proton fazlalığından kaynaklanıyorsa çekirdek pozitron ( $\beta^+$ ) ışıması yapar. Pozitron bozunması yapan çekirdekte bir proton, bir nötron ve pozitif yüklü bir elektrona dönüşür. Nötron çekirdekte kalırken pozitif yüklü beta parçacığı çekirdekten fırlatılır. Böylece çekirdeğin kütle numarası sabit kalırken proton sayısı bir azalır. Pozitron parçacığı elektron ile aynı kütlede ancak +1 yüklüdür. Bu yüzden anti elektron adını da alır. Beta bozunmasında olduğu gibi pozitronların da kesin ve belli bir enerji değeri yerine enerji spektrumları olduğundan enerjinin korunumunun sağlanması için pozitronla beraber çekirdekten bir nötrino da yayınlanır. Nötrino da tıpkı antinötrino gibi, yüksüz ve çok küçük kütleli parçacıktır.

#### Elektron Yakalama

Çekirdeğin kararsızlığı proton fazlalığından kaynaklanıyorsa elektron yakalama olayı da gerçekleşebilir. Elektron yakalama olayı pozitron bozunmasına benzer ve çekirdekte hangi olayın gerçekleşeceği önceden bilinemez. Elektron yakalama olayında çekirdeğe yakın olan yörüngede bulunan elektronlardan biri çekirdek tarafından yakalanır. Çekirdekte bulunan bir proton yakalanan elektronla birleşerek nötron ve nötrino haline dönüşür. Böylece elektron yakalama olayı sonucu, pozitron bozunmasında olduğu gibi, çekirdekte proton sayısı bir eksilir ancak kütle numarası aynı kalır.

#### *2.3.1.2. Elektromanyetik dalga karakterli radyasyon*

##### Gama Işıması

Kararsız bir çekirdek parçacık ışıması yaptıktan sonra hemen temel enerji seviyesine geçemez, üzerinde bir miktar daha enerji vardır. Çekirdek alfa, beta veya elektron yakalama olaylarının hemen ardından bünyesinde hala var olan bu fazla enerjiyi elektromanyetik radyasyon halinde yayar. Yayılan bu elektromanyetik radyasyona gama ( $\gamma$ ) ışını denir. Gama ışıması sonucu çekirdek yüksek enerjili düzeyden temel enerji düzeyine geçer. Gama ışımasında herhangi bir parçacık fırlatılması veya soğurulması söz konusu olmadığından çekirdeğin yük ve kütlelerinde herhangi bir değişiklik olmaz. Gama ışını yüksüz ve kütsüz olduğundan girişkenliği diğer parçacık karakterli ışımalara göre oldukça fazladır. Gama radyasyonu madde içerisinden geçerken, atomlarda iyonlaşmaya neden olur. Gama ışınlarının enerji

spektrumları kesiklidir. Her çekirdek için karakteristik, sabit ve kesin enerjileri vardır. Kararsız bir çekirdek hangi bozunmayı yaparsa yapsın bunu takiben mutlaka düşük veya yüksek enerjili gama ışını da yayacağından yayılan bu gama ışını sayesinde çekirdek nitel ve nicel olarak analiz edilebilir. Bu özelliği nedeniyle de radyoaktivite derişimi tayinlerinde gama ışını spektrometresi en çok kullanılan tekniktir (Belgin, 2010).

#### X ışını

Elektron yakalama olayında, çekirdeğe yakın yörüngede yakalanan elektronun yörüngesinde bir elektron eksikliği, boşluk oluşur. Bu boşluk daha üst seviyelerden gelen bir elektron tarafından tarafından doldurulur. Üst orbitalden alt orbitale bir elektron inmesi ile aradaki enerji farkına eşdeğer enerjide elektromanyetik radyasyon yayınlanır. Atomdaki elektron orbitalleri arasındaki enerji farkından kaynaklanan bu elektromanyetik ışımaya ‘X-ışını’ denir. X-ışınları nükleer bir ışıma olmayıp, atomik orbitaller arasındaki elektron geçişlerinden kaynaklanan atomik ışınlardır (Belgin, 2010).

### **2.3.2. Enerjilerine göre radyasyon**

#### *2.3.2.1. İyonlaştırıcı radyasyon*

Atomda iyonlaştırma yapabilecek radyasyonlar iyonlaştırıcı radyasyon olarak adlandırılır. İyonlaştırıcı radyasyonların, dalga boyu 10 nm’den daha küçük olup, Röntgen (X-ışını), alfa parçacıkları, beta parçacıkları, Gama ışınları, kozmik ışınlar ve nötronlardır. İyonlaştırıcı radyasyon elektromanyetik karakterde ise, deriyi geçerek vücudun yapıtaşları olan hücreleri hasara uğratabilir. Hücre tahribatı radyasyonun enerjisine, cinsine, dozuna, hızına ve vücudun ne kadar kısmının maruz kaldığına ve maruz kalınan bölgenin büyüklüğüne bağlıdır.

#### *2.3.2.2. İyonlaştırıcı olmayan radyasyon çeşitleri*

Atomda iyonlaştırmaya neden olamayacak kadar düşük enerji seviyelerindeki elektromanyetik radyasyonlar iyonlaştırıcı olmayan radyasyon olarak adlandırılır. Bu

tür radyasyona mikrodalga, görünür ışık, kızıl ötesi, radyo ve televizyon dalgaları örnek olarak verilebilir.

### **2.3.3. Kaynağına göre radyasyon**

#### *2.3.3.1. Doğal radyasyon*

Işın yayınlanan radyoizotop, doğada doğal olarak kendiliğinden bulunuyor veya doğada bulunan diğer radyoizotopların bozunmasından ortaya çıkıyorsa doğal radyoaktivite olarak adlandırılır.

Dünyanın oluşumuyla birlikte doğada yerini alan çok uzun ömürlü (milyarlarca yıl) radyoaktif elementler yaşadığımız çevrede doğal bir radyasyon düzeyi oluşturur. Maruz kalınan radyasyonun ortalama %88'ini doğal kaynaklar oluşturur. Doğal kaynaklar kendi arasında kozmik ve karasal olarak ikiye ayrılır. Doğal radyasyon kaynaklarından karasal radyasyon; evrenin oluşumu sırasında oluşan ve halen yerkürede bulunan uzun yarı ömürlü radyoizotoplardan kaynaklanır. Uranyum, toryum ve bozunma ürünleri olan radon, radyum, polonyum, plütonyum, talyum, aktinyum gibi yavru radyonüklitler karasal radyasyonun temelini oluşturur. İkinci tip doğal radyasyon kaynağı güneş sisteminde ve atmosfer dışında kalan diğer yıldız kümelerinden oluşan yüksek enerjili foton ve parçacıklardan kaynaklanan kozmik radyasyondur. Dünya varoluşundan beri sürekli kozmik radyasyonlarla bombardıman edilmektedir (Ayçık, 2009). İnsanlar, hayatları boyunca sürekli olarak doğal radyasyon kaynaklarını oluşturan karasal ve kozmik radyasyonlara maruz kalırlar. Doğal radyasyonların temel seviyeleri, bölgenin jeolojik ve coğrafik yapısına bağlı olarak da değişiklik gösterir. Toprak ve kayaların minerolojik yapıları ile coğrafi yükseklik, bölgenin temel radyasyon seviyesini etkilemektedir.

Ağır elementlerden oluşan doğal radyoaktif izotoplar üç seriden kaynaklanır.

- a) Uranyum serisi (ana izotop U-238)
- b) Toryum serisi (ana izotop Th-232)
- c) Aktinyum serisi (ana izotop U-235)

Kozmik radyasyon; çoğu radyonüklitler doğada bulunur. Örneğin karbon, genellikle altı protonlu ve altı nötronlu C-12 halinde, tamamen kararlı durumdadır.

Atmosferdeki kozmik ışınlarla etkileşme sonucunda, altı proton ve sekiz nötron içeren bir radyonüklit olan, C-14 oluşabilir. Fazla nötronları bulunan C-14'ün bir nötronu beta parçacığı yayarak protona dönüşür. Sonuçta çekirdek yedi proton ve yedi nötrondan oluşan kararlı N-14'e dönüşür. Karbon içerikli malzemelerdeki bu bozunmaların ölçülmesi, karbonla tarihleme tekniğinin esasını teşkil eder.

Karasal radyasyon; doğal olarak bulunan diğer radyonüklitlerde, uranyum ve toryum elementlerinden kaynaklanan bozunum serileri ya da zincirleri ile oluşur. Bu serilerin her biri kararlı izotop olan kurşun ile son bulmasına rağmen, diğer benzer elementlerin radyonüklitleri de, bu seri içerisinde ayrıca bulunur. Bu bozunma şeması U-238'den başlayan ve kararlı bir izotop olan Pb-206 ile son bulan bozunma serisini göstermektedir. Bu seri radyasyondan korunmada özel bir önemi bulunan Rn-222 radyonüklidini de içermektedir.

#### Topraktaki doğal radyoaktivite

Topraktaki radyoaktivite temel anlamda kayalardan kaynaklanır. Toprağın içerdiği radyoaktivite derişimi; hava koşulları, sedimentasyon, filtreleme, emilme, yer altı suyunun hareketi sonucunda meydana gelen çökelmeler, diğer maddeler ile sürüklenme ve yüksek derecede porozite ile artar veya azalabilir. Toprakta bulunan U-238, Th-232 ve K-40 gibi doğal radyonüklitler ve yavru ürünleri toprağın radyoaktif olmasına sebep olurlar. Doğal radyonüklitler daha çok volkanik, fosfat, granit ve tuz kayalarında yüksek derişimlerde bulunurlar. Bu kayalar doğa şartlarına bağlı olarak zamanla ufalanarak çok küçük parçalar halinde yağmur veya akıntı suları ile toprağa karışarak toprağın doğal radyoaktivitesini arttırırlar. Tarımda topraktaki verimi arttırmak için kullanılan suni tohumlama ve gübreleme (fosfat gübreleri içeriğinde uranyum izotopları bulunur) gibi bazı insan aktiviteleri de yerel olarak toprağın yüzey radyoaktivitesini arttırmaktadır. Topraktaki radyoaktivitenin insanlara ulaşması iki yolla olur: Birincisi; yüzey toprağına karışmış olan radyoaktivitenin, toprak taneciklerinin havaya dağılması ve solunum yoluyla insanlara ulaşmasıdır. İkinci yol toprakta bulunan doğal ve yapay radyozitopların toprak-bitki-hayvan besin zinciri ile insana ulaşmasıdır

Topraktaki bazı radyonüklitlerin hareketliliğinin toprak yapısına bağlılığı, iki değerlikli Ca ve Mg'un bağlılığına benzerdir. İki değerlikli pozitif yüklü iyonlar karşılıklı etkileşim mekanizması boyunca toprak killeri tarafından emilirler. Bu

nedenle emilim hızı genellikle toprakların kil içeriği ile artar. Topraktaki hareketlilik emilme ile ters orantılı olduğu için radyonüklitlerin aşağı doğru hareketi yüksek kil oranına sahip topraklarda daha zayıf olur. Topraktaki uranyum derişimleri toprağın içerdiği organik bileşik ile de yakından ilgilidir (Küçükönder, 2009).

#### Sulardaki doğal radyoaktivite

Yeraltı sularında birçok radyoaktif element bulunmaktadır. Ancak, bu radyoaktif elementler sularda radyasyon sağlığı bakımından önemli sayılabilecek derişimlerde bulunmamaktadır. İnsan sağlığı açısından özellikle içme sularının radyoaktivite değerlerinin bilinmesi son derece önemlidir. Sulardaki doğal radyoaktivite araştırmalarına ait çalışmalar, başlangıçta sadece kaplıca sularında bulunan bazı mineraller için yapılmıştır. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda, kaplıca sularında bulunan minerallerin tamamının, hatta doğal suların bile önemsiz derecede de olsa radyoaktif olduğu görülmüştür.

Yeraltı suları farklı derişimlerde U-238 ve Th-232 grubundan olan radyoaktif elementler içermektedirler. Bu sularda; uranyum serilerinden Ra-226, Ra-223 ve Rn-222 izotoplarının ve toryum serisinden Ra-224 ve Ra-228 gibi radyoaktif izotopların bulunma olasılıkları çok yüksektir. Bu radyoaktif elementlerin derişimleri ortamda bulunan kayaların türlerine, yeraltı sularının reaksiyona girme yeteneklerine bağlıdır. Sularda çözülmüş uranyum serisine ait dört tür radyoaktif izotop bulunur. Bunlar U-238, Ra-223, Ra-226 ve Rn-222'dir. Bu radyoaktif izotoplardan en önemlisi alfa paçacıkları yayınlarak azalan ve  $4.5 \times 10^9$  yıl yarılanma ömrüne sahip, ana radyoaktif izotop U-238 dir. U-238 izotopunun diğerlerine göre daha önemli olmasının nedeni, uzun yarılanma ömrüne sahip olması ve canlılar için çok tehlikeli olan alfa radyasyonu yayınlarak bozunmasıdır. Yeraltı sularının yüzey sularından daha radyoaktif olması, içinden geçtikleri veya temas ettikleri radyoaktif kütleler veya minerallerden ileri gelmektedir. Genellikle volkanik kütleler içinden geçen suların radyoaktivite derişimleri, tortul kütleler içinden geçen sulara nispeten daha yüksektir. Sularda en fazla uranyum serisinden gelen izotoplar bulunmaktadır. Suyun doğal radyoaktivitesinin hemen tamamını radyum ve bozunma ürünleri ile U-238 oluşturmaktadır (Küçükönder, 2009).

Dünya Sağlık Örgütü'nün, (WHO) içme suları için belirlediği sınır değer, su içinde bulunan tüm radyonüklitlerin yaydığı toplam alfa aktivitesi için 0.1 Bq/L ve toplam beta aktivitesi için 1 Bq/L olarak kabul edilmiştir. İçme suları için WHO'nun

tavsiyeleri ile T.C Resmi Gazetesi'nde yayınlanmış olan insani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelikte kabul edilmiştir (T.C, 2005). Dünya Sağlık Örgütü'nün içme suları için tavsiye ettiği sınır değerler suyun, ömür boyu tüketilmesi durumunda insanın alacağı radyasyon dozunun sağlık yönünden herhangi bir hasar oluşturmayaacağı düşüncesinden hareketle öngörülmüştür.

#### 2.3.3.2. Yapay radyasyon

Yapay radyasyon kaynakları içinde nükleer silah denemeleri, nükleer santral faaliyetleri, nükleer yakıt üretimi ve kullanımı, nükleer kazalar, radyoizotop üretim tesisleri, radyoaktif atık deşarjı vb. sayılabilir. Doğal radyasyon düzeyi, yapay kaynaklar nedeniyle geçtiğimiz yüzyılda bir miktar artış göstermiştir. Bir diğer yapay radyasyon kaynağı aslında nükleer kaynak sayılmayan ancak doğal radyoizotopların endüstriyel amaçlarla zenginleştirildiği kaynaklardır. Fosfat, petrol, doğal gaz, kömür, ağır metal üretimi gibi nükleer olmayan endüstriler bu tip radyasyon kaynaklarından sayılabilir. Maruz kalınan radyasyonun %12'sini yapay kaynaklar oluşturur (Ayçık, 2009). Çizelge 2.6'da insan üretimi olan radyonüklitler verilmiştir.

Nükleer silah denemeleri, kozmik etkileşimler, nükleer kazalar, doğal kaynaklardan çıkan radyoaktif toz ve partiküller yüzeye yakın atmosferdeki radyoaktiviteyi oluşturmaktadır. Antropojenik kaynaklı hava kirlilikleri, toz fırtınaları, orman yangınları ve volkanik patlamalar ile havaya salınan toz ve küller de atmosferdeki radyoaktif kirlenmeyi arttırmaktadır. Bu partiküllerden yüzeyi geniş olanları birkaç yüz kilometre uzaklığa kadar olan alan içine yağarak bölgesel serpinti (fallout) meydana getirirler (Kırkan, 2012). Atmosfere salınan radyoaktif parçacıklar, bazı atmosferik şartlarda kirlenmiş havanın yere çok yakınlaşmasına ve insanlar tarafından teneffüs edilmelerine ve radyasyona maruz kalmalarına neden olmaktadır. Havaya salınan kara kökenli bu toz ve partiküller doğal radyoaktif madde de içermektedir. Özellikle, volkanik patlamalarla yer kabuğunun derinliklerinden havaya salınan toz ve küllerde, rüzgâr ve fırtınalarda toprak yüzeyinden havaya kaldırılan tozlarda ve termik santrallerde yakıt olarak kullanılan kömürün yanmasıyla havaya atılan kül ve dumanda radyoaktif izotopların olduğu bilinmektedir. Bunlar, atmosferin radyoaktivite yönünden de kirlenmesine neden olmaktadır. Havada bulunan radyoaktif izotoplar radyoaktif yağışlarla yere düştüklerinde toprak ve bitki yaprakları tarafından tutulur. Topraktan, su ve bitkilerden doğrudan, aynı yolla

etkilenen hayvanların tüketilmesiyle de dolaylı olarak insan vücuduna alınan bu izotoplar insan sağlığı için risk oluşturabilir.

**Çizelge 2.6. İnsan üretimi olan nüklidler**

| <b>İnsan Üretimi Nüklidler</b> |                   |                        |                                                                                               |
|--------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Nüklid</b>                  | <b>Sembol</b>     | <b>Yarı Ömür</b>       | <b>Kaynak</b>                                                                                 |
| <b>Trityum</b>                 | $^3\text{H}$      | 12.3 yıl               | Savaş silahı, fisyon reaktörlerinde                                                           |
| <b>İyot 131</b>                | $^{131}\text{I}$  | 8.04 gün               | Savaş silahı test materyali, fisyon reaktörleri, tiroid hastalıklarının teşhis ve tedavisinde |
| <b>İyot 129</b>                | $^{129}\text{I}$  | $1.57 \times 10^7$ yıl | Savaş silahı, fisyon reaktörlerinde                                                           |
| <b>Sezyum 137</b>              | $^{137}\text{Cs}$ | 30.17 yıl              | Savaş silahı, fisyon reaktörlerinde                                                           |
| <b>Stronsiyum 90</b>           | $^{90}\text{Sr}$  | 28.78 yıl              | Savaş silahı, fisyon reaktörlerinde                                                           |
| <b>Teknesyum 99</b>            | $^{99}\text{Tc}$  | $2.11 \times 10^5$ yıl | Medikal teşhislerde (Mo-99 ürünü)                                                             |
| <b>Plutonyum 239</b>           | $^{239}\text{Pu}$ | $2.41 \times 10^4$ yıl | U-238'in nötron bombardımanından üretilmektedir                                               |

### 2.3.4. Radyasyon ile ilgili kavramlar

#### 2.3.4.1. Radyasyon enerjisi

Alfa, beta parçacıkları ve gama ışınları gibi radyasyonların enerjileri, elektron volt birimi ve eV sembolü ile ifade edilir. Bu birimin katları da sıklıkla kullanılır, örneğin milyon ya da  $10^6$  elektron volt ve MeV sembolü ile gösterilir. Po-214 tarafından yayınlanan alfa parçacığının enerjisi yaklaşık 7.7 MeV ve Pb-214'ten yayınlanan beta parçacıklarının maksimum enerjisi 1.0 MeV'dir. Becquerel (Bq) aktivite birimi olup 1 saniyedeki bozunma sayısıdır. Bir diğer aktivite birimide Curie (Ci) olup 1 gram Ra-226'nın aktivitesi olan  $3.7 \times 10^{10}$  bozunma/saniye'ye eşittir.

#### 2.3.4.2. Yarılanma süresi

Bir radyonüklidin aktivitesinin, başlangıçtaki değerinin yarısına düşmesi için geçen süre, *yarılanma süresi* olarak ifade edilir ve  $t_{1/2}$  sembolü ile gösterilir. Diğer bir tanımla, başlangıçta var olan radyoaktif çekirdeğin yarısının bozunumu için geçen zaman olarak da ifade edilir. Radyonüklitlerin  $\mu\text{s}$  ile milyar yıl aralığında değişen

kendine özgü yarılanma vardır. Radyonüklidin miktarı azaldıkça, yayınlanan radyasyon miktarı da orantılı olarak azalır.

### **2.3.5. Radyoaktivite analizleri/Radyasyon ölçümleri**

Radyasyonun madde ile yaptığı etkileşimlerden yararlanarak radyoizotopların nitel ve nicel olarak analizi mümkündür. Radyasyonun belirlenmesinde genel olarak kullanılan detektör çeşitleri üç grup halinde incelenir. Gaz doldurulmuş tüp detektörleri, sintilasyon detektörleri ve yarıiletken detektörlerdir. Detektör seçilirken; partikül tipi, enerjisi, şiddeti, dedektörün uygulama çözünürlüğü, verimi, ilgili deneyi yapmaya uygunluğu gibi noktalara dikkat edilmelidir. Örneğin gazlı bir orantılı sayıcı 14.4 keV' lik gama veya X-ışını için uygunken 1 MeV' lik gama ışınını göremez. Bunun nedeni 1 MeV enerjideki gama ışınının gazlı sayıcıda soğurulması olasılığının çok düşük olmasıdır (Belgin, 2010).

Radyasyon detektörleri, iyonlaştırıcı olan ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon ölçüm detektörleri olarak iki genel sınıfa ayrılır. İyonlaştırıcı radyasyon detektörleri, doğrudan içlerinden geçen radyasyonun oluşturduğu iyonları esas alarak çalışır. Bu detektörler, radyasyonun iyonlaştırıcı etkisiyle oluşan iyon çiftlerinden gelen elektrik yükünün toplanıp elektronik olarak genleştiği düzeneklerdir. En çok kullanılan iyonlaştırıcı radyasyon detektörleri; iyonlaşma odası, orantılı sayıcı, Geiger Müller sayıcılar ve yarı iletken detektörlerdir. İyonlaştırıcı olmayan radyasyonun deteksiyonunda ise genel olarak sintilasyon detektörleri kullanılır.

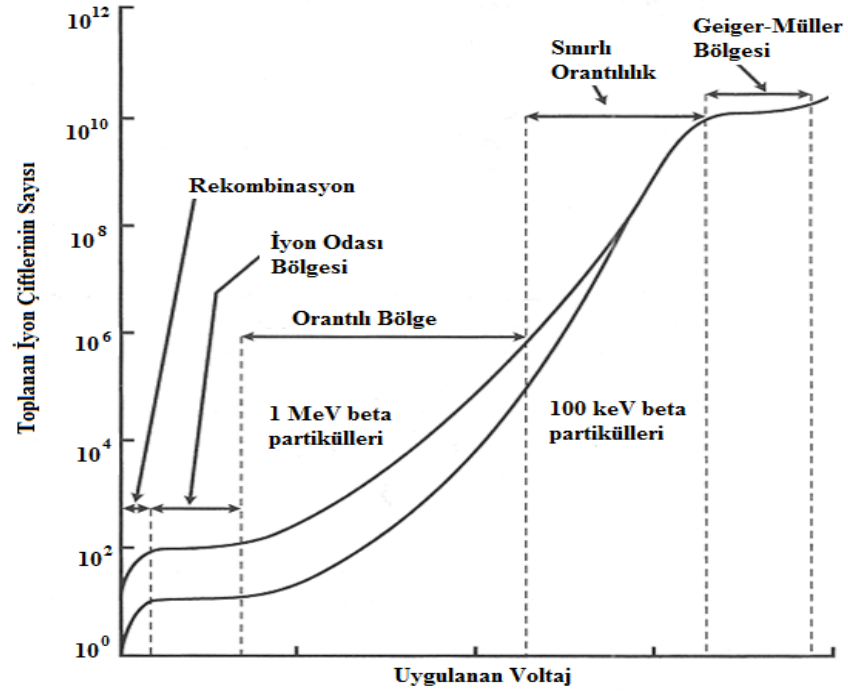
Radyasyonun nitel ve nicel analizi için kullanılan detektörler radyasyonun etkileştiği ortamın gaz veya katı-sıvı olmasına göre de sınıflandırılabilir. Bu durumda iyonlaşma odası, orantılı sayıcı ve Geiger Müller sayıcılar gazlı sayıcılar olarak anılırken yarı iletken detektörler ve sintilasyon detektörleri katı hal detektörleri olarak sınıflandırılır (Belgin, 2010).

#### **2.3.5.1. Gazlı sayıcılar**

Gaz doldurulmuş tüp algılayıcılar, en basit şekli ile gaz doldurulmuş bir metal odacık ve pozitif yüklenmiş bir anot telinden oluşmuştur. Bir foton, metal oda içerisine girince serbest elektronlar ve pozitif iyonlar meydana getirir. Elektronlar, oluşan

elektrik alan etkisiyle anot teline doğru çekilerek elektrik pulsu meydana getirir. Zayıf anot voltajında elektronlar iyonlar ile tekrar birleşebilirler. Birleşme olayı iyonların yüksek bir yoğunluğu içinde meydana gelebilir. Uygun bir yüksek voltajda, yakınlardaki bütün elektronlar toplanırlar. Bu durumda algılayıcı bir ***İyonizasyon Odası*** olarak bilinen ***İyonlaşma odaları*** çok zayıf sinyal çıkışına sahip olmaları, bu dedektörlerin sadece gama ışınlarının algılanması için kullanılmasını zorlaştırır. İyonizasyon odaları, çok büyük akım meydana getiren radyoaktif kaynakların algılanmasında kullanılırlar. Daha yüksek voltajlarda anoda doğru hareket eden elektronlar diğer gaz atomlarını iyonize ederler ve böylece daha çok elektron meydana gelmiş olur. Bu durumda dedektör bir ***Orantılı Sayıcı*** olarak bilinir. ***Orantılı sayıcılar***, uygun enerji çözünürlüğü gerekli olduğu durumlarda X-ışınları ölçümleri için sık sık kullanılırlar. Bu tür algılayıcılar ince bir berilyum pencereye sahip olabildikleri gibi penceresiz de olabilirler. Bu sayıcılarda uygulama voltajı geometriye bağlı olduğu kadar dedektör içerisinde bulunan gaza da bağlıdır (Belgin, 2010).

Daha yüksek voltajlarda elektronların sayısında daha fazla çoğalma olur ve anotta toplanan elektronların sayısı başlangıçtaki iyonlaşmadan bağımsız hale gelir. Bu durumda ise dedektör, ***Geiger Müller (GM)*** dedektörü olarak bilinir ve bu tüplerden elde edilen büyük çıkış pulsu bütün fotonlar için aynı olup  $\alpha$  veya  $\beta$  olarak ayrılmaz. Dedektöre çok daha fazla voltaj uygulanırsa, tüpte sürekli bir boşalma meydana gelir. Bir GM sayıcısı çıkışında büyük bir voltaj pulsu meydana geldiğinden sinyal yükseltme işlemime gerek yoktur. Çıkış puls yüksekliğinin başlangıçtaki iyonlaşmadan bağımsız olması nedeniyle bu dedektörlerde enerjiye bağlı ölçümler yapılamaz. Farklı voltaj bölgeleri Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Gazlı sayıcıların en elverişsiz yönü düşük verimli olmalarıdır (Belgin, 2010).



Şekil 2.5. Gazlı sayaçların çalışma bölgeleri

#### 2.3.5.2. Sintilasyon dedektörleri

Gazlı sayaçlar yüksek enerjili radyasyon ve nitel-nicel radyoizotop aktivite derişimleri tayini için uygun değildir. Bu amaçla katıhal dedektörleri kullanılır. 1950' li yıllarda sintilasyon dedektörleri nitel-nicel radyoaktivite analizleri amacıyla, 1960' dan sonra ise yarı iletken dedektörler de aynı amaçla kullanılmaya başlandı.

Bir sintilasyon dedektöründe ışın, kristalden geçerken kristaldeki atomları uyarır ve bu uyarma sonucu görünür bölgede bir foton yayınlanır. Bu fotonlar foto duyarlı yüzeye çarparak fotoelektron salınmasına sebep olur. Salınan ikincil fotonlar fotonlar fotoçoğaltıcı tüpte çoğaltılır, hızlandırılır ve elektriksel pulsarla dönüştürülerek radyasyon yayan çekirdeğin nitel ve nicel analizi yapılır. Sintilasyon dedektörlerinin yapımında en çok çinko sülfür, sodyum iyodür kristalleri kullanılmaktadır.

Gama ışınının bir sintilatör madde ile etkileşmesinden bir ışık pulsu meydana gelir, ışık pulsu bir fotoçoğaltıcı tüp aracılığı ile çoğaltılarak elektrik pulslarına dönüştürülür. Fotoçoğaltıcı tüp bir fotokatot, bir elektron odaklayıcı ve çok miktarda dinottan meydana gelmiştir. Fotoçoğaltıcı tüp içerisindeki dinotlara uygulanan gerilim ile elektronların dinotlara çarpması sağlanır ve bu şekilde elektronların

sayılarının artması mümkün olur. Bir sintilasyon dedektörü genel olarak fotoçoğaltıcı tüp ve sintilatör şeklinde başlıca iki kısma ayrılabilir.

İyi bir dedektörün sintilatör materyalinde aranılan özellikler, şeffaflık, büyük boyutlarda kullanılabilirlik ve büyük ışık çıkışına sahip olma şeklinde sıralanabilir. Radyasyonun cinsine bağlı olarak seçilen sintilatörlerin başlıcaları;  $\gamma$ -ışınları için Tl aktive edilmiş NaI kristali,  $\alpha$  ışını için Ag aktveli ZnS,  $\beta$  ışını için ise Antrasen ve Naftalendir (Anonim, 1976).

#### 2.3.5.3. Yarı iletken dedektörler

Yarı iletken dedektörler katı hal dedektörlerinin bir diğer tipidir. Yüksek ayırma gücüne sahip bu dedektörlerde germanyum ve silisyum gibi yarı iletken elementler kullanılır. Germanyum ve silisyum dört değerlikli atomların komşu atomlarla dört kovalent bağ oluşturdukları kök kristaller şeklindedir. Yani tüm değerlik elektronları bağa katılmış ve bant yapısı bir dolu ve bir boş iletim bandı şeklindedir. Buradaki enerji aralığı bir yalıtıkana göre oldukça düşüktür. Yarı iletken materyalde, az sayıda elektron oda sıcaklığında değerlik bandında deşik adı verilen bir boşluk bırakarak iletkenlik bandına termal olarak uyarılır. Oluşan boşluk komşu elektronlardan biri ile doldurulur ve yeni bir deşik oluşur. Böylece deşikler kristal içinde hareket ediyorlarmış gibi görünür. Radyasyonun oluşturduğu bu elektronlar ve pozitif boşluklar elektrik alan yardımı ile farklı kutuplara çekilir. Bir kutupta biriken elektronlar elektronik pulslar oluşturur. Oluşan pulsların genliği radyasyonun enerjisi ile doğru orantılıdır. Daha sonra bu pulslar analizöre gönderilir. Elektrik iletimini kontrol etmek için yarı iletken malzemelere katkı maddesi de katılabilir. En çok kullanılan yarı iletken dedektör çeşitleri; silisyum-lityum Si(Li), silisyum (Si), germanyum-lityum Ge(Li), yüksek saflıkta (high purity) germanyum ve Ge-Cd-Te dedektörlerdir (Belgin, 2010).

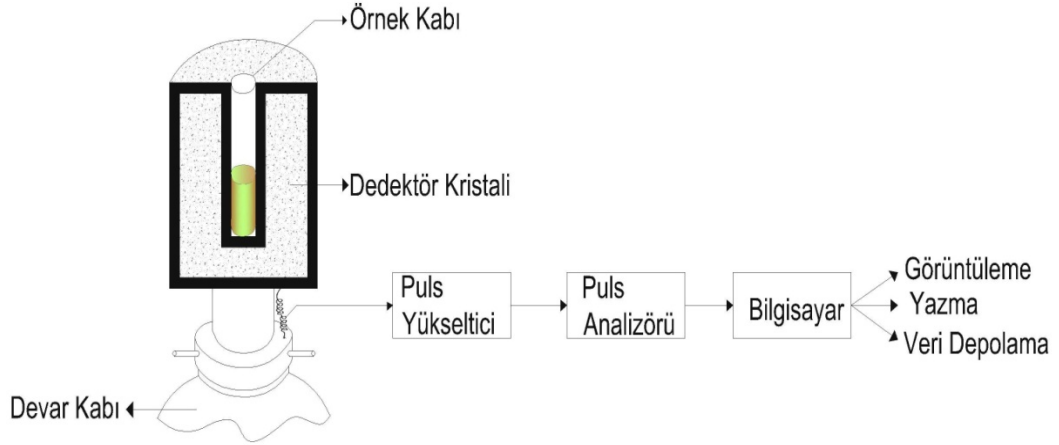
Katı hal dedektörü olan sintilasyon dedektörleri yarı iletken dedektörlere göre daha yüksek verimli ve daha düşük enerji ayırma gücüne sahiptir (Kırkan, 2012).

#### 2.3.5.4. Gama spektrometresi

Dedektör ve bazı elektronik modüllerin uygun kombinasyonu spektrometre olarak adlandırılır. Çevresel radyozitopların ölçümünde alfa spektrometresi, gama

spektrometresi ve beta sayıcı kullanılır (Belgin, 2010). Bir örnekteki radyoaktif elementlerin yaydığı gama ışınlarını enerjilerine ayırarak algılama esasına dayanan gama spektroskopisi, radyonüklit türlerinin belirlenmesinde ve nicel tayininde birçok analitik ve nükleer tekniğe tercih edilerek kullanılan, basit, hızlı ve pratik bir radyometrik tekniktir (Gök, 2010). Gama ışınlarının enerjisi her çekirdek için kesikli ve karakteristik olduğundan aynı örnekte, farklı radyoizotopların aynı anda nitel ve nicel analizi mümkündür. Bir radyoizotop alfa veya beta ışıması yapıyor olsa da gama spektrometresi kullanılarak analiz edilebilir. Çekirdek parçacık ışıması yaptıktan sonra kalan enerjisini de atıp temel enerji düzeyine dönerek kararlı hale gelmek isteyecek ve bu enerjiyi gama ışıması şeklinde atacaktır. Bu da hemen her radyoaktif çekirdeğin gama ışıması yapacağı ve gama spektrometresinde analiz edileceği anlamına gelir. Gama spektrometresinin tercih edilmesinin diğer nedenleri ölçümlerindeki yüksek kararlılık, veri işlemedeki doğruluk ve analiz edilen bilgilerin güvenilirlik düzeylerinin yüksek olmasıdır. Ayrıca gama spektrometrik analizlerin düşük dedeksiyon limitine sahip olması ve genellikle kimyasal bir ön hazırlık gerektirmemesi diğer radyoaktivite analiz yöntemlerinden üstünlüğüdür (Ayçık ve Demirel, 2000).

Gama spektrometresinde gelen radyasyon dedektöre girer ve dedektör kristali ile etkileşir. Bu etkileşmeler sonucu, iyonlaştırma yaparak enerjisinin bir kısmını ya da tamamını kaybeder ve daha düşük enerjili elektronlar salınmasına sebep olur. Salınan bu elektronlar toplanarak ön yükseltilir ve elektronik devreler tarafından akım pulsuna dönüştürülür, oluşturulan akım pulsaları yükseltgenerek Çok Kanallı Analizörde (MCA) analiz edilir. Böylece, gelen gama ışınının enerjisine bağlı olarak, dedektörden elde edilen elektrik darbeleri, bir seri elektronik modülden geçirilerek MCA'da enerji dağılımlı gama spektrumu olarak gözlenir. Spektrometrik analizde fotoelektrik olay nedeniyle oluşan fotopikler kullanılır. Gama spektrometresinin özellikleri kullanılan dedektör kristaline göre değişir. Yüksek saflıkta germanyum (HPGe) yarı iletken dedektör gama spektrometresi yüksek çözme gücü sebebiyle oldukça tercih edilen bir dedektör çeşididir. HPGe dedektörleri yarı iletken katı hal dedektörlerdir. Şekil 2.6'da kuyu tipi HPGe dedektörlü bir gama spektrometresinin akım şeması gösterilmiştir.



**Şekil 2.6. Kuyu Tipi HPGe dedektörlü gama spektrometresi**

Şekil 2.6’da gösterilen kuyu tipi dedektörlerin avantajı sayım açısının yaklaşık  $4\pi$  geometrisinde olmasıdır. Ölçümlerde örnek kabı olarak dedektör üzerine bir şapka gibi oturan özel Marinelli kabının kullanılması durumunda sayım kayıpları yüksek olurken kuyu içine yerleştirilen tüplerin kullanılması durumunda sayım kayıpları düşük olur.

Dedektör kristali olarak saf germanyum kristali kullanılmasının önemli bir avantajı da devamlı soğutma yapılmasını gerektirmemesidir. İçinde safsızlık barındıran Ge (Li), Si (Li) gibi katı hal dedektörleri, sürüklenmiş olan safsızlık atomlarının dizilişinin bozulmaması için devamlı soğutma gerektirmektedir. Saf germanyum kristal dedektörlerinde sadece yüksek voltaj uygulanması durumunda, yani spektrum alınırken soğutma işlemi gerekir. Bu da HPGe dedektörlerin Ge (Li) ve/veya Si (Li) dedektörlere göre çok önemli bir üstünlüğüdür.

**Nitel Analiz:** Elde edilen spektrumdaki pik tepe noktası pik enerjilerini belirler. Gama ışınlarının yayılma olasılığı ve yarılanma ömürleri göz önünde tutularak uzun yarı ömürlü radyoizotoplar seçilir. Enerji değerlerine göre radyoizotopları gösteren katalogdan muhtemel radyoizotopun diğer enerji kanalında mevcut pikleri de kontrol edilerek söz konusu pike ait en uygun izotoplar belirlenir, kontrol edilir.

**Nicel Analiz:** Gama spektrumunda ilgilenilen pikin net alanı kullanılarak örnekteki herhangi bir radyonüklitin özgül aktivitesi bulunarak nicel analiz yapılır. Özgül aktivite ile radyoaktif tanecik sayısı arasındaki ilişki Eşitlik 2.3’ de verilmiştir.

$$A = N \cdot \lambda \quad (2.3)$$

Örneğin özgül aktivitesi ilgilenilen pik alanından yararlanarak Eşitlik 2.4'de kullanılarak bulunur (Belgin, 2010).

$$A(\text{Bq/kg}) = \frac{PA}{t \cdot \epsilon \cdot f_{\gamma} \cdot D \cdot m} \quad (2.4)$$

Burada; A: örneğin birim kütle (veya birim hacim) başına Becquerel (saniyedeki bozunum) cinsinden aktivitesi, PA: net pik alanı, t: sayım zamanı;  $\epsilon$ : ilgili enerjideki pik verimi;  $f_{\gamma}$ : ilgili enerjide gama ışınının yayılma olasılığı, D: bozunma faktörü ve m: örnek kütle (veya hacmini) ifade etmektedir.

PA= ((Örneğin toplam pik alanı- compton fon alanı)- Çevresel fon alanı)

D; Analiz edilen radyoizotopun yarılanma ömrü ( $t_{1/2}$ ), sayım süresi ile kıyaslanabilir nitelikte ise kullanılan faktör olup ;

D=  $(1 - e^{-\lambda_2 t})$  dir. Burada  $\lambda_2$  radyoizotopun bozunma katsayısı olup  $\lambda_2 = 0.693 / t_{1/2}$  dir.

### 2.3.6. Radyasyonun insan sağlığı üzerine etkileri

#### 2.3.6.1. Vücuttaki radyoaktivite

İnsan vücudunun ortalama toplam radyoaktivitesi 9000 Bq kadardır. Vücuda solunum ve sindirim yolu ile giren radyoaktif maddeler farklı organlarda farklı miktarlarda birikebilir. Doğal radyoaktif maddelerden K-40 C-14 izotopları en önemlisi olup bu izotoplar nedeniyle vücudumuzda bulunan radyoaktif elementlerden belli bir radyasyon dozuna maruz kalmaktayız. Yiyecek, içecek ve teneffüs ettiğimiz havadan aldığımız radyoaktivite nedeni ile de vücudumuz doğal olarak radyasyona maruz kalmaktadır (Eken, 2007).

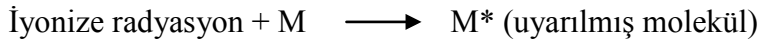
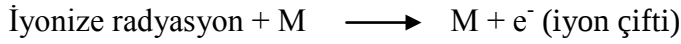
#### 2.3.6.2. Radyonüklit toksiklik ve metabolizma

Toksiklik ve radyoaktivite nedeniyle organ ve dokuların zarar görmesi, izotopların radyolojik ve kimyasal aktivitesine, biyolojik dağılımına ve vücuttan atılmasına bağlıdır. Birçok radyoaktif element solunum yoluyla alındığında daha tehlikelidir. Sindirim yoluyla alınan radyoaktif izotoplar sindirim sistemi, karaciğer ve böbrekler vasıtasıyla vücuttan daha çabuk atılabilir vücuttan daha çabuk atılabilir. Bununla birlikte, bazı elementler sindirim yoluyla vücuda alındığında kimyasal

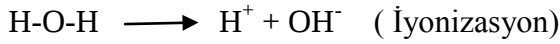
davranışlarından dolayı hedef organlara etki edebilir. Örneğin, Sr-90 ve Ra-226 kimyasal olarak Ca-40'a benzerliğinden kemiklerde birikir.

#### 2.3.6.3. İyonlaştırıcı radyasyonun moleküler seviyedeki etkileri

İyonlaştırıcı radyasyonun moleküllerle etkileşmesi sonucu molekül iyonlaşır ya da uyarılır. İyonlaşma durumunda, molekülden (M) bir orbital elektronu ( $e^-$ ) uzaklaştırılır ve böylece bir iyon çifti oluşur. Uyarılmada ise radyasyon enerjisi ile moleküldeki elektron daha yüksek enerji düzeyine yükselir.



İyonlaştırıcı radyasyonun absorpsiyonu, doğrudan ve dolaylı etki ile moleküllerde hasar oluşturabilir. Doğrudan etki, biyolojik sistemlerdeki anahtar moleküllerin atomlarının iyonlaşması sonucu olarak ortaya çıkar ve molekülün inaktivasyonuna veya fonksiyonel değişimine neden olur. Dolaylı etkide, anahtar moleküllerde toksik hasar oluşturan oldukça reaktif serbest radikallerin oluşumuna yol açılabilir. Biyolojik sistemlerde temel molekül sudur ve su molekülü enerjiyi absorblayınca değerlik kabuğunda paylaşılmamış elektron olan iki serbest radikal oluşur.



Oluşan bu son derece reaktif serbest radikaller, hücre içindeki oksijen, sülfidril ve diğer moleküllerle etkileşerek iyon çifti veya başka radikaller oluştururarak istenmeyen tepkimelere neden olabilirler (Eken, 2007).

#### 2.3.6.4. İyonlaştırıcı radyasyonun DNA üzerine etkileri

Genetik bilgiyi taşıyarak nesilden nesile aktarılmasını sağlayan DNA üzerinde sürekli olarak hasar oluşmaktadır. Genomik DNA'nın bütünlüğü, farklı DNA hasarlarına neden olan elektromanyetik ışınlar, kimyasal bileşikler gibi çevresel maddelerle sürekli tehdit altındadır. Hücresel metabolizmanın yan ürünü olarak üretilen serbest radikaller gibi endojen maddeler de DNA hasarına neden olmaktadır. Oluşan hasarlar DNA onarım sistemleri tarafından tamir edilmekle birlikte, hasarın

çok fazla olduğu veya onarım sistemlerinin yetersiz kaldığı durumlarda DNA üzerinde oluşan hasar hücre ölümüne veya mutasyona neden olur.

İyonlaştırıcı radyasyonun DNA üzerine etkisi doğrudan veya dolaylı yolla olabilir. Doğrudan etki radyasyon enerjisinin doğrudan DNA ile etkileşimi sonucu oluşurken, dolaylı etki radyasyonla açığa çıkan enerji ile uyarılan moleküllerin DNA ile etkileşimi sonucu ortaya çıkar. İyonlaştırıcı radyasyonun etkisiyle, DNA'yı çevreleyen suyun O-H bağlarının hidrolitik ayrılması sonucu oluşan OH radikali DNA ile etkileşir. Sonuçta, baz hasarı ve zincir kırıkları meydana gelir. Bu hasarlı bazların bir kısmı replikasyon sırasında eşlenmez ve transkripsiyon sırasında da çerçeve kayma mutasyonuna neden olurken, bir kısmı ise yanlış eşlenerek nokta mutasyonuna yol açar. Diğer taraftan, iyonlaştırıcı radyasyon doğrudan zincir kırıkları oluşturmak yolu ile de replikasyonu durdurabilir (Eken, 2007).

### **2.3.7. Risk faktörleri**

Toprak, su ve havada olmak üzere çevrede bulunan radyonüklitlerin vücuda dışarıdan enerji transferi nedeniyle sebep olduğu ışınlama, dış ışınlama değildir. Vücuda nüfuz edebilme özellikleri nedeniyle, dış ışınlama yoluyla alınan dozların hesabında gama ve beta radyasyonları önemlidir. Işınlama süresi, radyoaktivite salımının ne kadar sürdüğüne, hangi yükseklikte olduğuna, meteorolojik şartlara ve bulunulan yere bağlı olarak değişir. (Anonim, 2007). Bu sebeplerden dolayı radyoaktif kirliliğin olduğu düşünülen yerlerde çalışan insanlar ve yaşayan halk için bu parametrelerin hesaplanması büyük önem taşımaktadır.

#### **2.3.7.1. İçsel risk (Internal risks)**

İç ışınlama dozları, solunum veya gıda tüketimi yoluyla alınan radyonüklitler nedeniyle vücut içindeki organ ve dokuların aldıkları dozdur. Solunum ve sindirim sistemi yolu ile vücut sıvısına karışan radyonüklitler, kimyasal ve biyokinetik özelliklerine göre vücudun farklı organlarında depolanır. Hin olarak belirtilen içsel risk hesabında da birçok hesaplama eşitliği olmasına rağmen Beretka ve Mathew tarafından belirtilen aşağıda Eşitlik 2.5 kullanılmaktadır.

$$H_{in} = \frac{A_{Ra}}{185Bqkg^{-1}} + \frac{A_{Th}}{259Bqkg^{-1}} + \frac{A_K}{4810Bqkg^{-1}} \leq 1 \quad (2.5)$$

Burada;  $A_{Ra}$ ,  $A_{Th}$  ve  $A_K$ , sırasıyla, Ra-226, Th-232 ve K-40 radyonüklitlerinin aktivite derişimleridir (Bq/kg). UNSCEAR raporuna göre bu değerin  $H_{in} \leq 1$  olmalıdır (Anonim, 1982).

#### 2.3.7.2. Dışsal risk (External risk)

Yeryüzünde ve diğer yüzeylerde biriken radyonüklitler dış gama ışınlanmasına sebep olurlar. dış ışınlanma yolu ile alınan doz, yeryüzündeki radyoaktivite derişimi veya yerden 1 m mesafede yapılan doz hızı ölçüm değerleri kullanılarak hesaplanabilir. Yeryüzünde biriken radyonüklitlerin sebep olduğu dış ışınlanma şeklinde alınan etkin doz için, yerdeki radyonüklit derişimi ve burada harcanan zaman önemlidir. Hex olarak belirtilen dışsal risk hesabında da birçok hesaplama eşitliği olmasına rağmen Beretka ve Mathew tarafından belirtilen aşağıda Eşitlik 2.6 kullanılmaktadır.

$$H_{ex} = \frac{A_{Ra}}{370Bqkg^{-1}} + \frac{A_{Th}}{259Bqkg^{-1}} + \frac{A_K}{4810Bqkg^{-1}} \leq 1 \quad (2.6)$$

Burada;  $A_{Ra}$ ,  $A_{Th}$  ve  $A_K$ , sırasıyla, Ra-226, Th-232 ve K-40 radyonüklitlerinin aktivite derişimleridir (Bq/kg). UNSCEAR raporuna göre bu değerin  $H_{ex} \leq 1$  olmalıdır (Anonim, 1982).

#### 2.3.7.3. Eşdeğer radyum tayini

K-40, Ra-226 ve Th-232 radyonüklitlerinin spesifik radyoaktivitelerini doğrudan karşılaştırmak ve insanların maruz kaldığı radyasyonu hesaplamak için eşdeğer radyum tayini hesabı kullanılır. Bunun için Beretka ve Mathew tarafından belirtilen aşağıda Eşitlik 2.7 kullanılmaktadır (Beretka ve Mathew, 1985;)

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + 1.43A_{Th} + 0.077A_K \quad (2.7)$$

Burada;  $A_{Ra}$ ,  $A_{Th}$  ve  $A_K$ , Ra-226, Th-232 ve K-40 radyonüklitlerinin aktivite derişimleridir (Bq/kg). UNSCEAR raporuna göre izin verilen değer  $Ra_{eq} < 370$  Bq/kg olmalıdır (Anonim, 1982).

## 2.4. Eser Elementlerin Tayini ve Zenginleştirme Yöntemleri

Bir ortamda çok düşük derişimlerdeki elementlerin tayini için eser analiz terimi kullanılmaktadır. Bu ortamlar metal, maden, mineral, su, sulu çözelti, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir (Kırkan, 2012). Eser elementlerin tayini nükleer, elektroanalitik, kromotografik ve yaygın olarak da spektroskopik yöntemlerle yapılmaktadır.

Eser element analizinde karşılaşılan sorunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Aletin gözlenebilme sınırının uygun olmaması,
- Örneğin bulunduğu ortamın uygun olmaması (Matriks etkisi),
- Kalibrasyon için uygun standartların bulunmasındaki güçlükler,
- Doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmaması,

Bu problemlerin ilk üçünün giderilebilmesi için ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Zenginleştirme yöntemleri, eser elementlerin bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacimde toplanmasını sağlar. Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri şu avantajları sağlar:

- Eser element derişimi arttırılarak yöntemin tayin kapasitesi arttırılır,
- Eser elementler uygun ortama alındığı için ortamdan gelebilecek girişimler giderilir,
- Büyük örnek miktarları ile çalışabildiği için örneklerin homojen olmamasından gelebilecek hatalar önlenir,
- Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığından, standartlarla örnek ortamına benzetmek kolaylaşır,
- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır,

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde önemli ölçüt geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir (Eşitlik 2.8.) (Gülmez, 2010).

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \cdot 100 \quad (2.8)$$

Burada:

$Q_0$ : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı,  $Q$ :Deriştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırma için  $R$ , %100 olmalıdır. Pratikte %99'dan büyük bir geri kazanma değerine ulaşmak mümkün değildir. %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

Eser element deriştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, buharlaştırma, elektrolitik biriktirme ve adsorpsiyon yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda bu yöntemlerden kısaca bahsedilmiştir.

#### **2.4.1. Katı faz ekstraksiyonu**

Katı faz ekstraksiyonu çeşitli inorganik ve organik türlerin deriştirilmesinde ve ayrılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem yüksek deriştirme faktörü, ucuz olması (düşük miktarlarda çözücü kullanımıyla), kolay uygulanabilir olması ve genellikle çevre dostu olması gibi avantajlara sahiptir (Sadeghi, 2009).

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alır. Matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu için mekanizmalar; basit adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyon değişimi veya iyon çifti etkileşimi ile gerçekteşebilir (Yiğitoğlu, 2006)

##### **a) Fiziksel Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan, yüzeye tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekteşir. Katı faz ekstraksiyonu fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile olduğunda Van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşme söz konusu olabilmektedir ve işlem tersinirdir.

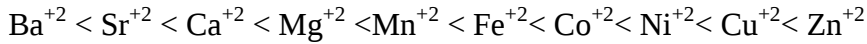
Günümüzde adsorpsiyon, birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak; fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır (Yiğitoğlu, 2006).

### **b) Şelat Oluşumu**

Katı fazdaki bazı fonksiyonel grup atomları metal çözeltideki metal iyonları ile şelat (kompleks) oluşturmaktadır. Bu atomlar azot (N; aminler, azo gruplar, amidler, nitriller), oksijen (O; karboksil, hidroksil, fenol, eter) ve kükürt (S; tiyol, tiyokarbamat ve tiyoeterlerde)'tür. Katı fazda bulunan bu atomlara göre metal iyonuna karşı bir seçicilik de söz konusu olmaktadır. Bu seçicilik sert-yumuşak asit-baz kavramı ile açıklanabilir.

#### **b-1) Sert-yumuşak asit-baz teoremi**

1953 yılında Irwing-Williams kararlılık serisi verilen bir ligand için iki yüklü metal iyonlarının kompleks kararlılığının



Şeklinde arttığını göstermiştir. Ayrıca bazı ligandların  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$  ve  $\text{Co}^{+3}$  gibi benzer metal iyonları ile kararlı kompleksler oluştururken diğer bazı ligandların da  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  ve  $\text{Pt}^{+2}$  gibi metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturduğuna dikkat çekmiştir.

1958'de metal katyonlar

A tipi:

Alkali metaller:  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Cs}^{+}$

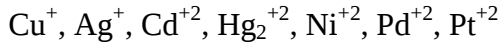
Toprak alkali metaller:  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$

Yüksek yükseltgenme basamağına sahip hafif geçiş metalleri:  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+3}$

Hidrojen iyonu,  $\text{H}^{+}$

B tipi:

Düşük yükseltgenme basamağındaki ağır geçiş metalleri:



Aynı şekilde ligandlarla da A tipi metallerle kararlı kompleks verenler A tipi ligandlar ve B tipi metaller ile kararlı kompleks veren ligandlarla da B tipi ligandlar olarak sınıflandırılmıştır. A tipi metaller A tipi ligandlarla ve B tipi metaller B tipi ligandlarla reaksiyon vermektedir.

### **b-2) Pearson sert-yumuşak asit baz teorisi**

1960’larda Ralph Pearson tarafından Lewis asit ve bazları sert, ara veya yumuşak olarak sınıflandırmıştır. Sert Lewis asitleri, yük kontrollü (iyonik) kompleksler vererek sert bazlara bağlanırlar. Etkileşimler +/- yüklerle sağlanır. Yumuşak Lewis asitleri, molekül orbital kontrollü kompleksler vererek yumuşak bazlara bağlanırlar. Etkileşimler molekül orbital ile sağlanır ve kovalent karakterlidir.

**Çizelge 2.7. Asit ve Bazların sınıflandırılması**

| <b>Sert Lewis Asitleri</b>                                                                              | <b>Sert Lewis Bazları</b>                                                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{+2}, \text{Th}^{+4}, \text{UO}_2^{+2}, \text{Fe}^{+3}$ | $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{PO}_4^{-3}, \text{SO}_4^{-2}, \text{Cl}^-, \text{ROH}, \text{R}_2\text{O}$ |
| <b>Ara asitler</b>                                                                                      | <b>Ara Bazlar</b>                                                                                                              |
| $\text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Pb}^{+2}$                        | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{N}_3^-$                                                  |
| <b>Yumuşak (Lewis) Asitleri</b>                                                                         | <b>Yumuşak (Lewis) Bazlar</b>                                                                                                  |
| $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cd}^{+2},$                                                | $\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{SCN}^-, \text{C}_6\text{H}_6, \text{CO}, \text{CN}^-, \text{H}^-$                       |

**Çizelge 2.8. Sert-yumuşak asit-bazların genel özellikleri**

| <b>Sert Lewis Asitleri</b>                      | <b>Sert Lewis Bazları</b>                      |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Küçük iyonik çapa sahiptirler.                  | Küçük atomlar elektronegatifliği yüksektir.    |
| Elektrostatik etkileşim yaparlar.               | Elektrostatik etkileşim yaparlar.              |
| Yüksek pozitif yüke sahiptirler.                | Yüksek negatif yüke sahiptirler.               |
| Valens tabakalarında elektron çifti içermezler. | Valens tabakalarında elektron çifti içerirler. |
| Düşük elektron affinitesine sahiptirler.        | Yüksek elektron affinitesine sahiptirler.      |
| <b>Yumuşak (Lewis) Asitleri</b>                 | <b>Yumuşak (Lewis) Bazları</b>                 |
| Büyük iyonik çapa sahiptir.                     | Büyük atomlar elektronegatifliği düşüktür.     |
| Düşük pozitif yüke sahiptirler.                 | Düşük elektron affinitesine sahiptirler.       |
| Valens tabakalarında elektron çifti içermezler. | Valens tabakalarında elektron çifti içerirler. |
| Kovalent etkileşim yaparlar.                    | Kovalent etkileşim yaparlar.                   |

#### 2.4.1.1. İyon etkileşimi

Yüksek asitlik içeren reçine veya polimerlerdeki amin fonksiyonlu yapılar (+) yükle yüklendiğinde çözeltideki anyonlarla etkileşimde bulunabilirler. Bu şekilde çözeltideki anyonların tutunması sağlanabilir.



#### 2.4.1.2. İyon değiştirme

İyon değiştirme adsorbanları genellikle katyonik veya anyonik fonksiyonel grupları içerirler. Kuvvetli ve zayıf anyon ve katyon değiştirme özelliğine sahip olan iyon değiştiriciler vardır. Kuvvetli olan iyon değiştiriciler herhangi bir pH değerinde iyon değişime uğrarken zayıf iyon değiştiriciler ise pKa değerine yakın pH değerlerinde çalışmaktadırlar.

İyon değiştiriciler, Sülfonik asit grubu (kuvvetli kasyon değiştirici), kuaterner amonyum grubu (kuvvetli anyon değiştirici) karboksilik asit (zayıf kasyon değiştirici) ve primer, sekonder ve tersiyer amin (zayıf anyon değiştirici) gruplarına sahip polimer veya reçineler veya bağlı slikajel yapılarıdır.



#### 2.4.1.3. Katı sorbentten eser elementlerin geri kazanılması

Geri kazanma adımı çözücünün tipine bağlı olarak uygun bir şekilde seçilir. Sorbentle etkileşimi bozmaktan ziyade çözücünün elemente daha kuvvetle ilgi göstermesine dayanır. Eser elementle hızlı bir şekilde kompleks oluşturan şelatlayıcı madde de çözücü iğermelidir. Geri kazanma asit kullanılarak yapılmalı, metal ile şelatlayıcı madde arasındaki kompleksi bozabilmeli ve serbest eser elementle yer değiştirebilmelidir. Benzer olarak eğer tutunma iyon değişimi nedeniyle olmuşsa, pH'a bağımlı ise asidik pH'larda geri kazanma yapabilmelidir.

#### 2.4.1.4. Katı faz ekstraksiyonunun avantajları

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile eser elementlerin tayini zaman alıcı ve yoğun laboratuvar çalışmasına sebep olduğu için çok tercih edilmez. Ayrıca, pH, sıcaklık ve iyonik kuvvet gibi ekstraksiyon şartlarının sağlanmasıdaki güçlükler de diğer dezavantajlarıdır. Bu olumsuzluklar nedeniyle yerini, katı faz ekstraksiyonuna bırakmıştır. Katı faz ekstraksiyonu aşırı çözücü tüketimini, atık maliyetini ve ekstraksiyon süresini azaltması gibi avantajların yanısıra yüksek geri kazanımlara ve daha yüksek deriştirme faktörlerine olanak sağladığı için sıvı-sıvı ekstraksiyonuna tercih edilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yüksek saflıktaki çözücünün büyük hacimlerde kullanımını gerektirir. Katı faz ekstraksiyonu ise eser elementlerin aynı anda deriştirilmesini ve girişimlerin oluşmamasını sağlar. Ayrıca kirlenmeye sebep olan organik çözücülerin kullanımını azaltır. İlgilenilen eser elementlerin seçici ekstraksiyonu ve deriştirilmesinde katı faz ekstraksiyonu çok önemlidir (Doğan, 2007).

#### 2.4.1.5. Katı faz ekstraksiyonunun kullanıldığı alanlar

Katı faz ekstraksiyon yöntemi gıda, çevre, analitik, biyokimya, ilaç kimyası, biyoanaliz, toksikoloji, adli tıp, kozmetik, organik sentez gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Farmokoloji ve toksikoloji bilimleri kapsamında gıda örnekleri; su, toprak gibi çevresel örnekler, kan, serum ve idrar gibi biyolojik örneklerdeki kirleticiler ile ilaç ve zehir analizlerinde katı faz ekstraksiyonu kullanılmaktadır. Sudaki  $\mu\text{g/L}$  ve daha düşük düzeylerde bulunan organik kirleticilerin ve eser düzeydeki ağır metallerin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla deriştirilmesinde de yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Kırkan, 2012).

#### 2.4.2. Sıvı-Sıvı özütleme yöntemi

Özütleme, uygun bir çözücüde çözülmüş maddelerin bir başka faz içerisine alınması işlemidir. Basit ve hızlı olması nedeniyle sıkça kullanılan bir yöntemdir. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Eser element uygulamalarında kullanılan fazlardan birisi genelde su, diğeri ise su ile karışmayan organik çözücülerdir. Birbirleriyle karışmayan iki çözücü arasında, sabit sıcaklıkta her iki fazdaki çözünenin derişimleri arasındaki oran denge halindedir. Bu oran aşağıdaki formülle gösterilebilir.

$$k = C_0 / C_w \quad (2.11)$$

Burada  $k$ , dağılma sabiti,  $C_0$  organik fazda çözünen maddenin derişimi,  $C_w$  ise sulu fazda çözünen maddenin derişimidir. Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde, ana bileşenler ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğesinde ise sulu fazdaki eser elementler şelatları ya da değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. İkinci yöntem daha çok kullanılmaktadır.

#### 2.4.3. İyon değıştirme yöntemi

Eser elementlerin deriştirilmesinde iyon değıştirme işlemi de yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değıştirme işleminde, iyon değıştirici reçinelerden eser düzeyde metal iyonları içeren çözeltiler geçirilerek reçinelerde tutunmaları sağlanır.

Reçinede tutunan iyonlar daha küçük hacimdeki bir çözücü ile reçineden geri alınarak değiştirilir.

İyon değiştirici reçine olarak, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddeler kullanılır. Bunlar organik ve inorganik karakterli olabilir. Killer ve zeolitler eskiden beri bilinen inorganik iyon değiştiricilerdir. Zeolitler genel olarak  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  formülü ile gösterilir ve yapılarında bulunan  $\text{Na}^+$  iyonları  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  gibi iyonlarla değişme özelliğine sahiptirler. Organik iyon değiştiriciler katyonik ve anyonik değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılır.

#### **2.4.4. Birlikte çöktürme**

Birlikte çöktürme, deney şartlarında çözünen maddelerin oluşan çökelek üzerinde safsızlık halinde toplanmalar olarak tanımlanır. Birlikte çöktürme, eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenlerin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır. Birlikte çöktürme, istenen elementlerin derişimlerinin çöktürme için çok düşük olması ya da miktarlarının tayin için çok küçük olması nedeniyle doğrudan çöktürmeyle ayıramadığı durumlarda uygulanır. Deneysel koşullar, eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri birlikte çöktürmenin mekanizmasını etkiler. Birlikte çökme; hapsolma, karışık kristal oluşumu veya adsorplama şeklinde üç tür mekanizma gösterir (Gülmez, 2010).

#### **2.4.5. Buharlaştırma**

Bu deriştirme işlemi, kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülen bazı elementler için oldukça uygundur. Bu işlemin uygulanabilmesi için matriks ile eser element arasında buharlaşabilirlik farkının büyük olması gerekir. Buharlaşma ile deriştirme, matriksin ya da eser elementin buharlaştırılması şeklinde gerçekleştirilir. Ancak inorganik eser tayinlerinde metallerin buharlaştırma yöntemi ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir (Gülmez, 2010).

#### 2.4.6. Elektrolitik biriktirme yöntemi

Elektrobiriktirme, çeşitli elektrolit çözeltilerden eser miktardaki ağır metallerin ayrılması için uygun bir yöntemdir. Uygun şartlar sağlanarak katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektrolizle eser miktardaki ağır metallerin toplanıp, daha sonra küçük hacim içerisine sıyrılarak yapılan zenginleştirme yöntemidir. Bir elementin elektrolitik biriktirilmesine, elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve tipi, elektroliz hücresi türü ve tipi etki eder. Eser elementlerin deriştirilmesinde elektroliz yöntemlerinin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılmaktadır (Gülmez, 2010).

#### 2.5. Katı Destekler

Destek katısı, ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı materyallerdir. Silika jel, metal oksitler, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, kitin, kitosan, iyon değıştirici reçineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturuocu organik maddelerin immobilizasyonu (tutturulması, sabitlenmesi) üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. İdeal bir destek katının en önemli özellikleri şunlardır;

- Düzenli bir yapıda olmaları,
- Kontrollü ve etkin kapasiteye sahip olmaları,
- Tanecik büyüklüğünün uygun olması,
- Kimyasal kararlılık,
- Fiziksel kararlılık,
- Isısal kararlılık,

İyon değıştirici reçineler ve şelatlaştıracı polimerler belirli teknik uygulamalarla özel hale getirilmeye çalışılmaktadır. Polimerik desteğe uygun spesifik fonksiyonel grupların girmesi, desteğe metal kompleksi oluşturma yeteneği kazandırır.

Polimerik desteğin gözlenen başlıca dezavantajları;

- Mekanik kararlılığı düşürmesi,

- Kimyasal maddelere karşı dayanıksız olması,
- Kabarma özelliği göstermesi,
- Tersinmez adsorpsiyon vermesi,

Bu problemlerin üstesinden gelmek için polimerik reçineler yerine inorganik desteklerin kullanımı önerilmiştir.

İnorganik desteklerin avantajlarından bazıları;

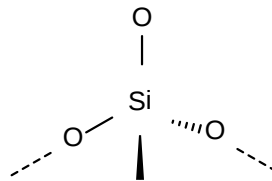
- İyi bir mekanik kararlılık göstermesi,
- Metal iyonlarının sorpsiyonun hızlı olması,
- Kabarma özelliği göstermemesi,
- İyi bir seçicilik sağlaması,

İnorganik maddelerin yüzeyleri inert olduğu için bu yüzeylere ligand özelliği taşıyan grupların doğrudan bağlanması zordur. Ancak bu zorluk yüzeylerin aktivasyonu veya modifikasyonu ile sağlanabilir. Yüzey modifikasyonu desteğin mekanik gücünü ve temel geometrisini değiştirmez.

Katı desteğe tutturma işlemleri; katı yüzey ile ligand arasındaki van der Waals etkileşimi kompleks ile yüzey arasındaki zıt yüklü iyonların etkileşimi, uygun büyüklükte boşluk bulunduran katı destekler ile komplekslerin kapsüllenmesi (bu yöntem şişedeki gemi benzetmesi yapılmaktadır) ve en çok uygulanan yöntem olan ligandların katı yüzeyine kovalent bağlanması şeklinde yapılmaktadır.

### 2.5.1. Silikajel ve yüzey özellikleri

Polimerik silisilik asit olan silika, stokiyometrik olarak  $\text{SiO}_2$  olmakla birlikte tetrahedral yapıda ara bağlara sahip  $\text{SiO}_4$  şeklinde bulunur (Şekil 2.7) . Silikajel; silikanın gözenekli, granül formu olup sentetik olarak silikattan üretilmektedir.



Şekil 2.7. Silikanın yapısı

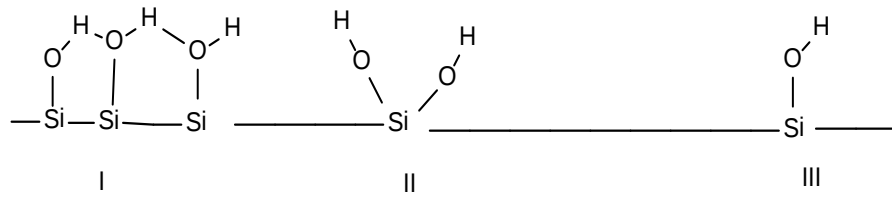
Silikajel üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir. Organofonksiyonel grupların silikaya bağlanmasının sistematik kullanımı son yıllarda artmıştır, çünkü bu destek diğer organik/inorganik desteklere göre aşağıda sıralanan avantajları sağlar (Jal, 2004) .

- Silikajel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır (Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması çok uzun zaman alır).
- Sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip olması silikajelin yüzey çalışmaları için en popüler substrat olmasını sağlar.
- Silikajel de kabarma özelliği yoktur.
- Silikajel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek termal kararlılığa sahiptir.

Bu avantajlarının yanısıra seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır.

#### 2.5.1.1. Silikajel yüzeyinin yapısı

Amorf silikajel ( $\text{SiO}_2$ ), silisyum ve oksijen atomlarının üç boyutlu ağ yapısında düzenlenmesinden oluşmuştur.  $\text{SiO}_2$  yapısı yüzeyde silanol grupları bulundurur. Bu yüzey silanol grupları silikajelin polar karakterini ve asit-baz özelliklerini belirler. Silikajel yüzeyleri üzerinde üç farklı türde silanol grubu bulunabilir. Şekil 2.8. de yüzey silanollerinin bu tipleri gösterilmiştir.



İki veya daha fazla hidroksil grubu aralarında H bağı oluşturmaya açık bir şekilde yerleştirilmiş ise bunlar visinal silanollerdir (I). Eğer aynı silisyum atomuna iki silanol bağlıysa silanoller geminal tiptedir (II). Bu iki silanol zıt yönlendiği için birbirini ile H bağı oluşturmaz. Üçüncü tip silanol, izole edilmiş silanoller (serbest silanoller) birbirini ile etkileşmeyecek kadar uzaktadır (III).

Yüzey silanollerinin asitlikleri, yüzey özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde silikajel parçalanır. Silikajel türlerinin asitlik sıralaması şöyledir.

Serbest silanol > Geminal silanol > Visinal silanol

Silika yüzeyindeki silanollerin belirlenmesinde kullanılan parametre genelde  $\text{nm}^2$  başına düşen OH grubu sayısıdır. Kabul edilebilen oranın 4-5  $\text{OH}/\text{nm}^2$  (bir OH grubu başına 20.4-21.7  $\text{\AA}^2$  silika yüzeyi) olduğu rapor edilmiştir (Demetgül, 2008). Geniş bir yüzey alanına sahip silikanın silanollerinin yaklaşık %39'unun hidrojen bağları ile su tutabileceği, mikrokalorimetre yöntemi ile ölçülen adsorbe su miktarı ile sonucu doğrulanmaktadır.

Çizelge 4.1.'de farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) pik yerleri verilmiştir. 3747, 3680 ve 3535  $\text{cm}^{-1}$ 'de yerleşen 3 band sırasıyla izole edilmiş, geminal ve visinal silanol grupları gösterir. Boehm'e göre OH grupları arasındaki mesafeler hidroksillenmiş yüzey üzerinde farklılaştığından, bazı OH grupları birlikte kapanır ve daha güçlü hidrojen bağı oluşturur (Boehm, 1966)

Visinal silanol grubuna bağlanan hidrojen geniş bir pike sahiptir ve adsorbansı  $\sim 3660\text{ cm}^{-1}$  de yer alır. Geminal silanolün adsorbansı izole edilmiş silanolün adsorbansı ile birleştiği için IR hesabından tam olarak ayrılmaz. Bunun yanında silikajel yüzeyi vakumda yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra sadece izole edilmiş yüzey silanolü IR adsorbansı gösterir (Demetgül, 2008).

**Çizelge 2.9. Farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) pik yerleri**

| Silanol Türleri                           | Absorpsiyon Bandı, $\text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------------------------|-------------------------------------|
| Yüzey üzerindeki izole edilmiş silanol    | 3745                                |
| Yüzey üzerindeki visinal silanol          | 3660 (Geniş)                        |
| Yüzey üzerindeki adsorplanan moleküler su | 3400,1627                           |

#### 5.1.2. Silika jel yüzeyinin modifikasyonu

Uygun kimyasal rekasiyonlar ile silikajel yüzeyi modifiye edilerek amaca uygun sabit fazlar elde edilebilir. Yüzey, silika jel yüzeyinin silanol ve siloksan derişimlerinde değişikliğe neden olan fiziksel yolla ya da silikajel yüzeyinin kimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açan kimyasal yolla modifiye edilebilir.

Modifikasyon adsorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Örneğin, silikajel yüzeyine ligand özelliği taşıyan molekülün kimyasal bağlanması hareketsizlik, mekanik kararlılık ve suda çözünmezliği sağlar. Böylece, analitik uygulamaların seçiciliği, duyarlılığı ve etkinliği artar. Sorbentin modifiye edilmesiyle değişen kimyasal ve analitik özelliklerin sağladığı pek çok yarar vardır. Silikajel yüzeyine organik ligandın kimyasal modifikasyonu iyon değiştirici olarak rol oynamasını sağlar ve bu özellik genel bir iyon değiştiriciden daha büyük bir seçicilik sağlar.

Silikajelin yüzey modifikasyonu metal ekstraksiyonu yanında iyon değiştirici reaksiyonlarda, katalitik uygulamalarda, kromatografide sabit faz olarak kullanılabilmesine olanak verir.

Yüzey, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle modifiye edilebilir. Fiziksel yöntemde, silika yüzeyindeki silanol ve siloksan gruplarının derişimlerinin oranlarının değişimi sağlanarak modifiye edilir. Kimyasal yöntemde, silika yüzeyinin kimyasal özelliğinin değişimi sağlanır. Kimyasal modifikasyon için en uygun yöntem adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, hidrojen bağ oluşumu ya da diğer türdeki etkileşimler yoluyla grupların yüzeye immobilizasyonunu sağlamaktır (Jal ve Patel, 2004).

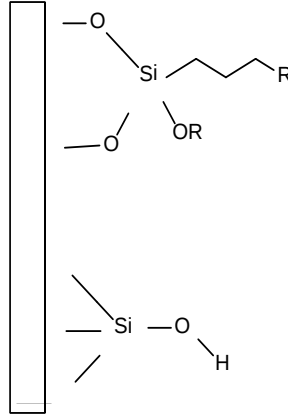
#### Fiziksel modifikasyon

Bu yöntemde, modifiye edilen madde ya destek maddesinin gözeneklerine girer ya da adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerle tutunur. Fiziksel yolla silikajel yüzeyinin modifikasyonuna örnek olarak; 8-Hidroksikinolinin (8-HQ), aktive edilmiş silikajel ile basitçe karıştırılarak silikajel üzerine tutturulması verilebilir.

#### Kimyasal modifikasyon

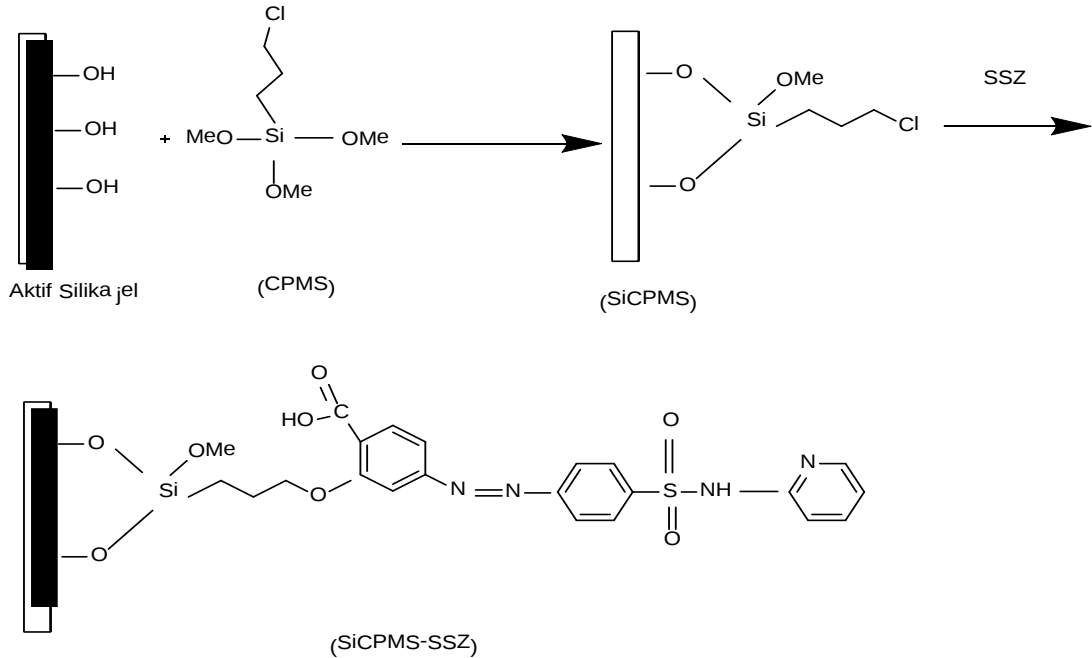
Kimyasal modifikasyon, moleküllerin yüzeye kovalent bağlanması ile oluşmaktadır. Bu işlemde, silikajel yüzeyinde dağılmış olan yüzey silanol gruplarının aktif H atomları, inorganik destek silikajelde bazı organik yapılar oluşturmak için organosilil grupları ile reaksiyon verir. Silikajel yüzeyinin organo fonksiyonlaştırılmasında modifiye ajanı organik gruptur. Diğer yöntem olan inorgano fonksiyonlaştırılmasında yüzeye inorganik yapılu organometalik bileşikler ya da metal oksitler tutturulur. Kimyasal maddeler ile silikajel yüzey modifikasyonunun uygun yöntemleri, organik maddelerin bağlanması için başlatıcı olarak rol oynayan ticari silan maddeleri ile

yüzey hidroksil grubunun reaksiyonunu içerir. Bu silanlama maddeleri istenilen uç fonksiyonel grubu oluşturmak için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir. Böylece, oluşmuş olan Si-O-Si-C ucu modifikasyonu daha ileriye götürmeyi, silika jelkati desteğine bağlanmayı sağlar ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir.



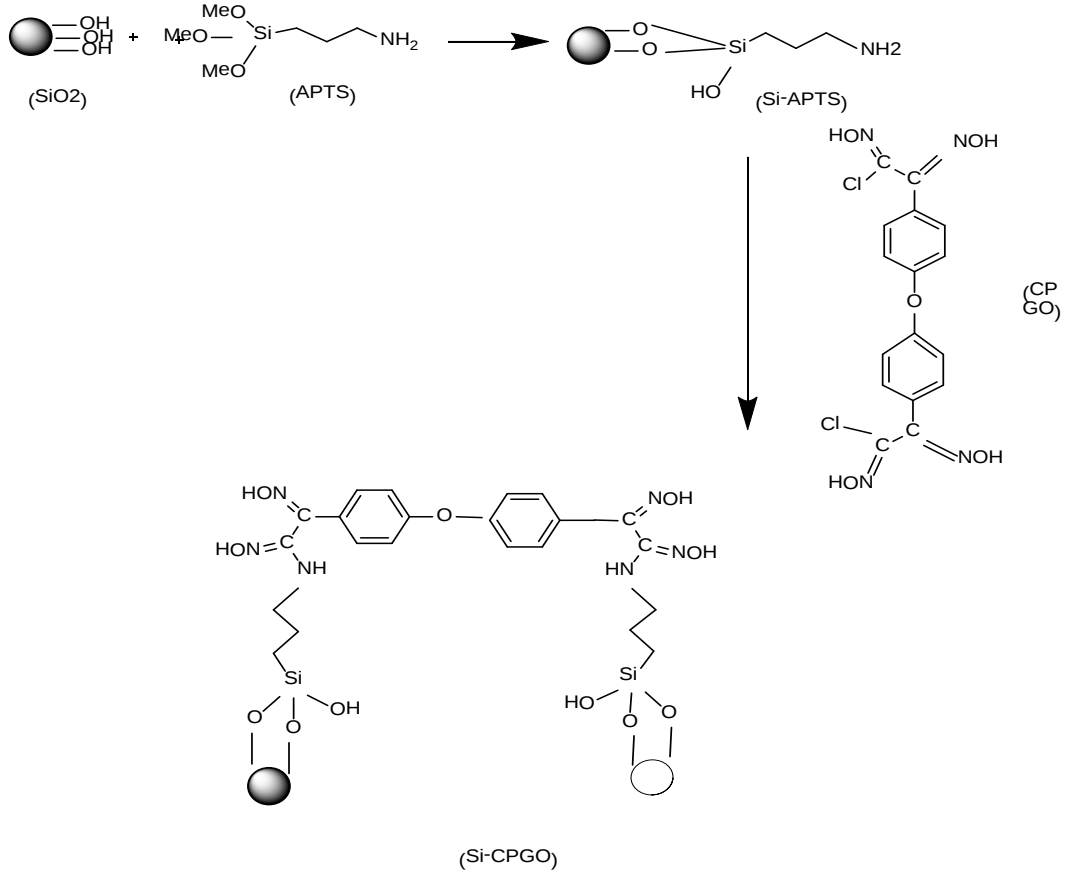
Şekil 2.9. Silika yüzeyinde şelat oluşturu (R) gruplar

Kimyasal modifikasyon yoluyla yapılan çalışmalara örnek olarak; aktifleştirilen silikajel 3-kloropropiltrimetoksisilan ile inert ortamda reaksiyona sokulmuş elde edilen yapıya sülfasalizin bağlanarak U(VI) iyonun alınmasında kullanılmak üzere katı destek sentezlenmiştir (Şekil 2.10) (Sadeghi ,2008).



Şekil 2.10. Silikajel yüzeyine sülfasalizinin kovalent bağlanması

Diğer bir çalışmada, aktive edilen silikajel 3-aminopropiltrietoksisilan ile reaksiyona sokulmuş, elde edilen yapıya 4,4'-oksi-bis(klorofenilglioksim) bağlanarak oksim türevi yeni bir katı destek elde edilmiştir (Şekil 2.11) (Gübbük, 2009).



Şekil 2.11. Silikajel yüzeyine 4-oksi-bis( fenilglioksimhidroksimol klorid)

#### 2.5.1.2. Kloropropiltrietoksisilan yapısı ve özellikleri

3-Kloropropiltrietoksisilan cam, alumina, silisyum ve geçiş metalleri gibi maddelerin yüzeyini modifiye etmek için kullanılan polar ve apolar bileşik grubunun bir üyesidir. Bu bileşik farklı polar ve apolar etkileşimler verebilir. Apolar sınıflandırma karbon sayısı 2 ile 22 arasında zincir uzunluğuna alkoksi veya klorsilan fonksiyonel gruba sahip alkileri ifade eder. 3-Kloropropiltrietoksisilan ile muamele edilen yüzeylerde fonksiyonel grupların ayrılması sonucu katı fazın ıslanabilirliğinin azaltılmasında kullanıldığı gibi hareketli fazdaki seyreltmelerle muamele edilen sorbentlerin apolar etkileşimlerinin artırılması amacıyla da kullanılabilir. Fonksiyonel silan grupları, alkoksi, kloro grupları yanında epoksi, akril, vinil ve merkaptto gibi grupları da içerebilir. Silan bileşikler uç grup olarak klor içerdikleri gibi amin ve tiyol grupları da içerebilir. Silika ve alumina gibi sorbentler bu tip polar

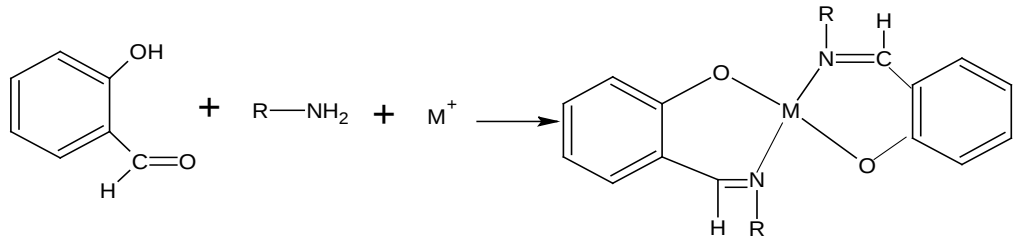
reaktif gruplarla muamele edildiği zaman farklı hidrojen veya iyonik etkileşimler gösterirler (Jal, 2004).

### 2.5.2. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere "Schiff Bazları" denir. Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunan bileşiklere "Azometin ya da İmin bileşikleri" ve karbon-azot çift bağından oluşan fonksiyonel gruba da "Azometin Grubu" denir.

Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H.Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff,1869). 1930 yılında Prefier tarafından ligand olarak kullanılmıştır.

Salisilaldehit ile stokiyometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir. Bu tepkimeye ait mekanizma aşağıda verilmiştir.

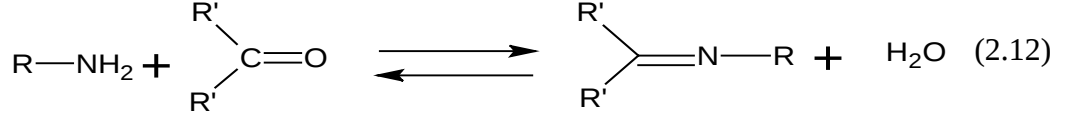


Şekil 2.12. Schiff bazı elde etme tepkimesi

#### 2.5.2.1. Schiff bazları ve özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril süstitüentini taşıyan schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır. Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-Alkil veya

N-Aril sübstütüe imin yapısındaki schiff bazları hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda Eşitlik 2.12' de gösterildiği gibi kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.

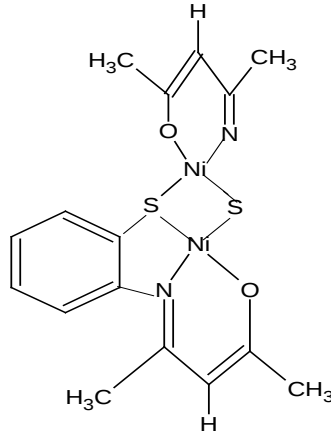


Reaksiyon iki yönlüdür ve hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane eşleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (örneğin; hidroksilamin, semikarbazit veya hidrazinle) yapıldığı takdirde tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır.

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir sübsitüent aldehyde bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlatılmıştır (Karayel, 2007).

Aldehitler, primer aminlerle kolayca schiff bazı verdikleri halde, ketonlardan schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop bir karışım oluşturan bir çözücü seçilmesi, uygun katalizör, pH aralığı ve reaksiyon sıcaklığı gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan schiff bazını elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Karayel, 2007).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranırlar. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto konumunda -OH, -SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdıkları için dayanıklı kompleksler meydana gelir (Karayel, 2007).



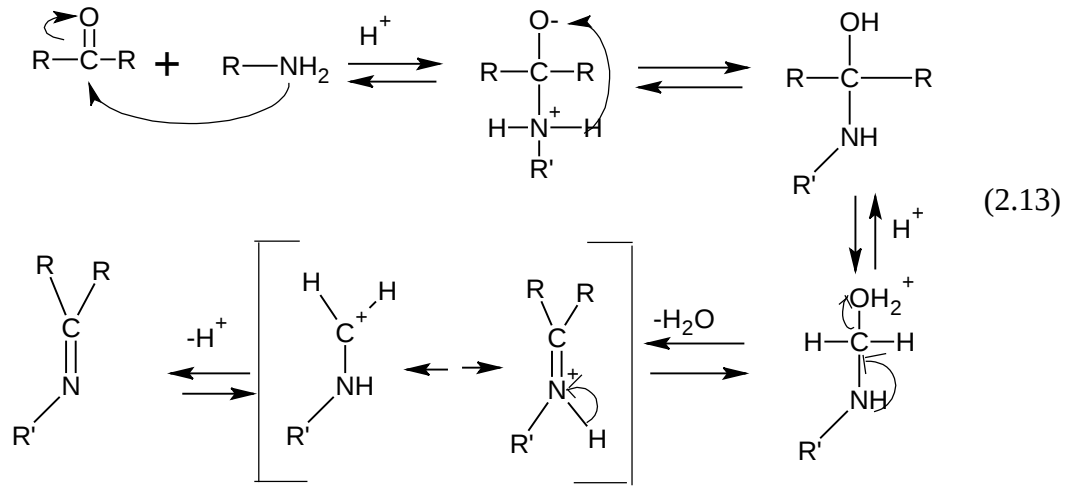
**Şekil 2.13. Azometin bağına komşu orto konumunda SH grubu bulunduran komplekslerin yapısı**

#### 2.5.2.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması; ilk basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin, asidik ortamda karbonil grubuna katılır. Daha sonra, azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır, protonlanmış  $-OH$  grubu su olarak ayrılır (Eşitlik 2.13). İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir.  $pH < 3$  olduğunda aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşer. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime mekanizmasında hız belirleyen basamak olur.

Asitliğin azalmasına karşılık birinci basamak hızlı ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH bu iki aşırı ucun arasındaki ( $pH\ 3-4$ ) pH tır. Bu nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak ve yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için yeterlidir (Uyar, 1988).

Nükleofilik katılma:

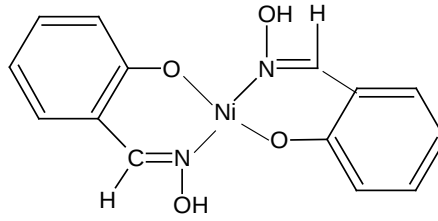


Bu mekanizma, hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aralarındaki fark schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır.

#### 2.5.2.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri

Azometin bağındaki azot atomunun serbest elektron çifti taşıması bu grubun elektron verici olmasına yani bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu serbest elektron çiftini metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur. Azometin grubunun bazik olması, eşleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (örneğin; fenolik OH grubu gibi) bulunmalıdır. Böylece beşli ve altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir (Demirhan, 1997). Bu kompleksler suda çok az çözünür (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Salisilaldoksım'in Ni(II) kompleksi

### 2.5.3. Oksimler

#### 2.5.3.1. Oksimler ve özellikleri

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonucu oluşan, yapısında karbon-azot çift bağı taşıyan bileşiklerdir. Oksim ismi, oksi-iminin kısaltılmasıdır ve eğer aldehitlerden elde edilmişlerse aldoksım, ketondan elde edilmişlerse ketoksım olarak isimlendirilirler (Singh, 1979; Migrdichian, 1957).

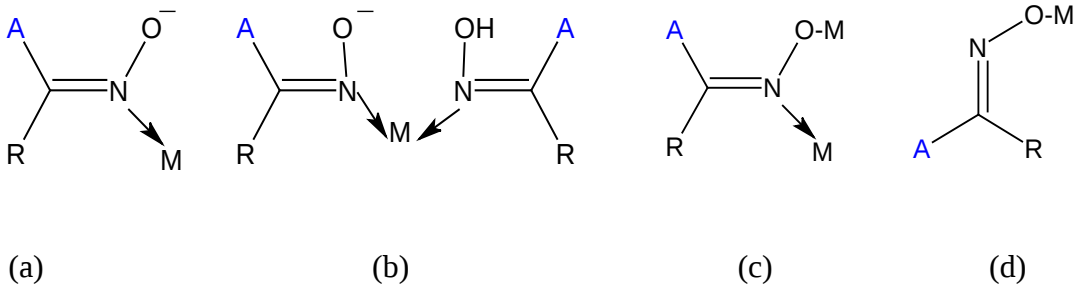
Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma gibi özelliklerinin yanısıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürün olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, değerli metallerin geri kazanılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır. Oksimler, genellikle renksiz, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar. Amfoterik karakterde olan oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu nedeniyle de zayıf bazik özelliğe sahiptirler ve çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar ( Singh, 1979). Oksimlerin hidroksil protonundan dolayı dissosiyasyon sabitleri  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  arasında değişir. Alifatik oksimlerin asitliği genellikle molekül ağırlığının artması ile azalırken, oksim grubuna komşu karbonil grubunun varlığı asitliği arttırmaktadır. Aromatik oksimlerde asitlik derecesi, aromatik halkanın sübstitüentlerine bağlı olarak değişir (Migrdichian, 1957). Oksimlerin hidrojen bağı yapmaları da asitliklerini ve erime derecelerini etkileyen diğer bir faktördür. Oksimler katı fazda genellikle intermoleküler hidrojen bağı yaparlar (Singh, 1979). Hidrojen bağı

genellikle  $O-H \cdots N$  arasında olmakla birlikte,  $N-O \cdots H$  arasında da mümkündür (Jerslev, 1957).

#### 2.5.3.2. Oksimlerin kompleksleri

Oksimlerin çeşitli metal iyonları ile vermiş oldukları bileşikler hakkında çok sayıda çalışma yapılmıştır. 1905 yılında L. Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir.

Oksimler, geçiş metallerinin çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri verirler ve bu bileşikler metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparlar (Chakravorty, 1974). Aşağıdaki Şekil 2.15’de mono oksimlerde gözlenen bağ tipleri görülmektedir (a-d).



Şekil 2.15. Oksimlerde gözlenen bağ tipleri

Oksimin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkindir. Oksimin anti, amphi ve syn oksim komplekslerine nazaran daha karardır. Oksim ve hidrazonlar endüstride, ilaç sanayiinde ve metal iyonlarının tanınmasında kullanılan iki önemli bileşik sınıfıdır. Bu bileşikler karbonil oksijeni, azometin ve imin nitrojeni gibi birçok potansiyel bağlanma bölgesine sahiptir.

Hem oksim hem de hidrazon kısmı içeren böyle bileşikler tipik olarak üç dişli ligand olarak davranırlar. Reaksiyon koşullarına ve kullanılan metal tuzlarının cinsine bağlı olarak ligandlar nötral, monoanyonik ve dianyonik O,N,N atomları üzerinden üç dişli açilhidrazonoksim ligandları olarak koordinasyona girerler. Böylece mono- ya da binükleer metal kompleksleri meydana getirirler.

#### 2.5.3.3. Oksimlerin spektroskopik özellikleri

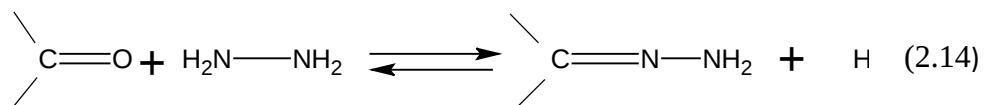
Oksimlerin yapıları manyetik süseptibilite, IR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaktadır. IR spektrumunda aldoksim ve ketoksimler için  $3300\text{-}3301\text{ cm}^{-1}$  de  $-\text{OH}$ ,  $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{C}=\text{N}$  ve  $1000\text{-}930\text{ cm}^{-1}$  deki  $\text{N-O}$  titreşimlerine ait karakteristik bantlar görülmektedir. Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksimin  $-\text{OH}$  grubuna ait gerilme titreşimine ait bant  $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  de çıkar. Bunun sebebi  $\text{O-H}$  grubunun serbest olmasıdır (Burakevich, 1971).

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde  $\text{C}=\text{N}$  bandı  $1685\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  de görülürse de vic-dioksimlerde söz konusu bant  $1600\text{ cm}^{-1}$  yakınlarına kadar kayabilir. Anti-glioksimlerde  $\text{C}=\text{N}$  titreşiminin  $1621\text{ cm}^{-1}$  civarında zayıf bir bant olarak görülmesi merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. Oksimlerde bir çift bağa komşu  $\text{N-O}$  titreşimine ait  $\text{N-O}$  bandının  $970\text{-}925\text{ cm}^{-1}$  arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterdiği  $\text{N-O}$  frekansının konfigürasyona bağlı olarak süstitüentlerin özelliğine göre değiştiği, dimetilglioksimde  $952\text{ cm}^{-1}$ , anti-glioksimlerde  $978\text{ cm}^{-1}$ , anti-diklorglioksimlerde ise  $1000\text{ cm}^{-1}$  de görüldüğü rapor edilmiştir.

Oksimlerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarına bakıldığında,  $-\text{C}=\text{O}$  piki  $150\text{-}200\text{ ppm}$ , aromatik halkaya ait karbon pikleri  $110\text{-}150\text{ ppm}$ ,  $\text{R-C}=\text{NOH}$  karakteristik oksim piki  $145\text{-}170\text{ ppm}$  ve  $\text{C}=\text{N-NH-}$  piki ise çevresindeki  $\text{H}$  atomlarına bağlı olarak  $130\text{ ppm}$  civarı çıkar (Erdik, 1998).

#### 2.5.4.4. Hidrazon Bileşikleri

Hidrazonlar, hidrazin ve karbonil bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Aldehit ve ketonların organik kalitatif tayininde kullanılabilmektedir. Fakat 2,4-dinitrofenilhidrazonlardan farklı olarak, basit hidrazonlar genellikle düşük erime noktalarına sahiptirler. Bununla beraber hidrazonlar, Wolff-Kishner indirgenmesi diye bilinen aldehit ve ketonların karbonil gruplarının  $-\text{CH}_2$  gruplarına indirgenmesi için uygun bir yöntemin temelini oluştururlar (Uyar, 1988) (Eşitlik 2.14).



Benzoilhidrazonlar, alifatik ve aromatik aldehitler ya da ketonlardan oluşmuş farklı donör atomlar içeren bileşik sınıfıdır. Geçiş metal iyonlarıyla oluşturdukları koordinasyon bileşikleri farklı yapı ve özelliklere sahiptir. Bu bileşiklerin birçoğu biyolojik aktiviteye sahip olmalarından dolayı biyokimyadaki ve eczacılıktaki çalışmalarda kullanılmıştır.

Bu anlamda, benzhidrazonların yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi ve araştırılması hem bilimsel açıdan hem de pratik açıdan oldukça ilgi çekicidir.

## 2.6. Adsorpsiyon

Elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde solvent ekstraksiyonu, iyon değiştirme, elektrolitik zenginleştirme, birlikte çöktürme, buharlaştırma, flotasyon ve adsorpsiyon vb. gibi teknikleri kullanılır. Bu tekniklerin her birinde, elementler hem zenginleştirilmekte hem de matriksten ayrılarak bilinen bir ortama alınmaktadır. Çevre kirliliğinin önlenmesi konusunda ekonomik ve teknik bakımlardan uygulanabilir yöntemlere ihtiyaç duyulması nedeniyle, doğal ve sentetik adsorbanlar üzerinde pek çok araştırma yapılmaktadır. Bu nedenle, adsorpsiyona dayalı teknikler son yıllarda önem kazanmıştır.

Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir buhar veya çözünenin birikimidir; ya da başka bir deyişle ara yüzeyde derişim değişmesidir. Burada buhar veya çözünen madde “adsorplanan”, bunları adsorplayan katı veya sıvı da “adsorban” olarak isimlendirilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise ‘’ adsorpsiyon sistemi’’ adı verilir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Çözünen madde veya gaz molekülleri katının içine doğru yayılıyorsa olay absorpsiyondur. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç “sorpsiyon” olarak adlandırılır.

Çözünen maddelerin çözeltilerden katı yüzeyine adsorpsiyonu, gazların ya da buharın katı yüzeyine adsorpsiyonundan çok daha karmaşıktır. Çünkü adsorpsiyon sisteminin bileşenlerinin sayısında bir artış olmuştur. Bu durumda çözünen maddenin sıvı çözücü ile katı adsorban arasında dağıldığı ve her iki yüzeyin çözünen madde için yarışır durumda olduğu düşünülebilir.

Adsorpsiyon derecesi, adsorplanan ve adsorbanın cinsine, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimi veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır. Adsorpsiyonda adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı olduğundan, adsorplayıcının geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekir.

#### *2.6.1. Adsorpsiyon Mekanizması*

Adsorpsiyon olayı, iki farklı fazın sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ileri gelir ve bunun socunda ara yüzeyde bir birikme olur(Gök, 2010). Derişimin artması halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir:

##### *2.6.1.1. Yüzey gerilimindeki değişikliklerden meydana gelen adsorpsiyon*

Bir çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

##### *2.6.1.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon*

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenererek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı, diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar.

### 2.6.1.3. Çözeltilerden katı üzerine adsorpsiyon

Çözünen maddelerin çözeltilerden katı yüzeyine adsorpsiyonu, gazların ya da buharın katı yüzeyine adsorpsiyonundan çok daha karmaşıktır. Çünkü adsorpsiyon sisteminin bileşenlerinin sayısında bir artış olmuştur. Bu durumda çözünen maddenin sıvı çözücü ile katı adsorban arasında dağıldığı ve her iki yüzeyin çözünen madde için yarışır durumda olduğu düşünülebilir.

Katı adsorbanlar kabaca polar ve apolar olmak üzere ikiye ayrılır. Polar yüzeylerde çözünen ile iyon-dipol ya da dipol-dipol etkileşimleri, dispersiyon (dağılma kuvvetleri) etkileşimlerinden daha baskındır. Apolar yüzeylerde ise tam tersidir. Polar adsorbanlara örnek olarak; alümina, baryum sülfat, kalsiyum karbonat, cam, iyon değiştirici reçineler, kuartz, silikajel, titanyum(IV) ve metalik oksitlerin çoğu ile zeolitler verilebilir. Apolar adsorbanlara örnek olarak; karbon siyahı, odun kömürü, grafit, organik reçineler, plastikler, parafin, metalik sülfatların çoğu sayılabilir. Çözünenler ve çözücü moleküller de aynı şekilde sınıflandırılabilir. Polar moleküller dipol momente sahiptir, grup ya da bağ olarak asimetrik elektrik yükü taşırlar. Apolar moleküller bu özelliklerden yoksundur. Adsorpsiyon yarışması, polar etkileşimlerle apolar etkileşimler arasında bir yarışma şeklinde de meydana gelebilir. Polar çözünenler polar fazda kalmaya, apolar moleküller apolar fazda kalmaya daha çok eğilim gösterirler. Polar adsorbanlar su ile ıslandıkları için ıslak yüzeye sahiptirler ve hidrofilik olarak adlandırılırlar. Apolar adsorbanlar ise su ile ıslanamazlar ve hidrofobik olarak anılırlar.

Genel adsorpsiyon davranışları şu kurallarla özetlenmiştir:

1. Katı faz sıvı faza karşı ne kadar düşük ara yüzey gerilimi gösterirse, sıvı adsorpsiyonu o kadar fazla olur.
2. Adsorpsiyon, çözelti içindeki maddenin çözünürlüğü ne kadar az olursa o maddenin adsorpsiyonu kadar fazla olur. Bu kuralın bir sonucu da iyi bir çözücünün iyi bir elüent olacağıdır.

### 2.6.2. Adsorpsiyon türleri

Gaz, sıvı veya herhangi bir çözültide çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonları katı bir maddenin yüzeyinde toplanması olarak tanımlanan adsorpsiyon işlemi fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşir.

Adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ dipol-dipol etkileşmesi, Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşuyorsa adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon az seçimseldir, katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyonun ısısı düşük olup çoğu gazlarda sıvılaşma mertebesinde ve adsorplanmış mol başına 10 kalori kadardır. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve hızlıdır. Bu adsorpsiyon türünde, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.

Adsorban ile adsorplanan arasında elektron aktarımı gerçekleşiyorsa, yani aralarında oluşan bağ kimyasal bağ ise adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonun enerjisi mertebesinde olup 20-100 kcal/mol civarındadır ve kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır. Ayrıca, birçok hallerde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir (Gök, 2010). Çizelge 2.10'da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde önemli olan parametreler verilmiştir.

**Çizelge 2.10. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması**

| <i>Parametre</i> | <i>Kimyasal adsorpsiyon</i>                          | <i>Fiziksel adsorpsiyon</i>                                          |
|------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Bağ Kuvveti      | Moleküller içinde                                    | Moleküller arasında                                                  |
| Adsorplayıcı     | Bazı katı maddeler                                   | Tüm katı maddeler                                                    |
| Adsorplanan      | Kimyasal reaktif maddeler                            | Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözülmüş maddeler |
| Tersinirlik      | Tersinir ve tersinmez olabilir                       | Tersinir                                                             |
| Hız              | Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir     | Hızlı ve diffüzyonla denetimli                                       |
| Entalpi Etkisi   | Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde | Daima ekzotermik, yoğunlaşma mertebesinde                            |

### 2.6.3. Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler

#### 2.6.3.1. Yüzey alanı

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

Adsorpsiyon adsorbanın yüzey alanı yanında kimyasal yapısına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı güçleri çok fazladır. Örneğin, basınç altında üzerinde su buharı geçirilmek suretiyle ısıtılmış olan kömür bu işlemi görmemiş olan kömüre göre çok daha aktiftir.

#### 2.6.3.2. Adsorplanan maddenin yapısı

Çözeltilerden herhangi bir maddeyi adsorplama olayında, adsorplamanın ani bir olay olduğu ve çözünen madde çözünürlüğünün adsorplama dengesini büyük oranda kontrol ettiği bilinmektedir. Adsorplama olayında çözünmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı vardır. Çözünürlük-adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir.

#### 2.6.3.3. pH

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı birkaç nedenle adsorplama hızını etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde

adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorplanma prosesi çözeltinin pH'ı tarafından engellenmektedir. Bu nedenle asidik ve bazik bileşenlerin iyonlaşma oranları, dolayısıyla çözeltinin iyonizasyon derecelerini kontrol ettiğinden pH, çözeltiden adsorpsiyon olayını etkilemektedir.

#### *2.6.3.4. Sıcaklık*

Adsorplama reaksiyonları genellikle ekzotermik olduğundan, sıcaklığın düşmesiyle genellikle adsorplama derecesi artar. Adsorplama prosesindeki entalpi değişmesi, adsorplama olayının ekzotermik veya endotermik bir reaksiyon olmasından veya kristallenme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

Adsorplama olayındaki ısı değişme miktarı, birim ağırlıkta çözünen maddenin adsorplanmasından yayılan toplam ısı olarak ifade edilir. Gaz fazı adsorplama ısıları, genellikle sıvı fazdaki adsorplamada açığa çıkan ısı miktarından fazladır.

Adsorplama hızının sıcaklığa bağlılığı, aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ile ifade edilir. Adsorpsiyon tipi, Arrhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi ile belirlenmektedir.

#### *2.6.3.5. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi*

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Adsorban maddeler polar ve apolar olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon (dağılma) kuvvetleri etkili olur. Adsorbanın gözenekli yapıda olması ve tanecik büyüklüğü de, adsorpsiyon olayını etkileyen önemli bir faktördür.

Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyon olayını etkiler. Bunlar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükü, polar karakteri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin çözündüğü çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

#### 2.6.4. Adsorpsiyon izotermi

Gaz ve sıvı moleküllerinin katı yüzeylerde adsorpsiyonuna ait bağıntılara adsorpsiyon izotermi denir. Diğer bir deyişle, sabit bir sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişim arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Farklı adsorpsiyon türlerine göre birçok farklı adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Raduskevich (D-R) izotermidir.

##### 2.6.4.1. Freundlich izotermi

İdeal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından türetilmiştir. Belirli bir adsorban miktarı için tarafından adsorplanan madde miktarı basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin madde molekülleri ile doyması ile artış hızı yavaşlar. Bu değişimi göstermek için aşağıda gösterilen Freundlich izotermi bağıntısı önerilmiştir.

$$x/m = kp^{1/n} \quad (2.15)$$

Burada x, m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı; p adsorplanan maddenin gaz ise kısmi basıncını, sıvı ise denge derişimini, k ve n sabitlerdir. Eşitlik 2.15'ün logaritması alınır;

$$\log x/m = \log k + 1/n \log p \quad (2.16)$$

eşitliği bulunur. Bu eşitliğe göre  $[\log x/m]$  ile  $[\log p]$  grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden  $1/n$ 'yi doğrunun y eksenini kestiği noktadan  $\log k$  bulunur. Burada k değeri adsorbanın, adsorplanan türlere olan ilgisi hakkında bilgi verirken,  $1/n$  değeri adsorpsiyon kuvvetleri ve adsorban yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif bölgelerin dağılımı ile ilgilidir.  $1/n$  değerinin ( $0 < 1/n < 1$ ) yüksek olması adsorban yüzeyinde güçlü sorpsiyon kuvvetlerinin etkin olduğu anlamına gelir. Freundlich eşitliği, adsorpsiyon potansiyel enerjilerinin üstel olarak dağıldığını kabul ederek türetilmiştir.

#### 2.6.4.2. Langmuir izotermi

Yüzey kimyasındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Adsorpsiyon sonucunda bir doygunluğa, denge durumuna varılır ve bu tüm katı yüzeyi kaplayan adsorplanmış maddenin bir tek tabaka oluşturmaya karşılık gelir. Yüzey atomlarının uyguladığı kuvvet, adsorplanan her bir molekülün çapından daha uzak mesafelerde etkili olmadığı için adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği her bir bölgeye (aktif bölge) birer tane molekül adsorplanır ve adsorplanan moleküllerin kendi aralarında bir etkileşim yoktur. Langmuir izotermi aşağıdaki kabullenmeleri yapmıştır;

1. Adsorplanmış olan madde tek tabaka molekülü halindedir.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarı katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı maddenin miktarı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı da daha önce bir tabaka molekül tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
4. Adsorplanmış moleküller dissosiye değildir, dissosyasyon halinde teori genelleştirilebilir.

Adsorbanın toplam yüzeyi S, kaplanan yüzey kesri  $\theta$  ise; kaplanan yüzey  $\theta S$ , serbest yüzey de  $(1 - \theta)S$  olur. Eğer adsorplananın gaz olduğu kabul edilirse, denge basıncı P,  $k_a$  ve  $k_d$  ile de adsorpsiyon ve desorpsiyon orantı katsayıları biçiminde gösterilecek olursa, dt zamanında,

$$k_a.P(1 - \theta)S.dt = k_d. \theta S.dt \quad (2.17)$$

olur. Buradan yola çıkarak,

$$k_d.(1 - \theta)P = k_d \quad (2.18)$$

$$\theta.(1 - \theta) = (k_d/k_d)P = bP \quad (2.19)$$

$$\theta = bP / (1 + bP) = n/n_m \quad (2.20)$$

$$P/n = 1/bn_m + P/n_m \quad (2.21)$$

eşitlikleri elde edilebilir. Çözültiden adsorpsiyon için P denge basıncı yerine  $C_e$  denge derişimi alınır. Adsorbanın g/birim kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarı n ile gösterilirse, eşitlik;

$$C_e/n = 1/b \cdot n_m + C_e/n_m \quad (2.22)$$

$[C_e/n]$  vs  $[C_e]$  çizilen grafiğin eğim ve y eksenini kestiği noktadan  $1/n_m$  ve  $1/b \cdot n_m$  değerleri bulunabilir. Bu şekilde elde edilen denklemin ortak çözümünden b sabiti ve  $n_m$  tek tabaka kapasitesi elde edilir.

#### 2.6.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin ve Radushkevich mikropor hacimlerinin dolması ile meydana gelen adsorpsiyonu açıklamak için bir teori ileri sürmüştür. Bu yaklaşım çıkış noktasını Eucken ve Polonyi tarafından öne sürülen adsorpsiyon potansiyel teorisinden almaktadır. Dubinin adsorpsiyon potansiyelini negatif yönde bir iş olarak,  $A = -\Delta G$ , ele almış ve adsorpsiyon ile termodinamik arasında bir ilişki kurmuştur. Geliştirdikleri kurama göre adsorbe olan katman çok tabakalı olduğundan Langmuir gibi iki boyutlu olarak ele alınmaz. Yüzey homojen değildir ve sorpsiyon potansiyeli sabit kabul edilmez.

D-R izoterm eşitliği,

$$X = X_m \cdot \exp(-K \cdot \epsilon^2) \quad (2.23)$$

şeklinde verilir.

Bu eşitliği doğru denkleme haline getirmek için logaritması alınırsa,

$$\ln X = \ln X_m - K \epsilon^2 \quad (2.24)$$

şekline dönüşür. Bu eşitlikte,

$X$  = Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mol/g)

$X_m$  = Adsorpsiyon kapasitesini (mol/g)

$K$  = Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ )

$E$  = Polanyi Potansiyeli  $E = RT \ln (1 + 1/C)$  (2.25)

$C$  = Maddenin çözeltideki derişimi (mol/L)

$R$  = Gaz sabiti ( $8,13 \times 10^{-3} \text{ kJ /mol.K}$ )

T=Sıcaklığı (K) ifade eder.

[lnX] vs [ $\varepsilon^2$ ] grafiğinin eğiminden K sabiti elde edilir. Ortalama sorpsiyon enerjisi ( $E_a$ ): bir mol maddenin çözeltilerden katı yüzey üzerine tutunduğunda serbest enerji değişimidir. Ortalama sorpsiyon enerjisi,

$$E_a = (-2K)^{-1/2} \quad (2.26)$$

Eşitliği ile hesaplanır. E değeri adsorpsiyon olayında etkin olan reaksiyon mekanizması ile ilgili fikir verir. E değeri 8-16 kJ/mol aralığında ise iyon değişimi söz konusudur. E değeri  $E < 8$  kJ/mol ise adsorpsiyon olayında fiziksel kuvvetler etkindir.  $E > 16$  kJ/mol durumunda adsorpsiyona etki eden mekanizma partikül difüzyonudur (Gök, 2010).

### 2.6.5. Adsorpsiyonun termodinamiği

Standart serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) gibi parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (2.27)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.28)$$

Burada ;

$\Delta G^0$  = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

$\Delta H^0$  = Entalpi değişimi, kJ/mol

$\Delta S^0$  = Entropi değişimi, J/K.mol

T= Mutlak sıcaklık (K)

R= Gaz sabiti=  $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol.K

$K_D$  = Dağılma sabiti ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) olarak tanımlanır.

$$\text{Dağılma sabiti, } K_d = [(C_0 - C_e)/C_e] \times V/m \text{ şeklinde tanımlanabilir} \quad (2.29)$$

Burada;

$C_0$  = Başlangıç çözelti derişimi (mol/ L)

$C_e$  = Çözeltideki metal iyonunun denge derişimi (mol/L)

V= Çözelti hacmi ( $\text{cm}^3$ )

m= Adsorban miktarı (g)

$$\log K_D = \Delta S/2.303R - \Delta H/2.303RT \quad (2.30)$$

elde edilebilir. Bu eşitlik esas alınarak  $[\log K_D]$  vs  $[1/T]$  grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ/2.303R$  ve kesim noktasından da  $\Delta S^\circ/2.303R$  değerleri elde edilir. Bu şekilde Van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirilmesinden  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  termodinamik parametrelerini hesaplamak mümkün olur.

$\Delta H^\circ$ 'nın pozitif değeri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir.  $\Delta G^\circ$ 'ın negatif değeri adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğunu gösterir. Ancak  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değeri sıcaklıkla azalıyorsa bu adsorpsiyonun kendiliğinden olabilirliğinin sıcaklıkla ters orantılı olduğunu gösterir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden istemli olarak gerçekleştiğini gösterir.

## 2.7. Kaynak Özetleri

Ayçık ve Ercan çalışmalarında (1997), kömür ve uçucu kül örneklerindeki uranyum, toryum ve potasyum radyoaktif elementlerinin derişimlerini gama spektrometresi tekniği ile belirlemişlerdir. Yatağan ve Milas ilçelerinde bulunan ve bölgeden çıkarılan düşük kaliteli linyit kullanan termik santralden alınan kömür ve uçucu kül örneklerindeki uranyum, toryum ve potasyum derişim aralıkları (ve ortalama değerleri) sırasıyla, 4-25 (16) ppm, 3-16 (10) ppm ve 218-596 (249) ppm olarak bulunmuştur. Uçucu kül örnekleri için derişim aralıkları (ve ortalama değerler) uranyum, toryum ve potasyum için sırasıyla, 21-43 (35) ppm, 10-31 (18) ppm ve 252-936 (774) ppm olarak bulunmuştur.

Baba ve arkadaşları çalışmalarında (2010), Çan termik santralinde kullanılan kömürün hem ağır metal hem de radyonüklit içeriğini değerlendirmişler ve literatürdeki çalışmalarla karşılaştırmışlardır. Çevre ve insan sağlığı açısından önemli olduğu bilinen eser elementlerin analizi ICP-AES tekniği ile yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Kömür örneklerindeki uranyum derişimi 0.5-64.5 ppm aralığında, toryum derişimi ise 0.3-35.2 ppm aralığında bulunmuştur.

Baba ve arkadaşları çalışmalarında (2002), Yatağan Termik Santralinde farklı yerlerden alınan kömür örnekleri ve yanma ürünleri olan uçucu kül ve dip küllü

örneklerinde % K, U-238 ve Th-232 aktivite derişimlerini radyokimyasal olarak analiz etmişlerdir. Ayrıca santral civarında bulunan yeraltı sularındaki toplam radyum aktivite derişimlerini ölçmüşlerdir. Uranyum derişim aralıkları kömür örneklerinde 8.58-20.49 ppm, uçucu kül örneklerinde 6.40-36.40 ppm olarak bulunmuştur. Uçucu ve dip külü örneklerindeki uranyumun aktivite derişiminin beslenen kömürdeki uranyum derişiminden daha büyük olduğu, yanma sonucu zenginleşen radyonüklitler uygun yöntemlerle bertaraf edilmezse yüzey ve yeraltı sularında kirliliğe sebep olacağı belirtilmiştir.

Papastefanou çalışmasında (2010), Yunanistan'da bulunan termik santral için kömür ve uçucu kül örneklerindeki doğal radyonüklitlerin (U-238, Th-232 ve K-40) derişimlerini gama spektrometresi tekniği ile değerlendirmiştir. Kömür ve uçucu küldeki U-238 aktivite derişimi sırasıyla 117-435 Bq/kg ve 262-950 Bq/kg, Th-232 aktivite derişimi sırasıyla 9-41 Bq/kg ve 27-68 Bq/kg, K-40 aktivite derişimi 59-227 Bq/kg ve 204-382 Bq/kg olarak bulmuştur.

Gür ve Yaprak çalışmalarında (2010), Yatağan Termik Santrali çevresinde radyonüklitlerin yayılmasından kaynaklanan çevresel kirliliği incelemek için yaptıkları çalışmada U-238, Th-232 ve K-40 radyonüklit derişimlerini kömür, dip külü, uçucu kül ve toprak örnekleri için gama spektrometresi tekniği ile analiz etmişlerdir. U-238 aktivite derişimi kömürde  $80 \pm 22$  Bq/kg; uçucu külde  $334 \pm 60$  Bq/kg; dip külünde  $276 \pm 51$  Bq/kg; toprakta  $32 \pm 9$  Bq/kg olarak, Th-232 için kömürde  $37 \pm 3$  Bq/kg; uçucu külde  $107 \pm 7$  Bq/kg; dip külünde  $95 \pm 14$  Bq/kg; toprakta  $37 \pm 16$  Bq/kg, K-40 için kömürde  $190 \pm 22$  Bq/kg; uçucu külde  $618 \pm 29$  Bq/kg; dip külünde  $552 \pm 22$  Bq/kg; toprakta  $455 \pm 165$  Bq/kg olarak bulmuşlardır.

Lu ve Zhao çalışmalarında (2012), Çin de bulunan Baqiao termik santrali etrafındaki toprak örneklerinde doğal radyonüklitlerin derişimlerini gama spektrometresiyle ölçmüşler ve radyolojik açıdan risk değerlendirmesi yapmışlardır. Bulunan sonuçları literatürde bulunan değerlerle karşılaştırmışlardır. Toprak örneklerindeki U-238, Th-232 ve K-40 ortalama derişimleri sırasıyla 36.1, 51.1 ve 733.9 Bq/kg olarak bulmuşlardır. Sonuçların dünya ortalamalarının üzerinde olduğu rapor edilmiştir.

Bednar ve arkadaşları çalışmalarında (2007), uranyumun humik asit gibi organik maddelerle etkileşimini incelemişler ve organik maddelerin uranyumun toprak gibi çevre örneklerinde hareketliliği üzerinde etkisi olduğunu göstermişlerdir.

Topraktaki organik madde miktarı artıkça uranyumun hareketinin arttığı sonucuna varmışlardır.

Brown ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında (1998), Avusturalya'da bulunan uranyum minerallerindeki uranyum ve diğer alışılmış kirleticilerin (Mg, Ca, Fe vs.) yeraltı sularına hareketi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Laboratuvar ortamında bazı modellemeler kullanarak yaptıkları çalışmada elde edilen sonuçlara göre, çalışma alanındaki toprak örneklerinde üst tabakalarında daha çok uranyum bulunduğu yani uranyumun hareket etmediği diğer alışılmış kirleticilerin yeraltı sularına ulaştığını bulmuşlardır. Bunu da toprağın yapısında bulunan demir oksitlerin sıkı bir şekilde uranyumu adsorpladığı ve diğer kirleticilerin özellikle yağmur sularıyla yeraltı sularına ulaştığı şeklinde yorumlamışlardır.

Payne ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında (2006), kuzey Avusturalya'da bulunan uranyum depolarındaki uranyumun ve bozunma serisindeki diğer radyonüklitlerin hareketliliği konusunda çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar hem toprak hem de sulu ortamlar için yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre uranyumun hareket etmediği bulunmuştur. Bu hareketsizliğin sebebi olarak ta bölgede bulunan demir oksit gibi minerallerin uranyum için iyi bir adsorplayıcı olduğu sonucuna varmışlardır. Yapılan çalışmanın gelecekte yapılacak benzer çalışmalar için iyi bir model olacağını belirtmişlerdir.

Zhiwei ve arkadaşları çalışmalarında (2009), attapulgit kil ile sulu ortamlardan U(VI)'nin alınması için sorpsiyon çalışmalarında bulunmuşlardır. Adsorbanın karakterizasyon çalışmalarında FTIR, X-ışınları ve asit baz titrasyonunu kullanmışlardır. U(VI)'nin yüzeye tutulmasında pH, humik madde ve iyonik kuvvete oldukça bağlı olduğunu görmüşlerdir. Humik madde miktarı arttıkça yüksek kompleks oluşturma yeteneğinden dolayı U(VI)'nin adsorpsiyonunun arttığını, düşük pH değerlerinde de yine adsorpsiyonun arttığını görmüşlerdir.

Sadeghi ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında (2009), katı destek olarak silikajeli suların sertliğinin giderilmesinde de oldukça faydalı olan müreksit ile modifiye ederek yeni bir adsorban geliştirmişler ve bu adsorbanı yer altı sularından ve sentetik deniz suyundan U(VI)'nin almak için kullanmışlardır. Sentezlenen yeni adsorbanın sorpsiyon kapasitesinin 1.13 mmol/g olduğu bulunmuştur.

Sadeghi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada (2008), sulu ortamlardan U(VI)'nın alınması için yeni bir adsorban geliştirmişler. Bunun için silikajeli sulfasalizin ile modifiye etmişlerdir. Sorpsiyon çalışmalarında pH, etkileşim zamanı, sorbent miktarı, örnek ve eluent hacmi gibi parametrelerin sorpsiyon üzerine etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, yeni adsorbanın sorpsiyon kapasitesinin 1.15 mmol/g olarak bulmuşlardır. Geliştirilen bu adsorbanı sulu ortamlardan uranyumun alınması için kullanmışlardır.

Donia ve arkadaşları çalışmalarında (2009), polimerik yapıda reçine sentezleyerek sulu ortamlardan U(VI)'nın alınması üzerine çalışmışlardır. Deneylerde batch ve kolon teknikleri farklı reaksiyon koşullarında denenmiş ve maksimum adsorplama kapasitesi hesaplamıştır. Adsorbanın geri kazanılma yüzdesi %97 olarak bulunmuştur.

Metilda ve arkadaşları çalışmalarında (2005), Amberlit XAD-4 reçinesi süksinik asitle bazı kimyasal reaksiyonlardan sonra işlevsel hale getirilerek U(VI)'nın zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde kullanılmıştır. Elde edilen reçinenin IR, elementel analiz ve TGA gibi yöntemlerle yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Denemelerde hem batch hem de kolon yöntemleri kullanılmış, optimum çalışma pH değerinin 4.5-8 arasında olduğu görülmüş ve elüsyon işlemleri 5 ml 1.0 M HCl ile yapılmıştır. İlave olarak, adsorpsiyon olayının termodinamik ve kinetik çalışmaları yapılmış adsorpsiyon olayının nasıl gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu yöntemin hem toprak hem de sediment örneklerine başarıyla uygulanabileceği görülmüştür.

Aydın ve Soylak yaptıkları çalışmalarında (2007), U(VI) ve Th(IV) iyonlarını ayırmak ve zenginleştirmek amacıyla basit ve etkili bir yöntem olan Duolit XAD761 reçinesini kullanmışlardır. Bu çalışmada önce 9-fenil-3 fluron şelat yapıcı ajan olarak kullanılmış daha sonra reçineden bu çözelti geçirilerek reçine üzerine çapraz bağlanma yoluyla adsorplanması sağlanmıştır. Reçineden U(VI) ve Th(IV) 2M HCl ile alınmıştır ve ICP-MS ile analizi yapılmıştır. Çalışma üzerinde pH, örnek hacmi, adsorban miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. U(VI) ve Th(IV) iyonları için zenginleştirme faktörü 30 olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntemle çevresel örneklerdeki eser miktarda bulunan uranyum ve toryum miktarı zenginleştirilerek ICP-MS ile kolayca belirlenebileceği gösterilmiştir.

Carvalho ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında (1998), su örneklerinde eser miktarda bulunan uranyumun X-ray floresans spektrometresi ile ölçülmesinden önce değiştirilmesi için uranyumun toz halindeki poliüretan köpük (PUF) üzerine adsorpsiyonunu sağlamışlardır. Kompleksleştirici olarak salisilat kullanılmış ve böylece ppb seviyesindeki uranyumu uranyum-salisilat kompleksi olarak pH 4 değerinde PUF üzerine adsorplanmıştır. Bu yöntemle ölçme limiti 5.5 ppb olarak bulunmuş ve atık suları, deniz suyu gibi örneklerle uygulanabileceğini göstermişlerdir.

Yousefi ve arkadaşları çalışmalarında (2009), mezogözenekli silikajeli 5-nitro-2-furalaldehitte modifiye ederek etkili bir sorbent sentezlemişler ve sulu ortamlardan U(VI) ve Th(IV) almak için kullanmışlardır. Optimal koşullar altında yaptıkları çalışmalarda analit iyonlar pH 5.5'de sorpsiyonları gerçekleşmiş ve geri alma işlemlerinde 1.0 ml 1.0 M HCl kullanmışlardır. 100 ml örnek hacmi için deriştirme faktörünü 100 olarak bulmuşlardır. U(VI) ve Th(IV) için belirleme limitini 0.3 ppb, geliştirilen yeni adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini U(VI) için 47 mg/g, Th(IV) için 49 mg/g olarak hesaplamışlardır. Sentezlenen sorbent kararlı, tekrar kullanılabilir, yüksek adsorplama kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı sulu ortamlar için uygulanabilir olduğunu göstermişlerdir.

Aytaş ve arkadaşları çalışmalarında (1999), Kieselguhr ile sulu ortamlardan U(VI) iyonu alınması çalışmaları yapmışlardır. Çalışmada 4 farklı tipteki Kieselguhr için uranyumu adsorplama kapasitesi incelenmiştir. Sorpsiyon mekanizması üzerinde pH, etkileşim zamanı, sıcaklık ve uranyum derişimi gibi parametreleri incelemişler ve maksimum adsorplama koşullarını belirlemişlerdir. Ayrıca termodinamik çalışmalar sonunda adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu bulmuşlardır.

Mellah ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında (2006), sulu ortamlardan batch tekniğini kullanarak U(VI) iyonunu aktif karbon ile alma çalışmaları yapmışlardır. U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda pH, sıcaklık, uranyum başlangıç derişimi ve etkileşim zamanı gibi parametreleri incelemişler ve uygun çalışma koşullarını belirlemişlerdir. Optimum çalışma koşulları, etkileşim zamanı 240 dakika, pH  $3.0 \pm 0.1$ , uranyum başlangıç derişimi 100 ppm ve sıcaklığı 293.15 K olarak belirlenmiştir ve aktif karbonun U(VI) iyonunu adsorplama kapasitesini 28.30 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasının termodinamik çalışmaları da yapılarak  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  gibi parametreleri hesaplanmıştır.

Starvin ve Rao çalışmalarında (2004), eser miktardaki U(VI) iyonunu diğer inorganik maddelerden ayırmak ve zenginleştirmek için aktif karbonu diarilazobisfenol ile modifiye ederek yeni bir katı destek sentezlemişlerdir. Kolon çalışmaları pH 4.0–5.0 arasında gerçekleştirilmiş, U(VI) iyonu 1.0 M HCl ile kolondan alınmış ve Arsenazo-III spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Yöntemin ölçme limiti 5 ppb olarak belirlenmiş ve yöntem toprak ve sediment örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

El-Shahat ve arkadaşları çalışmalarında (2007), sulu ortamlardan U(VI) iyonunu almak ve zenginleştirmek için poliüretan köpüğü metilen mavisi, Brilliant yeşili gibi farklı boyar maddelerle tutturarak yeni bir adsorban geliştirmişlerdir. Geliştirilen adsorbanın UV/VIS, IR ve TGA ile yapı analizini yapmışlar ve denemelerde batch yöntemini kullanmışlardır. U(VI) iyonunun maksimum tutunmasının pH 1–4 arasında gerçekleştiğini, zenginleştirme faktörünün yaklaşık 40 olduğunu ve adsorbanın geri kullanımının ise % 100'e yakın olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca hesaplanan termodinamik değerlerden adsorpsiyon mekanizmasının kendiliğinden gerçekleştiğini göstermişlerdir.

Singh ve arkadaşları çalışmalarında (2006), Amberlit XAD-4 reçinesini 8-hidroksi kinolin ile modifiye ederek sulu ortamlardan U(VI) iyonunun alınmasında katı destek olarak kullanmışlardır. Bu çalışmayı pH 4-5.5 arasında gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada 1 g modifiye reçine kullanarak 300 ml sulu çözeltiden 10 µg uranyum almışlar ve zenginleştirme faktörünü 200 olarak bulmuşlardır. Kolon denemeleri ile yapılan çalışmada metanol-HCl karışımı ile uranyumu geri alım işlemleri yapılmış ve arsenazo (III) spektrometrik yöntemiyle çözeltilerdeki U(VI) iyonunun miktarı tayin edilmiştir.

Xua ve arkadaşları çalışmalarında (2010), yeni adsorban olarak kollajen-tanin reçine (CTR) sentezlemişler ve adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. U(VI) iyonunun (CTR) adsorban üzerine adsorpsiyonunda pH'ın oldukça etkili olduğunu ve optimal pH değerinin 5-6 olduğunu bulmuşlardır. U(VI) başlangıç derişimini 1.0 mmol/L olarak, 303 K ve pH 6 değerinde yaptıkları denemelerde adsorpsiyon kapasitesini 0.91 mmol/g U(VI) olarak bulmuşlardır. Sentezlenen bu yeni adsorbanın ile U(VI) iyonunun alınmasında oldukça etkili olduğunu bulmuşlardır.

Yongsheng ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında (2010), sentezledikleri benzoiltiyöüre ile aktif karbonu modifiye ederek U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda

katı destek olarak kullanmışlardır. IR ve elementel analiz teknikleri ile sentezlenen maddenin karakterizasyon çalışmalarını yapmışlardır. Modifiye edilen aktif karbon için U(VI) iyonunu tutma kapasitesi uygun çalışma koşullarında 82 mg/g olarak bulmuşlardır. Ayrıca adsorpsiyon çalışmalarına ortam sıcaklığı, etkileşim zamanı, çözelti pH, başlangıç U (VI) iyonu derişimi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması için  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  gibi termodinamik parametreler hesaplanmış ve prosesin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği bulunmuştur.

Kütahyalı ve arkadaşları çalışmalarında (2004), kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon hazırlamışlar ve elde edilen aktif karbonla sulu atık çözeltilerinden U(VI) iyonunu alma çalışmaları yapmışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, ortam sıcaklığı, etkileşim süresi gibi parametrelerin etkisi incelenmiş, ayrıca yabancı iyonların adsorpsiyona etkisi de incelenmiştir. Çalışmada çevresel sulu atıklarda uranyum kirliliğine gidermek için yeni bir adsorban geliştirildiği rapor edilmiştir.

Zhao ve arkadaşları çalışmalarında (2010), silikajel birtakım sentez basamaklarıyla benzoiltiyoüre ile modifiye (immobilize) edilerek sulu ortamlardan U(VI) iyonunun alınmasında ve zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiğin ve modifiye edilen silikajelin yapısı FTIR ile aydınlatılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında batch ve kolon teknikleri kullanılmış, modifiye silikajelin adsorpsiyon kapasitesi 0.85 mmol/g olarak bulunmuştur. Yöntem sentetik çözeltilere ve toprak örneklerine uygulanmıştır.

Aytaş ve arkadaşları çalışmalarında (2009), termal olarak aktive ettikleri bentonit üzerine sulu ortamlardaki U(VI) iyonunun adsorpsiyonu çalışmalarını yapmışlardır. Katı sorbent olan bentonitin karakterizasyonu FTIR, DTA-TG spektral analizleri ve yüzey analizi gibi yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Adsorpsiyon üzerine pH, etkileşim zamanı, U(VI) iyonu başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon izotermlerine bakılarak adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır. Termodinamik parametreler de hesaplanmış, kolay bulunabilen ve ucuz bir sorbent olan bentonitin sulu ortamlardaki U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda kullanılabileceği belirtilmiştir.

Mohite ve Jadhav çalışmalarında (2003), U(VI) iyonu için seçici ve oldukça etkili ayırma yöntemi olan bir crown eteri türevi olan poly(dibenzo-18-crown-6) ile kolon çalışmalara U(VI) iyonu alım denemeleri yapmışlardır. Ayırma işlemi askorbik asitli ortamda yapılmıştır. U(VI) nın kolondan alınması işlemlerinde 2.0–8.0 M HCl ve 2.0–5.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile gerçekleştirilmiştir. Bir crown eter olan poly(dibenzo-18-crown-6)'nın adsorplama kapasitesini 0.92±0.01 mmol/g olarak bulmuşlardır. Bu yöntem jeolojik örneklerle başarıyla uygulanmış 5 ppm derişimdeki U(VI)'nın ortamdan alınmasını ve belirlenmesini mümkün kılmıştır. Yöntem oldukça basit, hızlı, seçici ve tekrar kullanabilirliğini (yaklaşık±2%) olarak bulmuşlardır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Yatağan Termik Santrali kül dağında bulunan uranyumun topraktaki hareketliliğinin ve yeraltı sularına geçişinin incelenmesi, yeraltı sularında bulunan uranyumun deriştirilmesi için yeni maddelerin sentezlenerek yöntem geliştirilmesini amaçlayan bu çalışmada dip külü, uçucu kül, toprak ve yeraltı suyu örnekleri ile çalışılmıştır.

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Çalışmada kullanılan cihazlar

**İnfrared Spektrometre:** Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Thermo Scientific, Nicolet IS10–ATR model spektrofotometre ile alınmıştır.

**Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometre:** Sentezlenen bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Ege Üniversitesi E-Biltem NMR Uydu Laboratuvarı'nda bulunan Bruker AVANCE' nin 300 MHz'lik cihazı ile alınmıştır.

**Erime Noktası Tayin Cihazı:** Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Büchi SMP-20 model cihaz ile tayin edilmiştir.

**Elementel Analiz:** Sentezi yapılan bileşik ve katı fazların elementel analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan LECO, CHNS-932 model cihazda yapılmıştır.

**UV-Visible Spektrofotometre:** Batch yöntemiyle yapılan U(VI) iyonunun katı desteğe adsorpsiyon çalışmalarından sonra çözeltideki U(VI) iyonunun derişimleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu marka UV-1601 model UV-Visible spektrofotometre ile yapılmıştır.

**İnkübatör Çalkalayıcı:** Batch yöntemiyle gerçekleştirilen U(VI) iyonunun adsorpsiyon çalışmaları Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan ZHWY-200D model sıcaklık ayarlı çalkalayıcı ile yapılmıştır.

**Elek Sistemi:** Kül ve toprak örneklerinin eleme işlemi Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Retsch marka AS 200 model elek sistemi ile yapılmıştır.

**pH Metre:** Çözeltilerin pH değerleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Hanna marka HI 8314 model pH metre kullanılarak belirlenmiştir.

**İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometre:** Batch çalışmasında matriks etkisi ve geliştirilen yöntemin gerçek örneklerle uygulanması sonrası çözeltilerde mevcut farklı metal iyon derişimlerinin belirlenmesinde Muğla Halk Sağlığı Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Optime 2100 DV model ICP-OES kullanılmıştır.

**Gama Spektrometresi:** Toprak, kül ve yeraltı suyu örneklerinde radyonüklit aktivite derişimleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan HPGe (High Purity Germanium) 110 cc kuyu tipi dedektörlü gama spektrometresi ile bulunmuştur.

**BET Yüzey Alanı Analizi:** Sentezlenen katı adsorbanların yüzey alanları Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Quantachrome Autosorp 1-MP ile 77 K'de azot adsorpsiyonu ile belirlenmiştir.

**Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi:** Sentezlenen katı adsorbanların yüzey karakterizasyonu Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezinde bulunan JEOL marka JSM-7600F model SEM cihazı ile yapılmıştır.

**X-Işını Floresans Analizi:** Kül örneklerinin elementel analizleri Türkiye Atom Enerji Kurumu SANAEM Laboratuvarlarında bulunan multi-element analizörlü, yüksek performanslı Oxford <sup>2000</sup>EDXRF sistemi ile Rh hedef kullanılarak Si(Li) dedektörlü XRF spektrometresinde analiz edilmiştir.

**X-Işını Difraksiyon Analizi:** Kül örneklerinde kristal yapı analizi Türkiye Atom Enerji Kurumu SANAEM Laboratuvarlarında bulunan 30 kV/ 15mA'de yüksek güçlü Cu-K<sub>α</sub> kaynağı kullanılarak Rigaku Miniflex difraktometre ile yapılmıştır.

### 3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler yüksek saflık derecesine sahip olup Merck veya Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Çalışmada bidestile su kullanılmıştır. Uranyumun deriştirilmesi çalışmalarında, 100 mg/L'lik ana stok çözelti  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) tuzunun bidestile suda çözünmesiyle hazırlanmış ve günlük olarak istenilen miktarlarda seyreltilmesiyle kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında pH'ı ayarlamak için 0,1 mol/L sodyum hidroksit (NaOH) ve 0,1mol/L hidroklorik asit (HCl) çözeltileri kullanılmıştır. Çalışma ortamının tamponlanması gerektiğinde 0,01mol/L sodyum asetat/Asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ) tampon çözeltisi kullanılmıştır. Her deneysel çalışmada kör (blank) örnek kullanılmıştır.

### 3.1.3. Örneklem b6lgesi ve Yatağan termik santrali

Yatağan Termik Santrali, sanayide başka amaçla kullanılamayan Muğla-Yatağan linyit havzasındaki düşük kalorili kömürün değerlendirilmesi ve ulusal enerji sistemimizin ihtiyacının karşılanması maksadıyla 1975 yılında yatırım programına alınmıştır. Santral bu amaçla Yatağan İlçesine 3 km. uzaklıktaki 1.163.000 m<sup>2</sup> 'lik bir alan üzerine kurulmuştur (şekil 3.1). Muğla yöresi yurdumuzun en önemli kömür havzalarından birisidir ve Türkiye Kömür İşletmesi ve Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafından 800 milyon ton kullanılabilir kömür varlığı olduğu ifade edilmektedir. Isıl değeri 1750-2100 kcal/kg aralığında değişen yöredeki mevcut linyit yatakları; Turgut (115 Mton), Eskişehir (128. 566 Mton), Bayır (109.062 Mton), Tınaz (43 Mton) ve Bağyaka (19.556 Mton) Yatağan Termik Santralini beslemektedir. Yatağan Termik Santralini beslemektedir. Yatağan Termik Santralinin günlük kömür ihtiyacı ortalama 18.000 ton olup, yanma sonucunda yaklaşık 5.000 ton uçucu kül ve dip külü atık olarak çıkmaktadır (Gür, 2006). Açığa çıkan küller 2 km uzaklıktaki kül stok sahasında depolanmaktadır (şekil 3.2- 3.3).



**Şekil 3.1. Yatağan Termik Santrali (YaCCP)**



**Şekil 3.2. Yatağan Termik Santrali kül stok alanı**



**Şekil 3.3. Yatağan Termik Santrali kül boşaltım alanı**

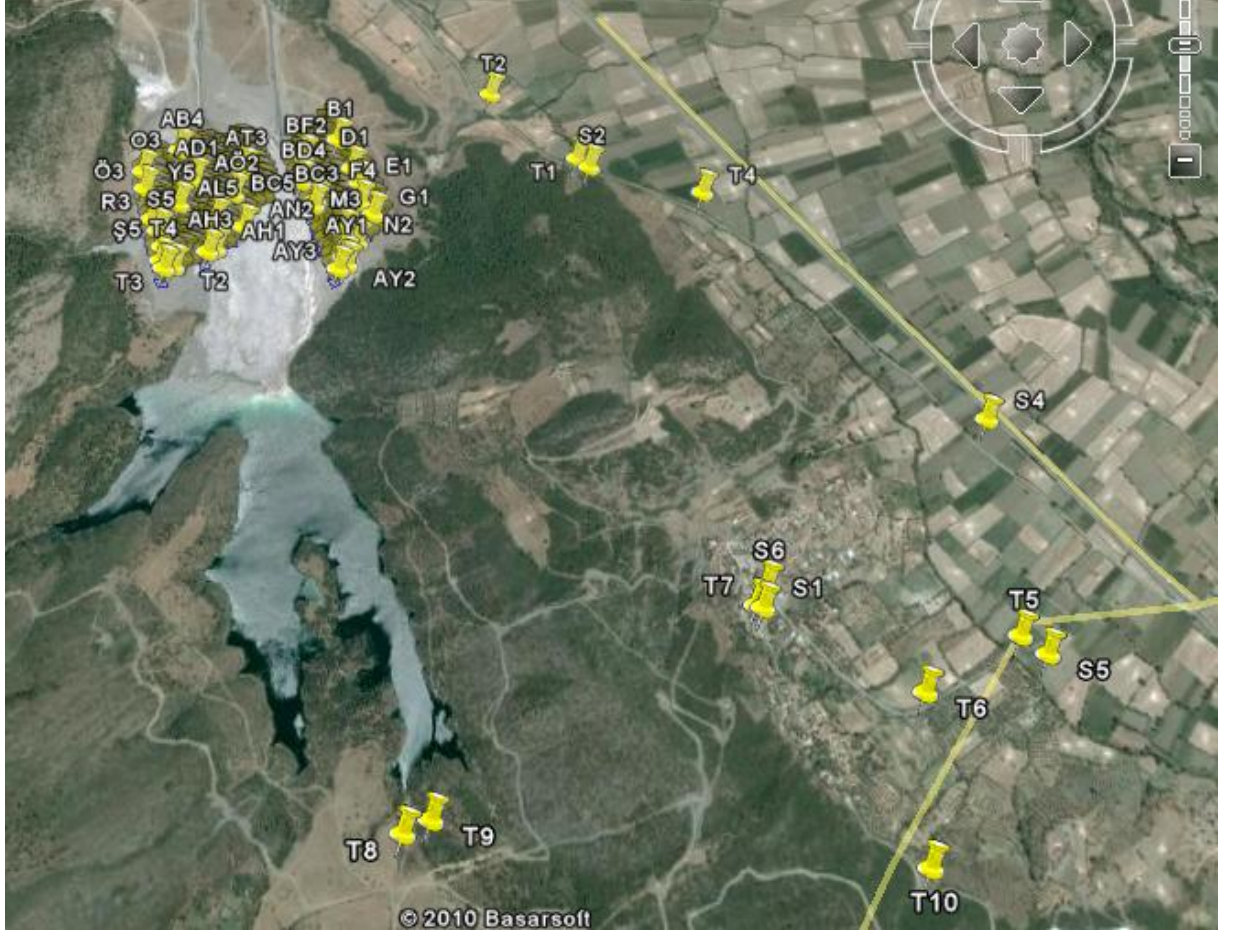
### **3.2. Deneysel Kısım**

#### **3.2.1.Kül ve toprak örneklerinin alınması**

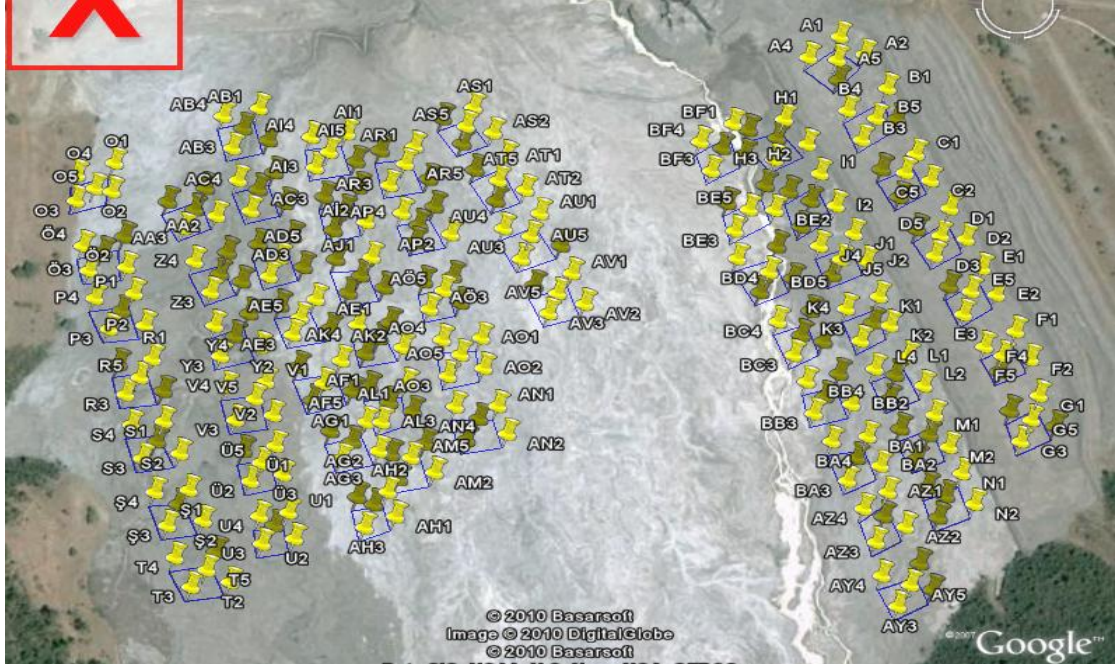
Yatağan termik santralinde kül dağının bulunduğu bölgede toprak ve kül örnekleme yapmak için yaklaşık 500 m<sup>2</sup>'lik dikdörtgen şeklinde örnekleme alanları oluşturulmuştur. Zarf yöntemiyle 5 noktanın seçildiği alanlarda köşelerden 4 ve orta noktadan 1 olmak üzere toplam 5 örnek alınarak örnek noktasını temsil eden örnekler oluşturulmuştur. Bu şekilde kül dağının yaklaşık 100.000 m<sup>2</sup>'lik bölümünde kül dağını temsil edecek şekilde 57 örnekleme noktasından 285 örnek alınmıştır. Her bir örnekleme noktasının ilk 20 cm'lik üst katmanı atıldıktan sonra örnekleme işlemi yapılmıştır.

Kül dağının olduğu bölgeye en yakın yerleşim yeri olan Kapubağ Köyünden aynı yöntemle 10 farklı örnekleme noktasından toprak örnekleri alınmıştır. Örnekleme noktalarının koordinatları GPRS cihazı ile belirlenmiştir. Kül örnekleme noktalarının

koordinatları Şekil 3.4-5’de, Çizelge 3.1’de ve toprak örnekleme noktalarının koordinatları Şekil 3.4-5’de ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Toprak(T) ve yeraltı suları (S) örnekleme alanı



Şekil 3.5. Kül örnekleme noktaları ve kodlaması

Çizelge 3.1. Kül örnekleme koordinatları

| Örnekleme Noktası | Koordinatlar       | Örnekleme Noktası | Koordinatlar       |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| A1                | 35622918E 4114028N | B1                | 35597117E 4130183N |
| A2                | 35597103E 4130206N | B2                | 35597123E 4130162N |
| A3                | 35597088E 4130188N | B3                | 35597103E 4130147N |
| A4                | 35597070E 4130203N | B4                | 35597094E 4130167N |
| A5                | 35597087E 4130202N | B5                | 35597111E 4130162N |
| C1                | 35597135E 4130138N | D1                | 35597156E 4130101N |
| C2                | 35597144E 4130120N | D2                | 35597166E 4130080N |
| C3                | 35597126E 4130108N | D3                | 35597148E 4130068N |
| C4                | 35597115E 4130127N | D4                | 35597137E 4130086N |
| C5                | 35597129E 4130125N | D5                | 35597151E 4130082N |
| E1                | 35597176E 4130060N | F1                | 35597197E 4130017N |
| E2                | 35597185E 4130042N | F2                | 35597206E 4129998N |
| E3                | 35597166E 4130028N | F3                | 35597188E 4129989N |
| E4                | 35597157E 4130047N | F4                | 35597179E 4130006N |
| E5                | 35597170E 4130044N | F5                | 35597190E 4130000N |
| G1                | 35597212E 4129973N | H1                | 35597057E 4130160N |
| G2                | 35597222E 4129952N | H2                | 35597071E 4130143N |
| G3                | 35597202E 4129941N | H3                | 35597052E 4130132N |

**Çizelge 3.1.** (devam)

| Örnekleme | Koordinatlar |          | Örnekleme | Koordinatlar |          |
|-----------|--------------|----------|-----------|--------------|----------|
| Noktası   |              |          | Noktası   |              |          |
| G4        | 35597195E    | 4129962N | H4        | 35597036E    | 4130152N |
| G5        | 35597208E    | 4129956N | H5        | 35597053E    | 4130147N |
| I1        | 35597079E    | 4130123N | J1        | 35597100E    | 4130082N |
| I2        | 35597089E    | 4130101N | J2        | 35597108E    | 4130063N |
| I3        | 355977069E   | 4130086N | J3        | 35597088E    | 4130053N |
| I4        | 35597061E    | 413011N  | J4        | 35597080E    | 4130073N |
| I5        | 35597074E    | 4130104N | J5        | 35597093E    | 4130064N |
| K1        | 35597116E    | 4130039N | L1        | 35597134E    | 4129998N |
| K2        | 35597123E    | 4130019N | L2        | 35597144E    | 4129978N |
| K3        | 35597106E    | 4130008N | L3        | 35597124E    | 4129968N |
| K4        | 35597097E    | 4130030N | L4        | 35597115E    | 4129989N |
| K5        | 35597113E    | 4130021N | L5        | 35597127E    | 4129985N |
| M1        | 35597151E    | 4129958N | N1        | 35597168E    | 4129918N |
| M2        | 35597160E    | 4129936N | N2        | 35597176E    | 4129897N |
| M3        | 35597141E    | 4129927N | N3        | 35597155E    | 4129887N |
| M4        | 35597131E    | 4129948N | N4        | 35597148E    | 4129908N |
| M5        | 35597148E    | 4129944N | N5        | 35597159E    | 4129902N |
| O1        | 35596664E    | 4130119N | Ö1        | 35596671E    | 4130068N |
| O2        | 35596663E    | 4130099N | Ö2        | 35596673E    | 4130047N |
| O3        | 35596642E    | 4130092N | Ö3        | 35596651E    | 4130044N |
| O4        | 35596642E    | 4130110N | Ö4        | 35596647E    | 4130061N |
| O5        | 35596653E    | 4130101N | Ö5        | 35596659E    | 4130057N |
| P1        | 35596678E    | 4130029N | R1        | 35596690E    | 4129984N |
| P2        | 35596685E    | 4130007N | R2        | 35596697E    | 4129962N |
| P3        | 35596664E    | 4130004N | R3        | 35596675E    | 4129959N |
| P4        | 35596655E    | 4130025N | R4        | 35596670E    | 4129980N |
| P5        | 35596671E    | 4130017N | R5        | 35596683E    | 4129971N |
| S1        | 35596698E    | 4129941N | Ş1        | 35596714E    | 4129894N |
| S2        | 35596708E    | 4129919N | Ş2        | 35596723E    | 4129873N |
| S3        | 35596686E    | 4129915N | Ş3        | 35596702E    | 4129869N |
| S4        | 35596679E    | 4129938N | Ş4        | 35596694E    | 4129892N |
| S5        | 35596694E    | 4129927N | Ş5        | 35596708E    | 4129884N |
| T1        | 35596731E    | 4129852N | U1        | 35596775E    | 4129885N |
| T2        | 35596740E    | 4129831N | U2        | 35596777E    | 4129862N |
| T3        | 35596717E    | 4129827N | U3        | 35596758E    | 4129858N |
| T4        | 35596703E    | 4129850N | U4        | 35596756E    | 4129877N |

**Çizelge 3.1.** (devam)

| Örnekleme<br>Noktası | Koordinatlar |          | Örnekleme<br>Noktası | Koordinatlar |          |
|----------------------|--------------|----------|----------------------|--------------|----------|
| T5                   | 35596726E    | 4129839N | U5                   | 35596765E    | 4129871N |
| Ü1                   | 3559767E     | 4129930N | V1                   | 35596757E    | 4129970N |
| Ü2                   | 35596750E    | 4129901N | V2                   | 35596762E    | 4129947N |
| Ü3                   | 35596869E    | 4129906N | V3                   | 35596740E    | 4129943N |
| Ü4                   | 35596745E    | 4129922N | V4                   | 35596770E    | 4129906N |
| Ü5                   | 35596765E    | 4129871N | V5                   | 35596751E    | 4129958N |
| Y1                   | 35596746E    | 4130017N | Z1                   | 35596732E    | 4130059N |
| Y2                   | 35596753E    | 4129994N | Z2                   | 35596741E    | 4130039N |
| Y3                   | 35596730E    | 4129987N | Z3                   | 35596723E    | 4130031N |
| Y4                   | 35596726E    | 4130008N | Z4                   | 35596713E    | 4130052N |
| Y5                   | 35596738E    | 4130001N | Z5                   | 35596728E    | 4130044N |
| AA1                  | 35596718E    | 4130103N | AB1                  | 35596748E    | 4130159N |
| AA2                  | 35596725E    | 4130084N | AB2                  | 35596754E    | 4130137N |
| AA3                  | 35596706E    | 4130075N | AB3                  | 35596733E    | 4130131N |
| AA4                  | 35596696E    | 4130093N | AB4                  | 35596727E    | 4130153N |
| AA5                  | 35596712E    | 4130088N | AB5                  | 35596739E    | 4130145N |
| AC1                  | 35596758E    | 4130115N | AD1                  | 35596770E    | 4130071N |
| AC2                  | 35596765E    | 4130094N | AD2                  | 35596781E    | 4130049N |
| AC3                  | 35596745E    | 4130088N | AD3                  | 35596757E    | 4130043N |
| AC4                  | 35596737E    | 4130109N | AD4                  | 35596750E    | 4130065N |
| AC5                  | 35596749E    | 4130103N | AD5                  | 35596736E    | 4130108N |
| AE1                  | 35596785E    | 4130028N | AF1                  | 35596801E    | 4129986N |
| AE2                  | 35596794E    | 4130008N | AF2                  | 35596808E    | 4129965N |
| AE3                  | 35596772E    | 4130003N | AF3                  | 35596785E    | 4139918N |
| AE4                  | 35596764E    | 4130023N | AF4                  | 35596796E    | 4129937N |
| AE5                  | 35596776E    | 4130015N | AF5                  | 35596808E    | 4129930N |
| AG1                  | 35596817E    | 4129944N | AH1                  | 35596836E    | 4129879N |
| AG2                  | 35596825E    | 4129924N | AH2                  | 35596831E    | 4129900N |
| AG3                  | 35596803E    | 4129918N | AH3                  | 35596819E    | 412987N  |
| AG4                  | 35596796E    | 4129937N | AH4                  | 35596813E    | 4129892N |
| AG5                  | 35596808E    | 4129930N | AH5                  | 35596823E    | 4129887N |
| AI1                  | 35598356E    | 4132209N | AI1                  | 35596808E    | 4130106N |
| AI2                  | 35598356E    | 4132209N | AI2                  | 35596813E    | 4130082N |
| AI3                  | 35598806E    | 4130124N | AI3                  | 35596794E    | 4130076N |
| AI4                  | 35596779E    | 4130140N | AI4                  | 35596788E    | 4130099N |
| AI5                  | 35596788E    | 4130140N | AI5                  | 35596794E    | 4130090N |

**Çizelge 3.1.** (devam)

| Örnekleme | Koordinatlar |          | Örnekleme | Koordinatlar |          |
|-----------|--------------|----------|-----------|--------------|----------|
| Noktası   |              |          | Noktası   |              |          |
| AJ1       | 35596817E    | 4130058N | AK1       | 35596829E    | 4130013N |
| AJ2       | 35596825E    | 4130037N | AK2       | 35596837E    | 4129996N |
| AJ3       | 35596804E    | 4130033N | AK3       | 35596815E    | 4129991N |
| AJ4       | 35596796E    | 4130056N | AK4       | 35596810E    | 4130011N |
| AJ5       | 35596811E    | 4130045N | AK5       | 35596823E    | 4130002N |
| AL1       | 35596840E    | 4129971N | AM1       | 35596852E    | 4129930N |
| AL2       | 35596844E    | 4129952N | AM2       | 35596858E    | 4129910N |
| AL3       | 35596826E    | 4129944N | AM3       | 35596837E    | 4129905N |
| AL4       | 35596818E    | 4129968N | AM4       | 35596832E    | 4129922N |
| AL5       | 35596830E    | 4129958N | AM5       | 35596844E    | 4129920N |
| AN1       | 35596894E    | 4129957N | AO1       | 35596883E    | 4130004N |
| AN2       | 35596900E    | 4129938N | AO2       | 35596885E    | 4129983N |
| AN3       | 35596876E    | 4129933N | AO3       | 35596874E    | 4129980N |
| AN4       | 35596869E    | 4129956N | AO4       | 35596860E    | 4130002N |
| AN5       | 35596883E    | 4129948N | AO5       | 35596871E    | 4129992N |
| AÖ1       | 35596865E    | 4130046N | AP1       | 35596856E    | 4130089N |
| AÖ2       | 35596883E    | 4130026N | AP2       | 35596863E    | 4130045N |
| AÖ3       | 35596852E    | 4130023N | AP3       | 35596842E    | 4130069N |
| AÖ4       | 35596848E    | 4130042N | AP4       | 35596834E    | 4130089N |
| AÖ5       | 35596860E    | 4130036N | AP5       | 35596844E    | 4130081N |
| AR1       | 35596840E    | 4130131N | AS1       | 35596874E    | 4130163N |
| AR2       | 35596849E    | 4130113N | AS2       | 35596886E    | 4130146N |
| AR3       | 35596826E    | 4130108N | AS3       | 35596868E    | 4130138N |
| AR4       | 35596820E    | 4130132N | AS4       | 35596856E    | 4130155N |
| AR5       | 35596835E    | 4130123N | AS5       | 35596869E    | 4130155N |
| AT1       | 35596894E    | 4130130N | AU1       | 35596915E    | 4130091N |
| AT2       | 35596906E    | 4130107N | AU2       | 35596928E    | 4130069N |
| AT3       | 35596889E    | 4130099N | AU3       | 35596905E    | 4130059N |
| AT4       | 35596876E    | 4130120N | AU4       | 35596894E    | 4130080N |
| AT5       | 35596889E    | 4130130N | AU5       | 35596913E    | 4130079N |
| AV1       | 35596935E    | 4130050N | AY1       | 35597145E    | 4129855N |
| AV2       | 35596943E    | 4130029N | AY2       | 35597153E    | 4129837N |
| AV3       | 35596922E    | 4130022N | AY3       | 35597133E    | 4129825N |
| AV4       | 35596913E    | 4130041N | AY4       | 35597123E    | 4129846N |
| AV5       | 35596927E    | 4130036N | AY5       | 35597140E    | 4129840N |
| AZ1       | 35597125E    | 4129904N | BA1       | 35597112E    | 4129942N |

**Çizelge 3.1.** (devam)

| Örnekleme<br>Noktası | Koordinatlar |          | Örnekleme<br>Noktası | Koordinatlar |          |
|----------------------|--------------|----------|----------------------|--------------|----------|
| AZ2                  | 35597136E    | 4129880N | BA2                  | 35597120E    | 4129522N |
| AZ3                  | 35597119E    | 4129869N | BA3                  | 35597101E    | 4129911N |
| AZ4                  | 35597111E    | 4129892N | BA4                  | 35597091E    | 4129938N |
| AZ5                  | 35597123E    | 4129887N | BA5                  | 35597106E    | 4129927N |
| BB1                  | 35597094E    | 4129885N | BC1                  | 35597076E    | 4130028N |
| BB2                  | 35597102E    | 4129964N | BC2                  | 35597084E    | 4130007N |
| BB3                  | 35597080E    | 4129957N | BC3                  | 35597067E    | 4129997N |
| BB4                  | 35597075E    | 4129979N | BC4                  | 35597057E    | 4130020N |
| BB5                  | 35597086E    | 4129969N | BC5                  | 35597071E    | 4130011N |
| BD1                  | 35597055E    | 4130072N | BE1                  | 35597047E    | 4130114N |
| BD2                  | 35597065E    | 4130050N | BE2                  | 35597053E    | 4130097N |
| BD3                  | 35597046E    | 4130040N | BE3                  | 35597040E    | 4130087N |
| BD4                  | 35597032E    | 4130063N | BE4                  | 35597025E    | 4130101N |
| BD5                  | 35597051E    | 4130054N | BE5                  | 35597038E    | 4130097N |
| BF1                  | 35597027E    | 4130156N | BF5                  | 35597021E    | 4130139N |
| BF2                  | 35597034E    | 4130135N |                      |              |          |
| BF3                  | 35597015E    | 4130123N |                      |              |          |
| BF4                  | 35597008E    | 4130143N |                      |              |          |

**Çizelge 3.2. Toprak (T) ve yeraltı su (S) örnekleme noktalarının koordinatları**

| Örnekleme<br>Noktası | Koordinatlar |          | Örnekleme<br>Noktası | Koordinatlar |          |
|----------------------|--------------|----------|----------------------|--------------|----------|
| T1                   | 35597710E    | 4130129N | S1                   | 35598089E    | 4129006N |
| T2                   | 35597496E    | 4130316N | S2                   | 35597740E    | 4130106N |
| T3                   | 35597167E    | 4130722N | S3                   | 35597150E    | 4130764N |
| T4                   | 35598015E    | 4130034N | S4                   | 35598632E    | 4129442N |
| T5                   | 35598639E    | 4128945N | S5                   | 35598692E    | 4128905N |
| T6                   | 35598420E    | 4128824N | S6                   | 35598099E    | 4129054N |
| T7                   | 35598074E    | 4129011N |                      |              |          |
| T8                   | 35597319E    | 4128538N |                      |              |          |
| T9                   | 35597376E    | 4128565N |                      |              |          |
| T10                  | 35598390E    | 4128471N |                      |              |          |

### **3.2.2. Kül ve toprak örneklerinde ön hazırlıklar ve partikül büyüklüğünün etkisinin incelenmesi**

Küllerdeki uranyum aktivitesinin partikül büyüklüğüne bağımlılığını incelemek amacıyla D ve N noktalarından alınan örneklerde 70+ (210+µm), 100+ (149+µm), 200+ (74+µm), 300+ (66 +µm) mesh partikül büyüklükleri ile çalışılmıştır. Örnekleme noktalarından alınan 5 örnekten eşit miktarlarda alınarak etüvde 105 °C’de 24 saat bekletilmiştir. Kurutulan örnekler homojen olarak karıştırılmış yukarıda belirtilen farklı meshlerdeki elekler kullanılarak elenmiştir. Eleme sonucunda Marinelli kaplarına alınan yaklaşık aynı partikül büyüklüğündeki örneklerin homojenliği K-40 yöntemi ile kontrol edilmiştir. Daha sonra farklı partikül büyüklüğündeki D ve N örnekleri 45000 saniye süre ile gama spektrometresinde analiz edilerek uranyumun en fazla bulunduğu partikül büyüklüğü belirlenmiştir. Çalışılacak partikül büyüklüğünün belirlenmesinden sonra toprak örnekleri de aynı şekilde hazırlanarak Marinelli kaplarına alınmıştır. Toprak ve kül örneklerinin gama spektrometrik analizleri 110 cc kuyu tipi HPGe dedektörlü gama spektrometresinde yapılmıştır. 45000 saniye süre ile sayılan örneklerde U-238’in aktivite derişimi 63.3 keV (Th-234) ve 1001 keV (Pa-234m)’deki fotopik enerjilerinden hesaplanmıştır. Ancak, Pa-234m 1001 keV’deki fotopik çok belirgin olmadığı için genellikle Th-234’ün 63.3 keV’deki fotopiki kullanılmıştır. Gama spektrometresinde kül ve toprak örneklerinin analizinde zemin değeri tayini için pudra şekeri kullanılmıştır. Yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanan örnekler gama spektrometresinde analiz edildikten sonra Rn-222 ve Rn-220 gazlarının kaçışını engellemek ve örneklerin radyoaktif dengeye ulaşmasını sağlamak için örnek kaplarının ağızları gaz sızdırmaz bir şekilde kapatılarak 30 gün bekletilmiş ve bu sürenin sonunda tekrar sayılmıştır.

### **3.2.3. Uçucu kül örneklerinde U-238 aktivite derişiminin belirlenmesi**

Kül ve toprak örneklerinin alındığı dönemde örnekler arasında kıyaslama yapmak amacıyla Yatağan Termik Santralinde farklı günlerde 5 uçucu kül örneği alınmıştır. Alınan uçucu kül örnekleri etüvde 105 °C’de 24 saat bekletilmiştir. Kurutulan kül örnekleri homojen olarak karıştırıldıktan sonra 70 mesh partikül büyüklüğünde elenmiştir. Uçucu kül örneklerinin homojenliği K-40 yöntemi ile kontrol edilmiştir.

Marinelli kaplarına alınan 70 mesh boyutundaki uçucu kül örnekleri radyoaktif dengeye ulaşmalarının sağlanması için 30 gün bekletilmiştir. Uçucu kül örnekleri gama spektrometresinde 45000 saniye süre ile sayılmıştır. U-238'in aktivite derişimi 63.3 keV (Th-234) ve 1001 keV (Pa-234m)'deki fotopik enerjilerinden hesaplanmıştır. Ancak, 1001 keV'deki Pa-234m fotopik çok belirgin olmadığı için genellikle 63.3 keV'deki Th-234 fotopiki kullanılmıştır.

#### **3.2.4. Kül ve toprak örneklerinde U-238 hareketliliğinin incelenmesi**

U-238 aktivite derişimi belirlenen 57 kül örnekleme noktasından en yüksek aktivite derişimine sahip AS, AM, S, N ve BF kodlu kül örneklerinde ve kül dağı bölgesine yakın bölgeden alınan 10 örnekleme noktasından en yüksek uranyum aktivite derişimine sahip T1, T3, T4, T7, T10 kodlu toprak örneklerinde U-238 hareketliliği incelenmiştir. Bunun için kolon çalışmaları yapılmış 4x100 (iç çapxyükseklik) boyutlarında kolon kullanılmıştır. Doğal ortama uyması için kolondan yağmur suyu geçirilmiş bu yağmur suyu da yatağan Termik Santrali kül dağı bölgesinde toplanmıştır. Uranyum hareketliliği incelenecek kül ve toprak örnekleri bu yağmur suyuyla tamamen çamur kıvamına getirilerek kolona yüklenmiştir. Hazırlanan kül örnekleri için kolondan 1 mL/dk, toprak örnekleri için 0.15 mL/dk akış hızı ile 1500'er mL yağmur suyu geçirilmiştir. Kolondan geçirilen yağmur suyu miktarı, çalışma bölgesinde metrekaareye düşen yıllık yağış miktarı dikkate alınarak ve kullanılan kolon çapına düşmesi gereken yağmur suyu miktarı hesaplanarak belirlenmiştir. Daha sonra kolondan alınan kül ve toprak örnekleri etüvde 105 °C'de 24 saat bekletildikten sonra tekrar marinelli kaplarına alınarak gama spektrometresinde 45000 saniye süre ile sayılmıştır. U-238'in aktivite derişimi 63.3 keV (Th-234) ve 1001 keV (Pa-234m)'deki fotopik enerjilerinden hesaplanmıştır. Ancak, 1001 keV'deki Pa-234m fotopik çok belirgin olmadığı için genellikle 63.3 keV'deki Th-234 fotopiki kullanılmıştır.

#### **3.2.5. Küldeki U-238 derinlik profil analizi**

Kül dağındaki uranyum miktarının derinliğe bağlı olarak değişiminin incelenmesi amacıyla 150 cm yüksekliğinde kuyular açılıp üstten başlayarak 15 cm'lik kısımlar halinde toplam 10 örnek polietilen kaplara alınmıştır. Bunun için öncelikle aktivitesi

en yüksek olan 5 nokta (AS, AM, S, N ve BF) seçilmiştir. Kül örnekleri etüvde 24 saat 105 °C'de kurutulduktan sonra eleme sistemiyle 70 mesh partilük boyutuna elenmiş ve Marinelli kaplarına alınmıştır. Daha sonra örnekler gama spektrometresinde (110 cc kuyu tipi HPGe dedektörlü) 45000 s süreyle doğrudan sayılmışlardır. U-238'in aktivite derişimi 63.3 keV (Th-234) ve 1001 keV (Pa-234m)'deki fotopik enerjilerinden hesaplanmıştır. Ancak, 1001 keV'deki Pa-234m fotopik çok belirgin olmadığı için genellikle 63.3 keV'deki Th-234 fotopiki kullanılmıştır.

### **3.2.6. Yeraltı sularının örneklenmesi ve U-238 aktivite derişimlerinin belirlenmesi**

Yatağan Termik Santrali kül dağı bölgesinde bulunan Kapubağ köyünde belirlenen 6 noktadan yeraltı suyu örnekleri alınmıştır. Alınan su örnekleri polietilen şişelere konularak pH değerleri ölçülmüştür. Daha sonra kapların çeperlerine izotopik adsorpsiyonu engellemek amacıyla %1'lik nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ile asitlendirilmiştir. Su örneklerinden S1, S4 ve S6 örnekleri 7:1 oranında; S2, S3 ve S5 örnekleri 8:1 oranında Marinelli kaplarına alınarak güneş ışığı altında bekletilerek deriştirilmiştir. Yapılan deriştirme işlemiyle yeraltı su örneklerindeki U-238 aktivite değeri daha doğru şekilde hesaplanmıştır. S1 ve S2 örnekleri çeşme suyu; S3, S4, S5 ve S6 kuyu suyu örnekleridir. Alınan su örneklerine ait koordinatlar Çizelge 3.3'de verilmiştir. Marinelli kaplarında deriştirilmiş su örnekleri 100000 s süre sayılmıştır. Gama spektrometresinde su örneklerinin zemin değeri sayımı için bidestile su kullanılmıştır. U-238'in aktivite derişimi 63.3 keV (Th-234) ve 1001 keV (Pa-234m)'deki fotopik enerjilerinden hesaplanmıştır. Ancak, 1001 keV'deki Pa-234m fotopik çok belirgin olmadığı için genellikle 63.3 keV'deki Th-234 fotopiki kullanılmıştır.

**Çizelge 3.3. Yeraltı suyu (S3, S4, S5 ve S6) ve çeşme suları (S1, S2) örnekleme noktaları koordinatları**

| Örnekleme Noktası | Koordinatlar          | Örnekleme Noktası | Koordinatlar          |
|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
| S1                | 35598089E<br>4129006N | S4                | 35598632E<br>4129442N |
| S2                | 35597740E<br>4130106N | S5                | 35598692E<br>4128905N |
| S3                | 35597150E<br>4130764N | S6                | 35598099E<br>4129054N |

### **3.2.7. Kül, toprak ve yeraltı sularında U-238'in kimyasal formunun belirlenmesi**

Uranyumun kimyasal formu ortamın pH değeri ve organik yapısıyla ilgili olduğundan öncelikle kül, toprak ve yeraltı sularının pH değerleri ve toprağın organik madde içeriği belirlenmiştir. Toprak örneklerinden 25 gram'lık kısımlar 50 mL saf su içine alınmış 5 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra pH metre yardımıyla çözeltilerin pH değerleri ölçülmüştür. Matriks etkisi çalışmalarına bilgi vermesi açısından yeraltı ve çeşme suyu örneklerinin metal içerikleri ICP-OES (İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi ) ile tayin edilmiştir. Elde edilen metal iyon içerikleri insani tüketim amaçlı sular açısından değerlendirilmiştir. Bölgeden alınan yeraltı sularında alkalinite ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$ ) tayini volümetrik analiz yöntemiyle yapılmıştır. Küldeki uranyumun hangi formda olabileceğine dair bilgi edinebilmek için külün yapısındaki elementler XRF (X ışınları difraksiyonu) ile analiz edilmiştir. XRD (X ışınları difraktometri) ile de kristal yapı tayini yapılmıştır. Bu analizler U-238 aktivite değeri en yüksek çıkan 5 kül örneğine (AS, AM, S, N ve BF) uygulanmıştır.

#### **3.2.7.1. Toprak örneklerinde organik madde tayini**

Açık havada kurutulan ve 0.5 mm (35 mesh)'lik elekten elenmiş 10-20 gram kadar toprak örneği darası belli (T) porselen kaba aktarılarak etüvde 105 °C'de 2-3 saat bırakıldıktan sonra sabit tartıma getirilmiştir (A+T). Porselen kap fırına yerleştirilmiş

ve fırın sıcaklığı yavaş yavaş yükselttilerek 550 °C’de 4-5 saat tutulmuştur. Daha sonra desikatöre alınan porselen kabın oda sıcaklığında tartımı alınmıştır (B+T).

Toprak örneğinde organik madde % miktarı = ((A+T)- (B+T))/A formülü ile hesaplanmıştır. Burada; A, fırına konulmadan önce porselen kaba aktarılan toprak örneğinin kütlesi, B, fırında yakıldıktan sonra porselen kaptaki kalan toprak örneğinin kütlesi, T, kül kabının darasıdır. Elde edilen % organik madde içeriğine göre toprak özellikleri Çizelge 3.4’de verilmiştir (Kacar, 2009).

**Çizelge 3.4. Toprakta % organik madde tayini**

| % Organik Madde | Özellik      |
|-----------------|--------------|
| 1.0>            | Fakir        |
| 1.0-1.9         | Az humuslu   |
| 2.0-2.9         | Orta humuslu |
| 3.0-4.9         | Çok humuslu  |

#### 3.2.7.2. Yeraltı sularında alkalinite ( $OH^-$ , $HCO_3^-$ ve $CO_3^{2-}$ ) tayini

İçerisinde  $HCO_3^-$  ve  $CO_3^{2-}$  veya  $OH^-$  bulunan sulu çözeltiden 250 mL’lik bir erlene 100 mL alınmıştır. Fenolftaleyn indikatöründen iki damla eklenip ve 0.1 N hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile indikatörün rengi pembeden renksiz hale dönüşüncüye kadar titre edilmiştir. Harcanan HCl miktarı kaydedilmiştir. Aynı işlem metiloranj indikatörü ile yapılarak toplam HCl miktarı kaydedilmiştir. Harcanan asit miktarından yararlanılarak karışımdaki her bir bileşenin yüzde miktarı,

$N_B \cdot N_B = g/FA/td \cdot 1000$  eşitliğinden hesaplanmıştır.

Burada; NB : HCl’in normalitesi,  $V_B$ : HCl sarfıyatı, g:  $HCO_3^-$  ,  $CO_3^{2-}$  veya  $OH^-$  türlerinin gram kütlesi, FA:  $HCO_3^-$  ,  $CO_3^{2-}$  veya  $OH^-$  türlerinin iyonik kütlesi, td:  $HCO_3^-$  ,  $CO_3^{2-}$  veya  $OH^-$  türlerinin tesir değerlidir (Demir, 2001).

**Çizelge 3.5. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ve OH<sup>-</sup> karışımlarının titrasyonu**

| Numunedeki Bileşenler                                         | Sarfiyat (ayrı kaplarda) |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------|
| OH <sup>-</sup>                                               | $V_{ff}=V_{mo}$          |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                 | $V_{ff}=1/2V_{mo}$       |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                 | $V_{ff}=0$ ve $V_{mo}>0$ |
| OH <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | $V_{ff}>1/2V_{mo}$       |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | $V_{ff}<1/2V_{mo}$       |

$V_{ff}$  = Fenolftaleyn indikatörü varlığında harcanan 0.1 M HCl hacmi, mL

$V_{mo}$  = Metiloranj indikatörü varlığında harcanan 0.1 M M HCl hacmi, mL

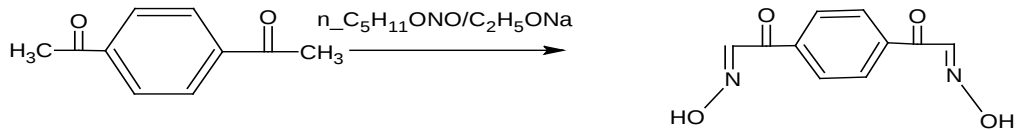
### 3.2.8. U(VI) iyonunun deriştirilmesinde kullanılacak katı fazların sentezlenmesi

#### 3.2.8.1. 4-aminobenzoil hidrazin sentezi

10 g etil-4-aminobenzoat ve 15 ml (303.45 mmol) hidrazin hidrat (66.22 mmol) 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışıma 6 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 1saat daha kaynatıldı. Elde edilen çökelek süzüldü, bol su ile yıkandı ve desikatörde saklandı.

#### 3.2.8.2. Diizonitrosoasetil-1,4-benzen sentezi

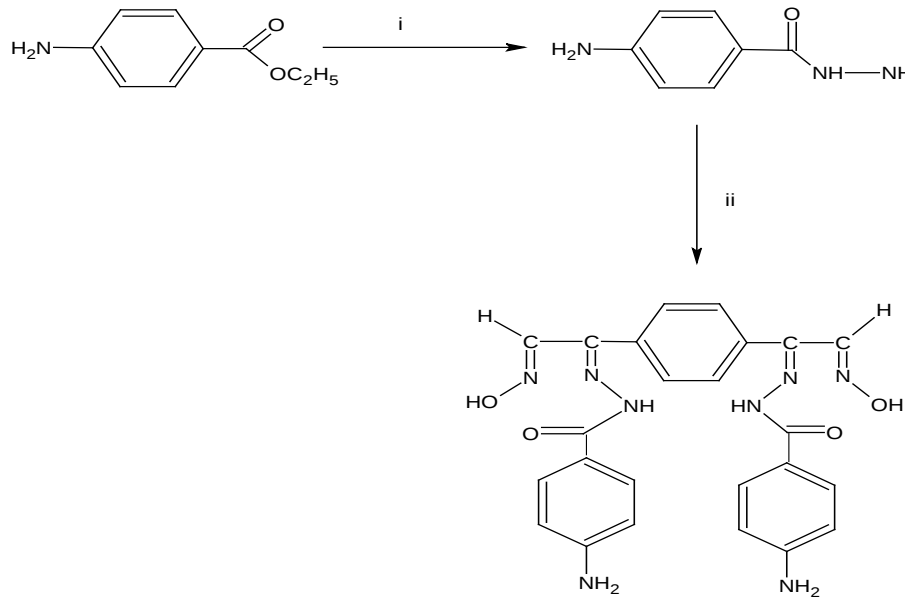
1.20 g (52.17 mmol) temiz Na metali 15 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 0 °C'de yavaş yavaş 7 mL (51 mmol) soğuk amil nitrit karıştırılarak damlatıldı. Karışım 30 dk karıştırıldıktan sonra üzerine 1.00 g (6.2 mmol) 1,4-diasetilbenzenin mutlak etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C'de 24 saat karıştırılıp oluşan koyu kahverengi kristaller süzüldü, eterle birkaç defa yıkandı. Çok az su ile çözülerek % 10'luk asetik asitle asitlendirildi. Oluşan çökelek süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak (1:2) etanol-su karışımında kristallendirildi.



**Şekil 3.6. Diizonitrosoasetil-1,4-benzen sentezi**

### 3.2.8.3. Diizonitrosoasetil-1, 4, benzen bis (4-aminobenzoil hidrazon) (HL1) sentezi

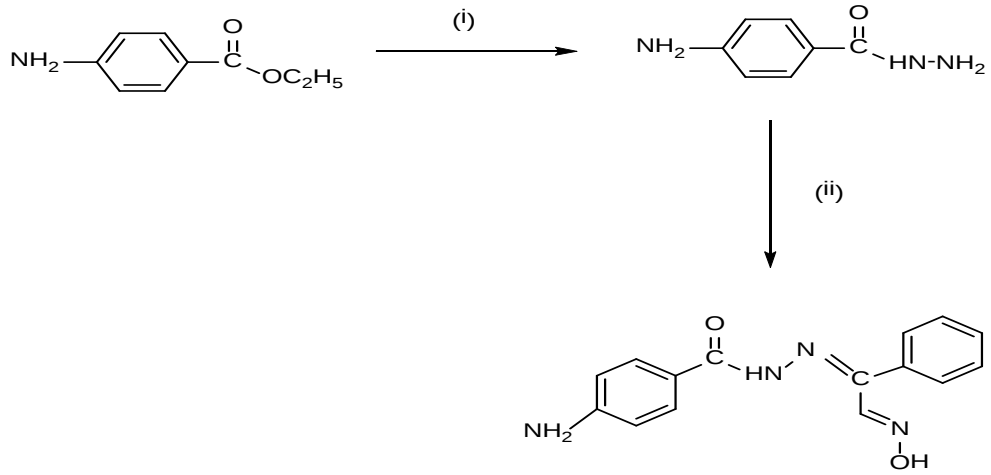
100 ml'lik balon içerisinde  $2 \times 10^{-3}$  mol (0.302 g) 4-aminobenzoil hidrazin 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak  $1 \times 10^{-3}$  mol (0.22 g) diizonitrosoasetil-1,4-benzen'in 10 mL etanoldeki çözeltisi ve birkaç damla asetik asit ilave edilerek geri soğutucuda 4 saat kaynatıldı. Süre sonunda çöken madde süzülüp alkolle ve kloroformla yıkandı ve açık havada kurutuldu (Karayel, 2007).



Şekil 3.7. HL1 ligandının sentezi

### 3.2.8.4. İsonitrosoasetofenon 4-aminobenzoilhidrazon sentezi (HL2)

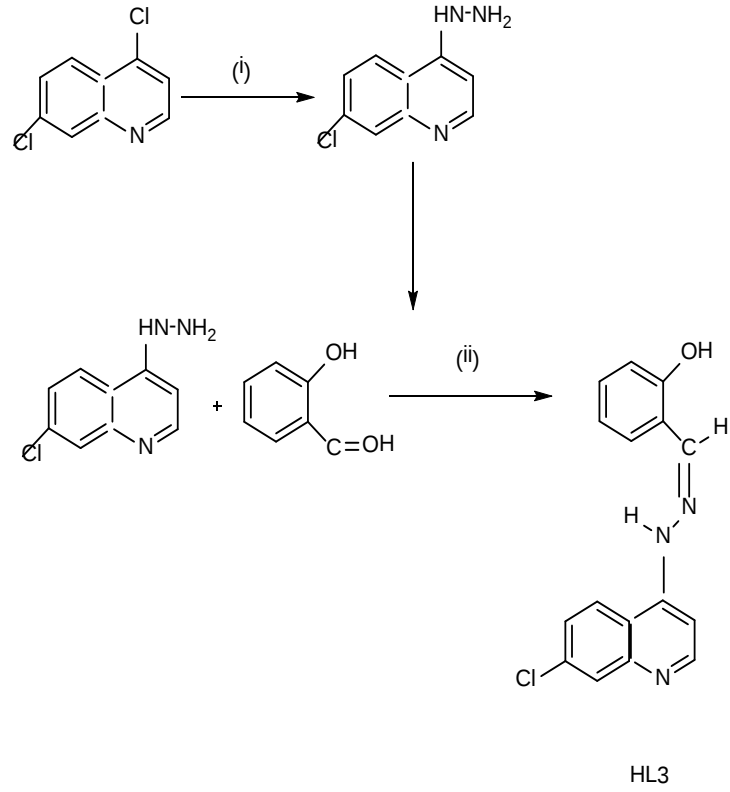
Etil -4-aminobenzoat (1.65 g, 10 mmol) az miktar etil alkolde çözüldü. Üzerine 2.5 ml hidrazin hidrat ilave edildi. Karışım 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bir süre sonra iğne şeklinde kristal beyaz ürün çökünce süzülüp alkolle yıkandı. 30 mL etanol içinde 1.51 g (10 mmol) 4-aminobenzoil hidrazin (antranoilhidrazin) çözüldü. 1.49 g (10 mmol) isonitrosoasetofenon az miktarda alkolde çözülerek ilave edildi. Reaksiyon verimini arttırmak için birkaç damla glacial asetik asit eklendi. Reaksiyon karışımı 4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Karışım bir gece bekletildi, ayrılan sarı kristaller süzülüp alkolle yıkandı (Gup, 2007).



Şekil 3.8. HL2 ligandının sentezi

#### 3.2.8.5. 7-kloro-4- (o-hidroksibenzilinhidrazon) kinolin sentezi (HL3)

20 mL etanol içinde 4-7-diklorokinolin (10 g, 5mmol) çözülüp, 30 mL mutlak etanolde çözülen 25 mL (50 mmol) hidrazin hidrat içerisine eklendi. Karışım geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. 30 dakika sonra ürün oluşmaya başlar. Daha iyi verim için karışım soğumaya bırakıldı. Elde edilen ürün süzülüp, 5 mL mutlak etanolle yıkandı. Ligandın sentezi için ürün vakumda bekletildi. Sentezlenen 7-kloro-4-hidrazinkinolininden 2 g (1mmol) alınarak 10 mL mutlak etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 13 mL (1,1 mmol) salisilaldehit eklendi. Karışım 2 saat geri soğutucuda kaynatıldı. Karışım soğumaya bırakıldı. Daha sonra ürün süzülüp 5-10 mL mutlak etanolle yıkandı (El-Behery, 2007).

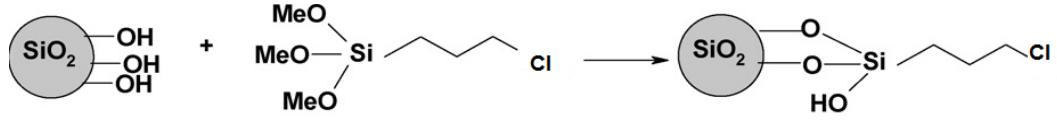


**Şekil 3.9. HL3 ligandının sentezi**

#### 3.2.8.6. Modifiye silikajelin (SiCPMS) hazırlanması

Modifiye silikajelin (SiCPMS) hazırlanması iki basamakta gerçekleştirildi. İlk basamakta 50 g silikajel 6 M HCl ile 24 saat geri soğutucu altında 100 °C'de kaynatıldı. Asit giderimi sağlanana kadar bidestile suyla birkaç defa yıkandı. Etüvde 160 °C' de 8 saat süreyle kurutuldu ve kullanılmak üzere saklandı.

İkinci basamakta, 10 g silikajel alınarak 40 mL 6 M'lık HCl ile 100 °C'de 24 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen aktif silikajelden 2 g alınarak 50 mL kuru toluende (%99.9 saflıkta) çözüldü ve 10.66 mmol CPMS (3-kloropropiltrimetoksisilan) eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında 110 °C'de 72 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda modifiye silikajel (SiCPMS) süzüldü ve reaktiflerin tamamen uzaklaştırılması için sırasıyla toluen, alkol ve dietil eter ile yıkandı, 70 °C'de 6 saat süreyle kurutuldu.

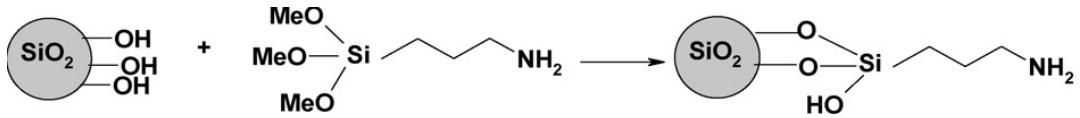


Şekil 3.10. SiCPMS sentezi

#### 3.2.8.7. Modifiye silikajelin (SiAPMS) hazırlanması

Modifiye silikajelin (SiAPMS) hazırlanması iki basamakta gerçekleştirildi. İlk basamakta 50 g silikajel 6 M HCl ile 24 saat geri soğutucu altında 100 °C'de kaynatıldı. Asit giderimi sağlanana kadar bidestile suyla birkaç defa yıkandı. Etüvde 160 °C'de 8 saat süreyle kurutuldu. Kullanılmak üzere saklandı.

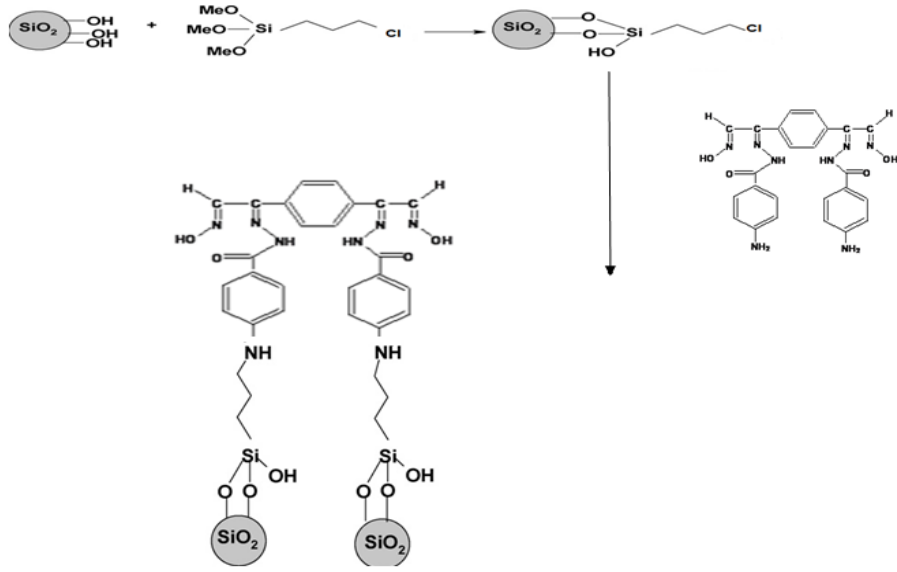
İkinci basamakta, 10 g silikajel alınarak 40 mL 6 M'lık HCl de 100 °C'de 24 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen aktif silikajelden 2 g alınarak 50 mL kuru toluende (%99.9 saflıkta) çözüldü ve 10.66 mmol APMS (3-aminopropiltrimetoksisilan) eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında 110 °C'de 72 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda modifiye silikajel (SiAPMS) süzüldü ve reaktiflerin tamamen uzaklaştırılması için sırasıyla toluen, alkol ve dietil eter ile yıkandı, 70 °C'de 6 saat süreyle kurutuldu.



Şekil 3.11. SiAPMS sentezi

#### 3.2.8.8. SiCPMS-HL1 katı faz sorbentinin sentezlenmesi

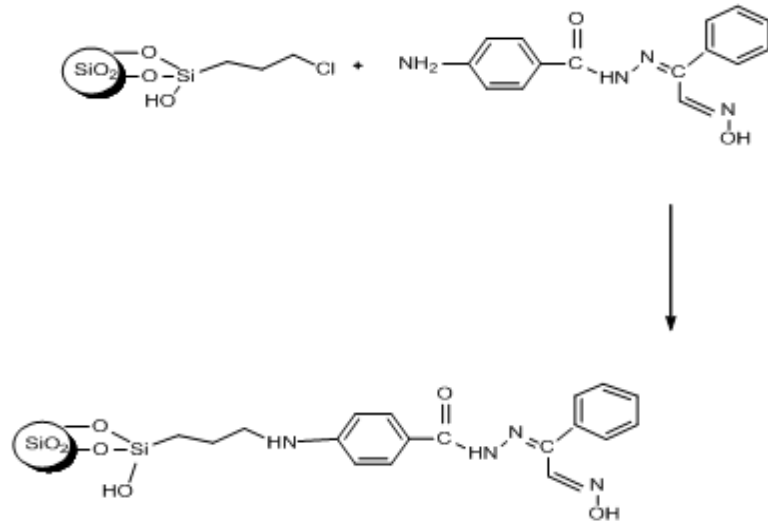
5 gram modifiye silikajel 50 mL kuru toluen içerisine alınarak üzerine 5 mL trietilamin ilave edildi. Bu karışıma 9.85 mmol diizonitrosoasetil-1,4,benzen bis (4-aminobenzoil hidrazon) (HL1) ligandı ilave edildi ve çözelti 90 °C'de 72 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen SiCPMS-HL1 katı adsorbenti toluen ve alkol ile yıkanarak 80 °C'de 6 saat süre ile etüvde kurutuldu.



Şekil 3.12. SİCPMS-HL1 katı faz sorbentinin sentezi

#### 3.2.8.9. SİCPMS-HL2 katı faz sorbentinin sentezlenmesi

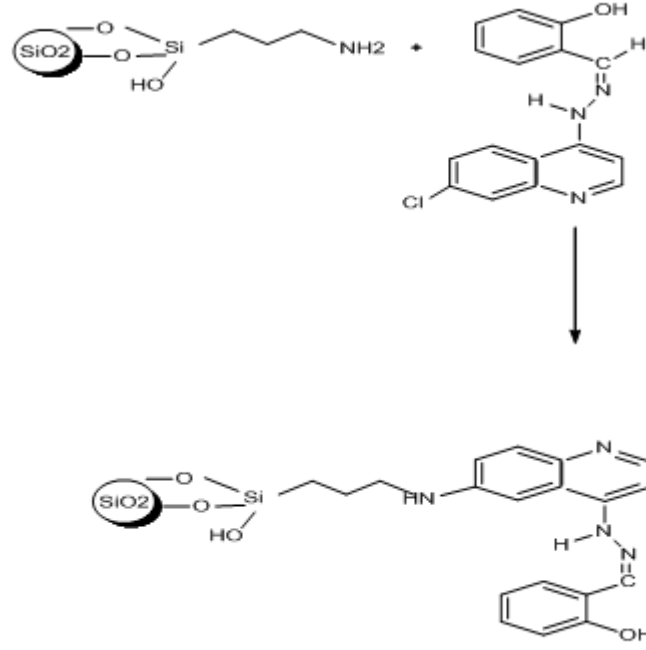
5 gram modifiye siliakajel 50 mL kuru tolüen içersine alınarak üzerine 5 mL trietilamin ilave edildi. Bu karışıma 9.85 mmol isonitrosoasetofenon 4-aminobenzoilhidrazon sentezi (HL2) ligandı ilave edildi ve çözelti 90 °C'de 72 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Elde edilen SİCPMS-HL2 katı adsorbenti tolüen ve alkol ile yıkanarak 80 °C'de 6 saat süre ile etüvde kurutuldu.



Şekil 3.13. SiCMPS-HL2 katı faz sorbentinin sentezi

#### 3.2.8.10. SIAPMS-HL3 katı faz sorbentinin sentezlenmesi

5 gram modifiye siliakajel 50 mL kuru tolüen içerisine alınarak üzerine 5 mL trietilamin ilave edildi. Bu karışıma 9.85 mmol 7-kloro-4-(o-hidroksibenzilinhidrazon) kinolin (HL3) ligandı ilave edildi ve çözelti 90 °C'de 72 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Elde edilen SIAPMS-HL3 katı adsorbenti tolüen ve alkol ile yıkanarak 80 °C'de 6 saat süre ile etüvde kurutuldu.

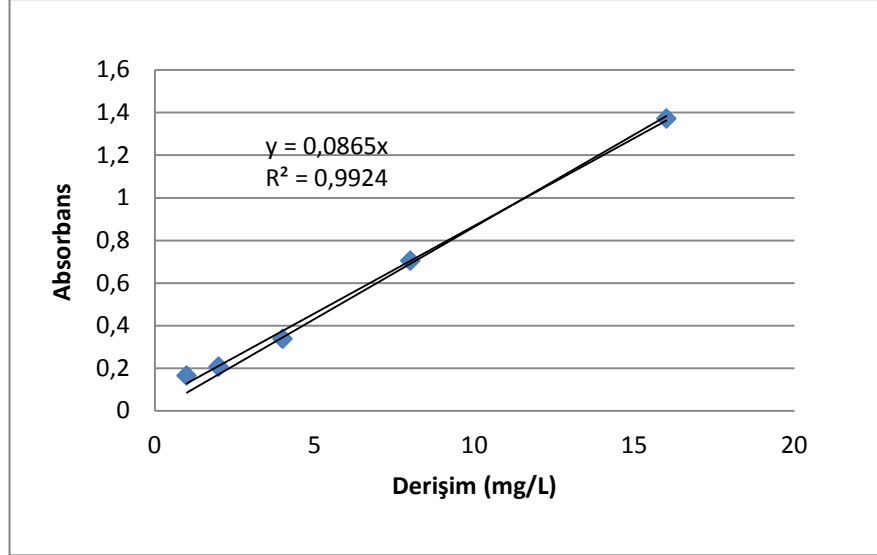


**Şekil 3.14. SIAPMS-HL3 katı faz sorbentinin sentezi**

Sentezlenen bu katı desteklerin yanında Kırkan (2012) tarafından sentezlenen ve Th(IV) adsorpsiyonunda kullanılan SİCPMS-L2 ve SİCPMS-L3 katı destekleri de U(VI) adsorpsiyonunda kullanılmıştır (Kırkan, 2012). Böylece aynı katı desteklerin U(VI) ve Th(IV) iyonlarını adsorplama kapasiteleri karşılaştırma imkanı bulunmuştur.

### 3.2.9. Spektrofotometrik U(VI) tayini

Çözeltilerdeki uranyum miktarı literatürde verilen Arsenazo-III yöntemi ile spektrofotometrik olarak saptanmıştır (Sadeghi, 2009). Taramalı UV-Görünür bölge spektrofotometresinde yapılan çalışmada absorbansın olduğu bulunan 664 nm dalga boyu kullanılarak U(VI) iyonunun derişimlerinin ölçümleri yapıldı. A-C kalibrasyon grafiğini çizmek üzere 1,2,4,8 ve 16 mg/L'lik U(VI) iyonu çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla için UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O kullanıldı. Ortamın pH değeri 0.1 M'lık HCl ve 0.1 M'lık NaOH ile ayarlandı. Hazırlanan çözeltilerden 5.5 mL alındı. Toplam çözelti hacmi 10 ml olacak şekilde üzerine sırasıyla 4 ml (1:1) HCl, 0.3 g çinko tozu ve 0.5 ml % 0.1'lik Arsenazo-III reaktifi ilave edildi. 30 dk kadar bekledikten sonra 664 nm de köre karşı okunup absorbans değerleri kaydedildi. Şekil 3.'de verilen kalibrasyon grafiği elde edildi.



Şekil 3.15. U(VI) iyonu için Arsenazo III yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

### 3.2.10. Batch (Kesikli) yöntem ile optimum U(VI) deriştirme koşullarının belirlenmesi

Ham silikajel, aktive silikajel ve sentezlenen SiCMPS-HL1, SiCMPS-HL2, SIAPMS-HL3, SiCPMS-L2 ve SiCPMS-L3 katı destekleri üzerine U(VI) iyonunun adsorpsiyon çalışmaları Batch (Kesikli) yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Tüm adsorpsiyon çalışmalarında pH, sıcaklık, başlangıç derişimi, çalkalama hızı, adsorban miktarı gibi parametrelerin adsorpsiyon mekanizması üzerine etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra süzülen örneklerde çözeltide kalan U(VI) miktarı Arsenazo- III yöntemi kullanılarak UV-visible spektrometresinde ölçülmüştür. Tüm denemeler paralel iki deney halinde gerçekleştirilerek sonuçların ortalaması alınmıştır. Elde edilen verilerden adsorpsiyon verimi (%), dağılma katsayısı ( $K_d$ ; mL/g) ve adsorban başına adsorplanan uranyum (VI) miktarı ( $Q_e$ , mg/g) değerleri hesaplanmıştır. Bunun için aşağıdaki eşitlikler (Eşitlik 3.1, 3.2 ve 3.3) kullanılmıştır.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \text{ (mg/g)} \quad (3.1)$$

$$\text{Adsorpsiyon verimi} = \frac{m_i - m_e}{m_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$K_d = \frac{m_i - m_e}{m_e} \cdot \frac{V}{W} \text{ (mL/g)} \quad (3.3)$$

Burada;  $C_i$  ve  $C_e$  başlangıç ve dengedeki uranyum derişimini (mg/L),  $m_i$  başlangıçta yüklenen uranyum miktarını ( $\mu$ g),  $m_e$  adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan uranyum miktarını ( $\mu$ g),  $V$  çözelti hacmini (mL),  $W$  adsorban miktarını (g) göstermektedir.

### 3.2.11. U(VI) iyonu için geri alım denemeleri

U(VI) iyonunun adsorbandan geri alım denemeleri, sıcaklık ayarlı inkibatörde gerçekleştirilmiştir. Farklı asit çözeltileri kullanılarak yapılan desorpsiyon çalışmalarda en iyi alım verimine sahip reaktif belirlenmiştir. Bu reaktifin hacim ve derişiminin desorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Geri alımdan sonra adsorbent ve desorpsiyon çözeltisi süzme işlemi ile ayrılmış ve çözeltideki U(VI) miktarı UV-visible spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Geri alım verimi (%) Eşitlik 3.4'e göre hesaplanmıştır.

$$\%Geri\ Alım = \frac{Geri\ alınan\ miktar}{Adsorbanda\ yüklü\ miktar} \cdot 100 \quad (3.4)$$

### 3.2.12. Uygulamalar

#### 3.2.12.1. U(VI) iyonunun deriştirilmesinde matriks etkisinin incelenmesi

U(VI) iyonlarının deriştirilmesinde matriks etkisini incelemek için 5 mg/L Al(III), Cr(III), K(I), Na(I), Ca(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) nitrat tuzları ve 8 mg/L U(VI) ve Th(IV) iyonlarını içeren sentetik çözelti hazırlanmıştır, Sentetik matriks çözeltisi ile adsorpsiyon deneyleri daha önce belirlenmiş olan optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Çözeltide kalan metal iyonları derişimleri ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi) ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri üç paralel çalışma olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır.

#### 3.2.12.2. Batch yöntemi ile gerçek örneklerden U(VI) iyonu deriştirilmesi

Gerçek örneklerle adsorpsiyon deneyleri çalışma bölgesinden alınan yeraltı (S2, S3, S4) ve kampüs içme suyu örneklerinden 100'er mL alınarak batch yöntemi ile

optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Örneklerle standart ekleyerek ve eklemeksizin, 0.1 mg/L'lik U(VI) olacak şekilde batch yöntemi uygulanmıştır. Süzme işleminden sonra sorbentte deriştirilmiş olan U(VI) iyonları 15 mL 0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak 25 °C'de 1 saat süre ile 200 rpm çalkalama hızında çalkalanmış ve süzülerek geri alınmıştır. Elde edilen çözeltideki U(VI) iyonu ICP-OES ile tayin edilmiştir.

### 3.2.13. Çalışma alanından alınan yeraltı suyu ve topraktaki mevcut U-238'in radyolojik değerlendirilmesi

Bölgeden alınan yeraltı suyu örneklerinde gama spektrometrik analiz sonucu elde edilen U-238 aktivite derişim sonuçları, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularında U-238 radyonüklitinin bulunma sınırı olan 10 Bq/L (9 µg/ L (ppb) değeri ile karşılaştırılmıştır (Anonim, 2008).

Çalışma bölgesinden alınan 10 adet toprak örneğinde Ra-226 (Bi-214; 1764 ve 609 keV), Th-232 (Tl-208; 2614 ve 583 keV) ve K-40 (1461 keV) aktivite derişimleri gama spektrometrik analiz ile belirlendi. Bulunan aktivite derişimlerinden faydalanılarak topraktaki doğal radyonüklitler nedeni ile dışsal (karasal gama radyasyonu) ve içsel maruz kalma (Rn-222 solunumu) ile oluşabilecek, dış ve iç radyasyon zarar indeksleri Eşitlik 3.5 ve 3.6'dan belirlendi (Anonim, 1982). Elde edilen sonuçlar UNSCEAR-1982 raporunda belirlediği değerlerle karşılaştırılarak radyolojik risk değerlendirilmesi yapıldı.

$$Hex = \frac{C_{Ra}}{370} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} \leq 1.0 \quad (3.5)$$

$$H_{in} = \frac{C_{Ra}}{185} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} \leq 1.0 \quad (3.6)$$

C(Ra), C(Th) ve C(K) , sırasıyla örneklerdeki Ra-226, Th-232 ve K-40 aktivite derişimleridir (Bq/kg).

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Kül Örneklerinde U-238 Aktivitesine Partikül Büyüklüğünün Etkisinin Belirlenmesi

Küllerde uranyum aktivitesinin partikül büyüklüğüne göre dağılımının belirlenmesi amacıyla D ve N noktalarından alınan örnekler 70+, 100+, 200+ ve 300+ mesh tanecik boyutuna elenerek gama spektrometresinde analiz edilmiştir. U-238'in aktivite derişimi 63.3 keV (Th-234) ve 1001 keV (Pa-234m)'deki fotopik enerjilerinden hesaplanmıştır. Ancak, 1001 keV'deki Pa-234m fotopik çok belirgin olmadığı için genellikle 63.3 keV'deki Th-234 fotopiki kullanılmıştır. Gama spektrometrik analizler sonucunda 70+ mesh partikül boyutundaki örneklerin en yüksek uranyum aktivite derişimine sahip olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1. U-238 izotopu partikül boyutuna göre ortalama U-238 değerleri aktive

| Örnek Kodu | Partikül büyüklüğü (mesh) | Aktivite Değeri (Bq/Kg) |
|------------|---------------------------|-------------------------|
| D1         | 70+                       | 21.07±8.91              |
| D2         | 100+                      | 19.66±7.67              |
| D3         | 200+                      | 14.62±9.89              |
| D4         | 300+                      | 15.94±9.91              |
| N1         | 70+                       | 40.12±8.07              |
| N2         | 100+                      | 38.68±7.04              |
| N2         | 200+                      | 37.48±9.73              |
| N3         | 300+                      | 36.52±10.64             |

#### 4.2. Kül ve Toprak Örneklerinde U-238 Aktivitesinin Belirlenmesi

Kül ve toprak örneklerindeki U-238 aktivite derişimi 110 cc kuyu tipi HPGe dedektörü kullanılarak bulunmuştur. U-238'in aktivite derişimi 63.3 keV (Th-234) ve 1001 keV (Pa-234m)'deki fotopik enerjilerinden hesaplanmıştır. Ancak, 1001 keV'deki Pa-234m fotopik çok belirgin olmadığı için genellikle 63.3 keV'deki Th-234 fotopiki kullanılmıştır. Örneklerin radyoaktif dengeye ulaşmalarını sağlamak için gaz sızdırmaz şekilde kapatılarak 30 gün bekletilmiştir. Bu işlemdeki amaç U-238'in bozunma serisinde oluşan gaz formundaki Ra-226 yavru ürününün kaçışını engellemektir. Bu gazın kaçışı diğer radyonüklitlerin oluşmasını engeller ve U-238'in aktivite derişiminin hesaplanmasında hata verir doğru sonuç elde edebilmek için örneklerin radyoaktif dengeye ulaşmaları sağlanmıştır. Dengeye ulaştıktan sonraki U-238 aktivite derişimleri (Çizelge 4.2.) verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kül örnekleme noktalarında U-238 aktivite derişimleri (63.3 keV)

| Örnekleme Noktası | DengedenSonra (Bq/L) | Örnekleme Noktası | DengedenSonra (Bq/L) | Örnekleme Noktası | DengedenSonra (Bq/L) |
|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| A                 | 25.82± 9.61          | Ş                 | 26.88 ± 8.50         | AM                | 37.70± 8.75          |
| B                 | 15.52 ± 7.67         | T                 | 18.84 ± 9.49         | AN                | 23.92 ±9.76          |
| C                 | 22.10± 9.89          | U                 | 19.23 ± 7.32         | AO                | 25.52 ± 9.21         |
| D                 | 18.33± 9.91          | Ü                 | 25.19 ± 9.55         | AÖ                | 10.48 ± 8.78         |
| E                 | 22.52 ± 8.07         | V                 | 22.47 ± 8.67         | AP                | 20.08 ± 11.21        |
| F                 | 18.22± 9.73          | Y                 | 25.30 ± 8.97         | AR                | 15.89 ± 7.78         |
| G                 | 25.77± 10.64         | Z                 | 20.02 ± 9.64         | AS                | 27.23 ± 9.52         |
| H                 | 21.98 ± 8.96         | AA                | 16.26 ± 9.90         | AT                | 27.41 ± 8.03         |
| İ                 | 28.78 ± 11.03        | AB                | 23.33 ± 10.69        | AU                | 11.32 ± 8.44         |
| J                 | 32.21± 8.63          | AC                | 22.92 ± 8.56         | AV                | 31.81 ± 8.37         |
| K                 | 28.78 ± 10.07        | AD                | 27.61 ± 10.87        | AY                | 35.62 ± 9.76         |
| L                 | 21.16 ± 9.22         | AE                | 20.35 ± 10.28        | AZ                | 29.40 ± 9.98         |
| M                 | 20.83 ± 9.41         | AF                | 26.45 ± 11.09        | BA                | 33.99 ± 9.75         |
| N                 | 32.36 ± 8.91         | AG                | 20.27 ± 11.85        | BB                | 15.02 ± 11.15        |
| O                 | 15.29 ± 10.41        | AH                | 20,43 ± 13,48        | BC                | 28.56 ± 9.44         |
| Ö                 | 22.06 ± 11.00        | AI                | 25.17 ± 10.06        | BD                | 15.29 ± 6.94         |
| P                 | 15.51 ± 10.91        | AJ                | 17.76± 9.76          | BE                | 28.93 ± 9.00         |
| R                 | 24.44 ± 8.32         | AK                | 22.85 ± 7.80         | BF                | 32.41± 8.24          |
| S                 | 32.14 ± 8.11         | AL                | 26.72 ± 9.80         | BE                | 28.93 ± 9.00         |
|                   |                      |                   |                      | BF                | 32.41± 8.24          |

**Çizelge 4.3. Toprak örnekleme noktalarında ortalama U-238 aktivite derişimleri**

| Örnekleme Noktası | Aktivite Derişimi (Bq/kg), 63.3 keV |
|-------------------|-------------------------------------|
| T1                | 5.14 ± 1.12                         |
| T2                | 1.84± 0.72                          |
| T3                | 29.23± 9.48                         |
| T4                | 1.53 ± 0.5                          |
| T5                | 1.52± 0.68                          |
| T6                | 0.87± 0.04                          |
| T7                | 5.16± 1.25                          |
| T8                | 3.25± 1.6                           |
| T9                | 3.25± 1.6                           |
| T10               | 3.22± 0,3                           |

Sonuçlara göre kül boşaltım alanına en yakın nokta olan AM örnekleme noktasında  $37.70 \pm 8.75$ , Bq/kg, kül boşaltım alanından en uzak örnekleme noktası olan AÖ noktasında ise  $10.48 \pm 8.78$  Bq/kg olarak hesaplanmıştır. Kül örneklerindeki ortalama U-238 aktivite derişimi ise  $23.8 \pm 9.48$  Bq/kg olarak hesaplanmıştır.

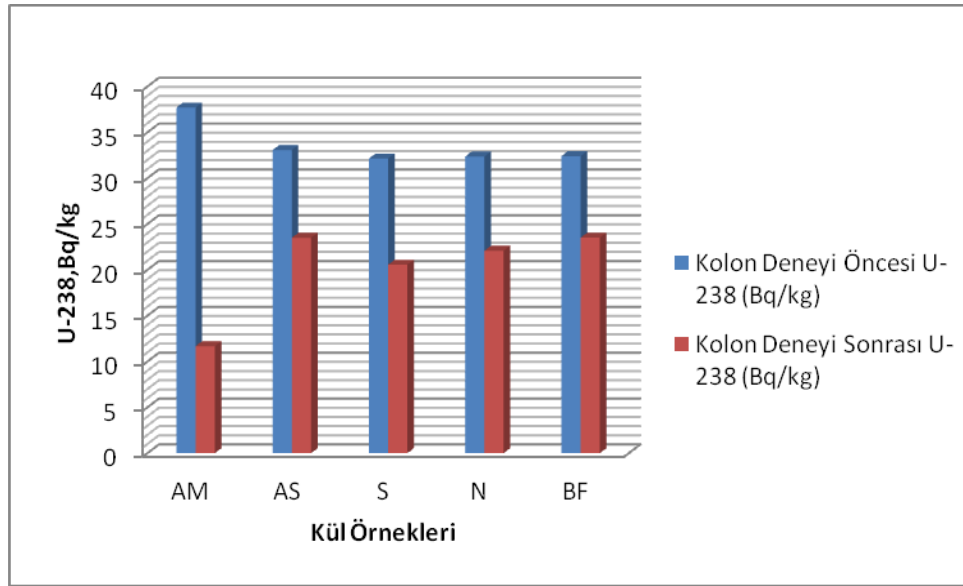
Kül dağının bulunduğu bölgeden alınan toprak örneklerinde en yüksek aktivite kül boşaltım alanına yakın noktadan alınan T3 kodlu örnekte  $29.23 \pm 9.48$  Bq/kg, kül boşaltım alanından en uzak nokta olan T6 kodlu örnekte ise  $0.87 \pm 0.04$  Bq/kg olarak bulunmuştur. Toprak örneklerindeki ortalama uranyum aktivite derişimi ise  $5.75 \pm 2.98$  Bq/kg olarak bulunmuştur. Kül örneklerinden elde edilen U-238 aktivite derişimleri Çizelge 4.2’de, toprak örneklerinde U-238 aktivite derişimleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

#### **4.3. Külde U-238 Hareketliliğinin İncelenmesi**

En yüksek U-238 aktivite derişimine sahip S, AM, AS, N ve BF kodlu örnekleme noktaları için uranyum hareketliliği incelenmiştir. Örneklerin kolon deneylerinden sonra elde edilen U-238 aktivite derişimlerinin önceki aktivite derişimlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, külün yapısındaki uranyumun yağmur suyu ile hareket ettiğini göstermiştir. Uranyumun hareketliliğinin belirlenmesi için yapılan kolon deneyleri sonrasında kül örneklerinin U-238 aktivite derişimleri Çizelge 4.4 ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.4. Külde kolon deneyi öncesi ve sonrasında U-238 (63.3 keV) aktivite derişimleri**

| Örnekleme Noktası | Kolon deneyinden önce aktivite derişimi (Bq/kg) | Kolon deneyinden sonra aktivite derişimi (Bq/kg) |
|-------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| AM                | 37.70                                           | 11.67                                            |
| AS                | 33.07                                           | 23.50                                            |
| S                 | 32.14                                           | 20.56                                            |
| N                 | 34.87                                           | 22.08                                            |
| BF                | 32.41                                           | 23.51                                            |



**Şekil 4.1. Külde U-238 Hareketlilik Değişimi**

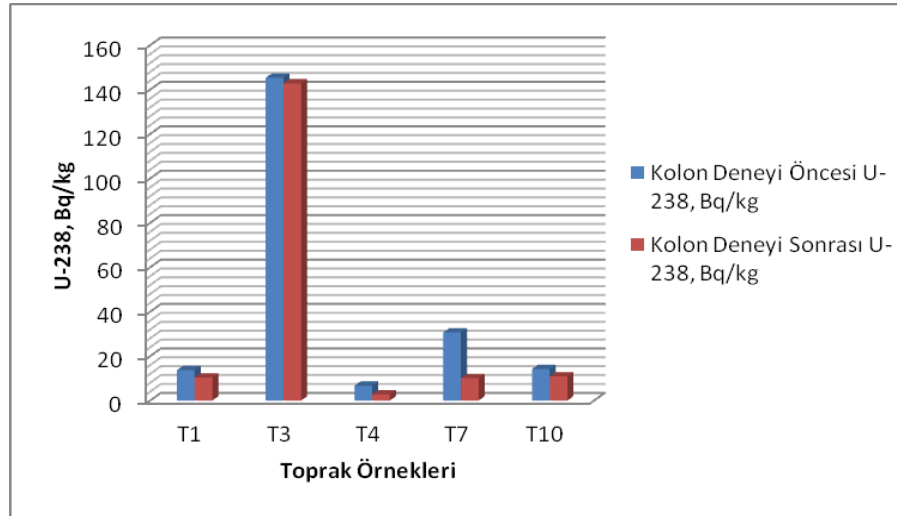
#### **4.4. Toprakta U-238 Hareketliliğinin İncelenmesi**

Kül boşaltım alanı civarından alınan en yüksek aktivite derişimine sahip T1, T3, T4, T7 ve T10 kodlu toprak örneklerinde uranyum hareketliliği incelenmiştir. Kolon deneyleri ile yapılan hareketlilik çalışmalarında kolon çıkışında örneklerdeki U-238 aktivitesinde azalma gözlenmiştir. Gerçekleştirilen kolon deneylerinden toprağın yapısında mevcut uranyumun yağmur suyu ile hareketli olduğu sonucuna varılmıştır. Uranyumun doğada U(IV) ve U(VI) formlarında bulunacağı ve U(VI) formunun hareketli olduğu bilindiğine göre uranyumun toprakta çözünen kimyasal formda U(VI) ( $\text{UO}_2^{+2}$ ) olduğu düşünülmektedir. Uranyum hareketliliğinin belirlenmesi için yapılan kolon deneyleri sonrasında toprak örneklerinin U-238 aktivite derişimleri

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Ayrıca kolon deneyleri sonrasında elde edilen çözeltilerin pH değerleri ölçülmüş ve başlangıçta yağmur suyunun pH değeri 7.14 iken yağmur suyunun kolondan geçirilmesi sonrası elde edilen çözeltilerin pH değerlerinin 7.15-7.30 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuca göre toprak örneklerinin nötral karakterde olduğu düşünülmektedir.

**Çizelge 4.5. Toprakta kolon deneyi sonrası U-238 (63.3 keV) aktivite derişimleri**

| Örnekleme Noktası | Kolon Deneyinden Önce Aktivite Derişimi (Bq/kg) | Kolon Deneyinden Sonra Aktivite Derişimi (Bq/kg) |
|-------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| T1                | 13.65 ± 10.62                                   | 10.35 ± 6.50                                     |
| T3                | 145.26 ± 9.11                                   | 142.76 ± 8.24                                    |
| T4                | 6.66 ± 2.40                                     | 2.71 ± 1.40                                      |
| T7                | 30.60 ± 11.66                                   | 10.06 ± 4.72                                     |
| T10               | 14.15 ± 10.52                                   | 10.82 ± 6.20                                     |



**Şekil 4.2. Toprakta U-238 hareketlilik değışimi**

#### 4.5. Uçucu Külde U-238 Aktivite Derişimin Belirlenmesi

Toprak ve kül örnekleriyle karşılaştırma yapmak amacıyla alınan uçucu kül örneklerinin gama spektrometrik analizi sonucunda U-238 aktivite değeri 167.71 ve 97.77 Bq/kg aralığında değıştiği görülmüştür. Uçucu kül örneklerindeki ortalama U-238 aktivite derişimi 117.01 Bq/kg olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçların,

doğal radyoaktivitenin en önemli kaynağı olarak kabul edilen kömüre dayalı termik santral küllerinin incelendiği literatürdeki diğer çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmektedir (Papastefanou, 1978; Ayçık ve Ercan, 1997). Ayrıca, çalışmamızda elde edilen uçucu kül örneklerindeki U-238 aktivite derişimleri çalışma bölgesi olan Yatağan Termik Santralinde yapılmış diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Çizelge 4.7).

**Çizelge 4.6. Uçucu kül örneklerinde ortalama U-238 aktivite derişimleri**

| <b>Örnek Kodu</b> | <b>Aktivite (Bq/kg)</b> |
|-------------------|-------------------------|
| U1                | 97.77 ± 10.46           |
| U2                | 119.56 ± 8.20           |
| U3                | 100.20 ± 8.39           |
| U4                | 167.71 ± 6.84           |
| U5                | 99.83 ± 7.66            |

**Çizelge 4.7. Farklı termik santrallerde uçucu külde U-238 aktivite derişimleri**

| <b>Termik Santral</b> | <b>Aktivite Derişim Aralığı (Bq/kg)</b> | <b>Referans</b>    |
|-----------------------|-----------------------------------------|--------------------|
| Yatağan               | 97.77- 167.71                           | Şimdiki Çalışma    |
| Yatağan               | 52-63                                   | Ayçık, 1997        |
| Afşin Elbistan A      | 234-1245                                | Turhan, 2010       |
| Afşin Elbistan B      | 117.0-431.1                             | Turhan, 2010       |
| Yatağan               | 63-992                                  | Turhan, 2010       |
| Yeniköy               | 182.1-906.2                             | Turhan, 2010       |
| Kemerköy              | 341-1142                                | Turhan, 2010       |
| Soma                  | 23-2398                                 | Turhan, 2010       |
| Çan                   | 103.4-248                               | Turhan, 2010       |
| Çatalağzı             | 20-229                                  | Turhan, 2010       |
| Kangal                | 156-2720                                | Turhan, 2010       |
| Seyitömer             | 99-493                                  | Turhan, 2010       |
| Greece                | 263-950                                 | Papastefanou, 2010 |
| India                 | 99-120                                  | Mahur, 2008        |

#### 4.6. Külde U-238 Derinlik Profili Analizi

Kül boşaltım alanında U-238'in derinliğe göre aktivite derişimi dağılımının belirlenebilmesi amacıyla farklı derinliklerden alınan kül örneklerinin gama spektrometrik analizi yapılmış elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8 ve Şekil 4.3-4.7'de verilmiştir. Aşağılara inildikçe uranyum aktivitesinin değışimi uranyumun hareketliliğı konusunda bilgi verecektir. Elde edilen sonuçlara göre genel olarak U-238 aktivitesi derinlik ile artarken bazı noktalarda derinlikle değışmediğı görölmüştür. U(IV) ( $UO_2$ ) formunun hareketsiz U(VI) ( $U_2O_6$ ) formunun ise hareketli olduğı bilindiğıne göre uranyumun külde her iki formdaki uranyumun oluşturduğı  $U_3O_8$  formunda bulunduğı düşünölmüştür. Yüksek sıcaklıkla (1500 °C) çalışan termik santralde uranyumun inorganik olan camsı yapıya dönüşerek hareketsiz forma dönüştüğü ve bu nedenle de bu bölgelerde aktivitenin değışmediğı düşünölmüştür.

Bu veriler, uranyumun kül ve topraktaki hareketliliğinin incelendiğı kolon deneyleri çalışmalarından elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir. Bununla birlikte, kül ve toprakta kimyasal hareketlilik ile birlikte süröklene ile hareketliliğın olduğı düşünölmektedir. Ayrıca yeraltı sularına karışabilecek çözünür uranyum türlerinin U(VI) kül boşaltım sırasında kullanılan su ile birlikte kül dağının alt kısmında oluşan gölete süröklenebileceğı de düşünölmektedir.

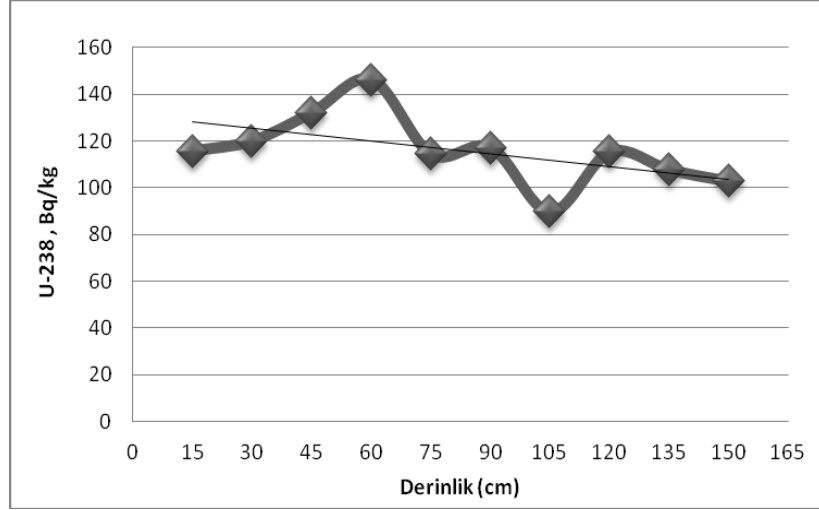
**Çizelge 4.8. Kül dağında U-238'in derinlikle değişimi**

| Derinlik (cm) | Örnek | Enerji(keV) | cps/kg   | Aktivite(Bq) |
|---------------|-------|-------------|----------|--------------|
| 0-15          | BE1   | 63.3        | 0.073489 | 115.63 ±9.29 |
| 15-30         | BE2   | 63.3        | 0.076263 | 119.98 ±9.68 |
| 30-45         | BE3   | 63.3        | 0.083958 | 132.10 ±9.46 |
| 45-60         | BE4   | 63,3        | 0.092848 | 146.09±3.98  |
| 60-75         | BE5   | 63.3        | 0.072578 | 114.20 ±9.36 |
| 75-90         | BE6   | 63.3        | 0.074409 | 117.08 ±9.26 |
| 90-105        | BE7   | 63.3        | 0.056903 | 89.53 ±10.22 |
| 105-120       | BE8   | 63.3        | 0.073214 | 115.20 ±8.69 |
| 120-135       | BE9   | 63.3        | 0.068361 | 107.56 ±8.63 |
| 135-150       | BE10  | 63.3        | 0.065238 | 102.65 ±9.14 |
| 0-15          | BF1   | 63.3        | 0.033368 | 52.50±9.22   |
| 15-30         | BF2   | 63.3        | 0.034198 | 53.80±9.40   |
| 30-45         | BF3   | 63.3        | 0.054161 | 85.22±8.91   |
| 45-60         | BF4   | 63.3        | 0.029301 | 46.10±10.40  |
| 60-75         | BF5   | 63.3        | 0.037017 | 58.24±11.00  |
| 75-90         | BF6   | 63.3        | 0.021774 | 34.26±10.90  |
| 90-105        | BF7   | 63.3        | 0.034489 | 54.26±8.31   |
| 105-120       | BF8   | 63.3        | 0.042455 | 66.80±8.10   |
| 120-135       | BF9   | 63.3        | 0.039533 | 62.20±8.50   |
| 135-150       | BF10  | 63.3        | 0.027744 | 43.65±9.49   |
| 0-15          | AY1   | 63.3        | 0.054976 | 86.50±9.08   |
| 15-30         | AY2   | 63.3        | 0.117485 | 99.32±9.53   |
| 30-45         | AY3   | 63.3        | 0.06759  | 106.35±9.06  |
| 45-60         | AY4   | 63.3        | 0.065718 | 103.40±8.70  |
| 60-75         | AY5   | 63.3        | 0.06929  | 109.02±9.17  |
| 75-90         | AY6   | 63.3        | 0.058776 | 92.48±10.18  |
| 90-105        | AY7   | 63.3        | 0.055462 | 87.26±11.33  |

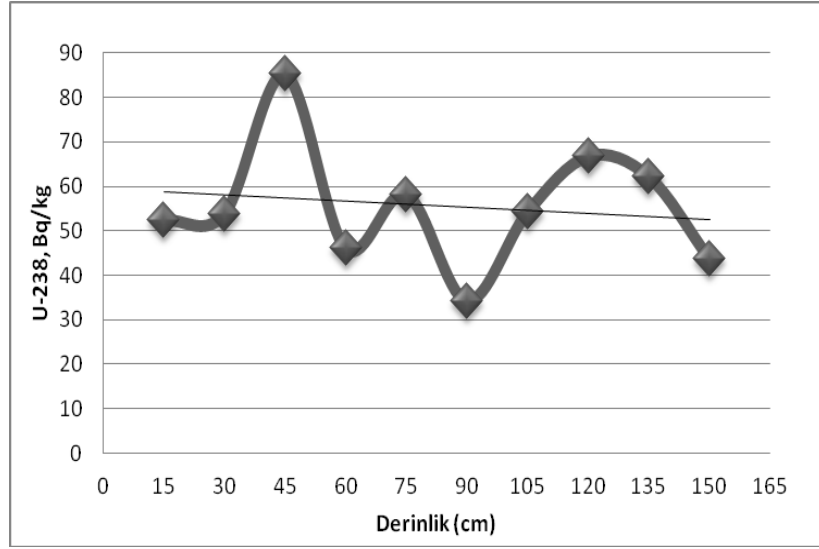
**Çizelge 4.8** <sup>(devam)</sup>

| <b>Derinlik (cm)</b> | <b>Örnek</b> | <b>Enerji(keV)</b> | <b>cps/kg</b> | <b>Aktivite(Bq)</b> |
|----------------------|--------------|--------------------|---------------|---------------------|
| 105-120              | AY8          | 63.3               | 0.064018      | 100.73±9.97         |
| 120-135              | AY9          | 63.3               | 0.053474      | 84.13±8.94          |
| 135-150              | AY10         | 63.3               | 0.060118      | 94.59±9.69          |
| 0-15                 | S1           | 63.3               | 0.07238       | 113.88±9.16         |
| 15-30                | S2           | 63.3               | 0.085893      | 135.15±9.01         |
| 30-45                | S3           | 63.3               | 0.079861      | 125.65±9.83         |
| 45-60                | S4           | 63.3               | 0.054588      | 85.92±10.75         |
| 60-75                | S5           | 63.3               | 0.057078      | 89.81±9.83          |
| 75-90                | S6           | 63.3               | 0.054616      | 85.93±10.86         |
| 90-105               | S7           | 63.3               | 0.057663      | 90.73±10.26         |
| 105-120              | S8           | 63.3               | 0.060905      | 95.83±10.79         |
| 120-135              | S9           | 63.3               | 0.050378      | 79.26±10.36         |
| 135-150              | S10          | 63.3               | 0.051131      | 80.45±9.98          |
| 0-15                 | N1           | 63.3               | 0.047091      | 74.09±8.88          |
| 15-30                | N2           | 63.3               | 0.074138      | 116.65±8.25         |
| 30-45                | N3           | 63.3               | 0.070693      | 111.23±9.67         |
| 45-60                | N4           | 63.3               | 0.065622      | 103.25±8.31         |
| 60-75                | N5           | 63.3               | 0.087052      | 136.97±8.67         |
| 75-90                | N6           | 63.3               | 0.082244      | 129.40±8.62         |
| 90-105               | N7           | 63.3               | 0.063125      | 99.32±9.43          |
| 105-120              | N8           | 63.3               | 0.079602      | 125.25±7.09         |
| 120-135              | N9           | 63.3               | 0.051051      | 80.32±8.65          |
| 135-150              | N10          | 63.3               | 0.063858      | 100.47±8.90         |

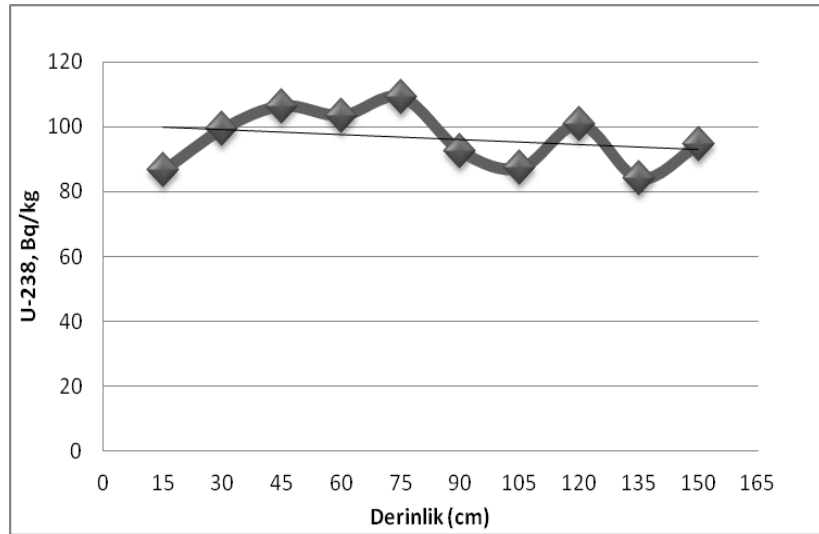
Çizelge 4.8. ve Şekil 4.3-7’de görüldüğü gibi aynı derinliklerde kül boşaltım alanına daha yakın olan BE örnekleme noktasında U-238'in aktivite derişimi diğer noktalara göre daha yüksek çıkmıştır. Bu noktada su ile sürüklenmenin daha az olması nedeniyle uranyum derişimin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.



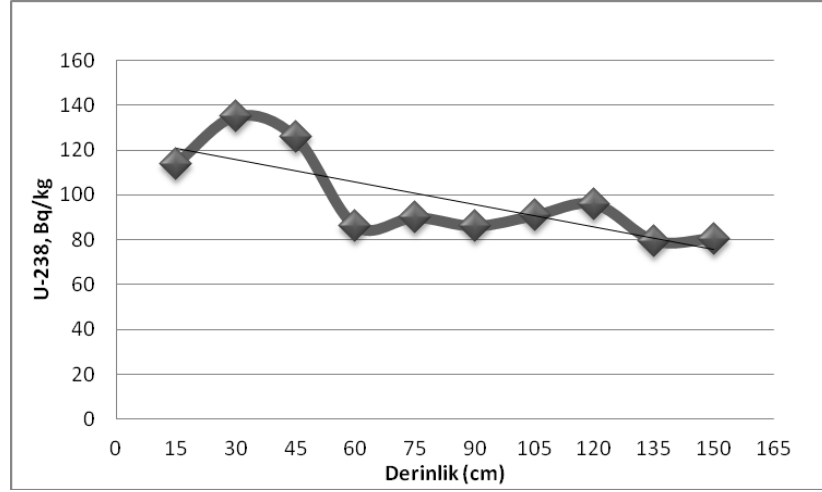
**Şekil 4.3. BE kül örneği için U-238 derinlik profili**



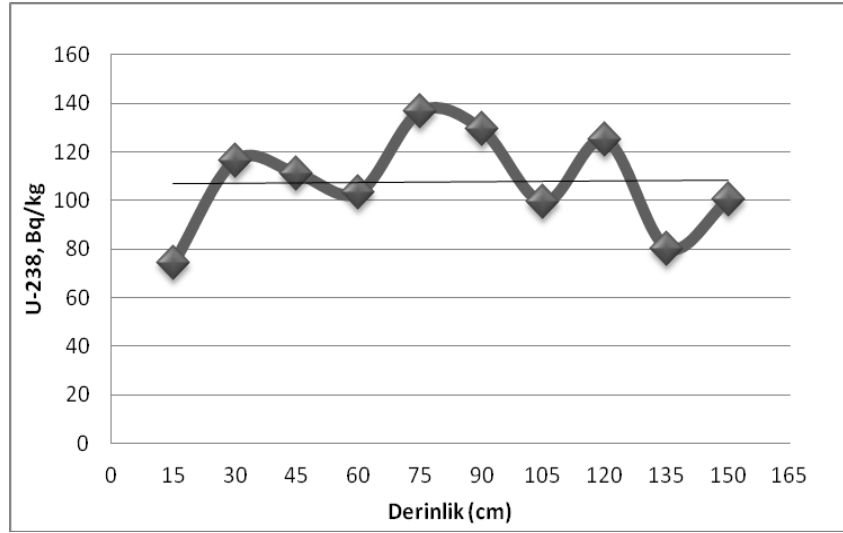
**Şekil 4.4. BF kül örneği için U-238 derinlik profili**



**Şekil 4.5. AY Kül örneği için U-238 derinlik profili**

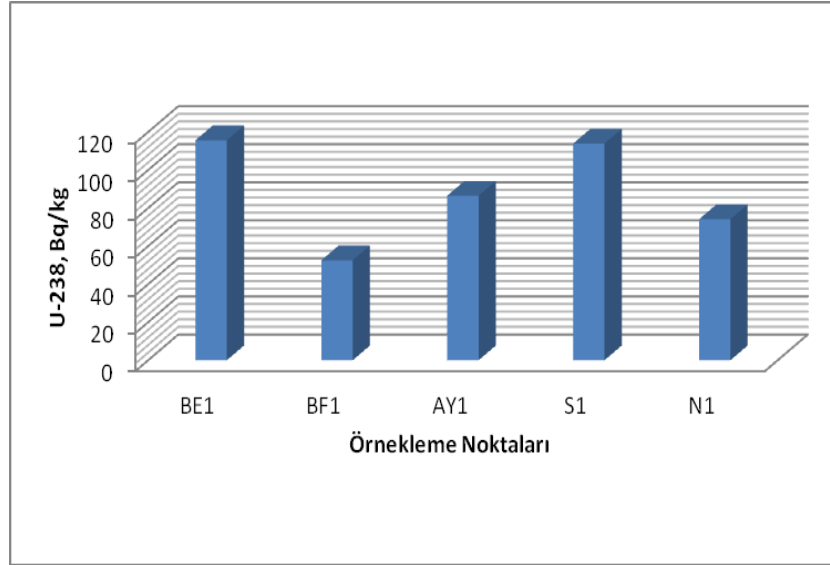


**Şekil 4.6. S Kül örneği için U-238 derinlik profili**

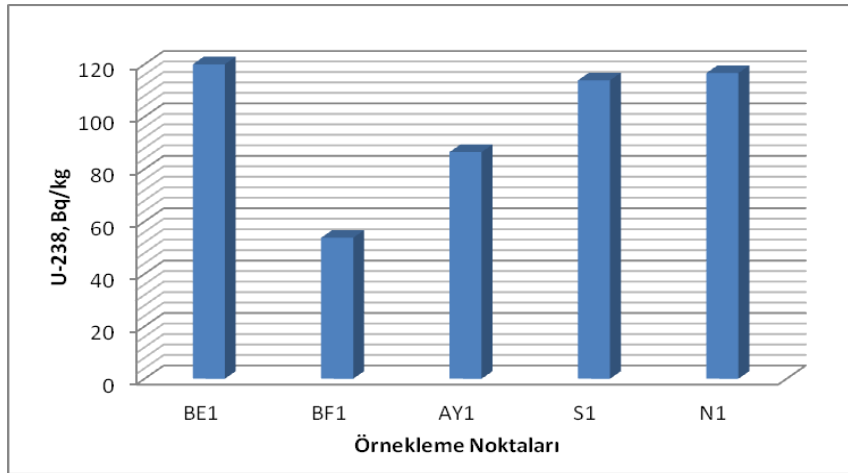


**Şekil 4.7. N Kül örneği için U-238 derinlik profili**

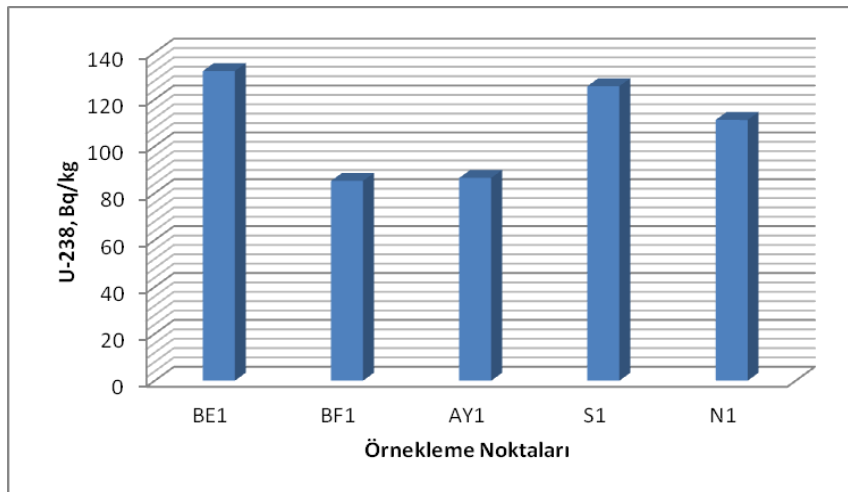
Yine bazı örnekleme noktalarında aktivite değişmezken bazılarında ise derinlere inildikçe aktivitenin arttığı görülmüştür. Bu da uranyum hareketsiz formu olan U (IV) ve hareketli formu olan U(VI) şeklinde külde karışık formu olan  $U_3O_8$  şeklinde bulunduğunu düşündürmektedir.



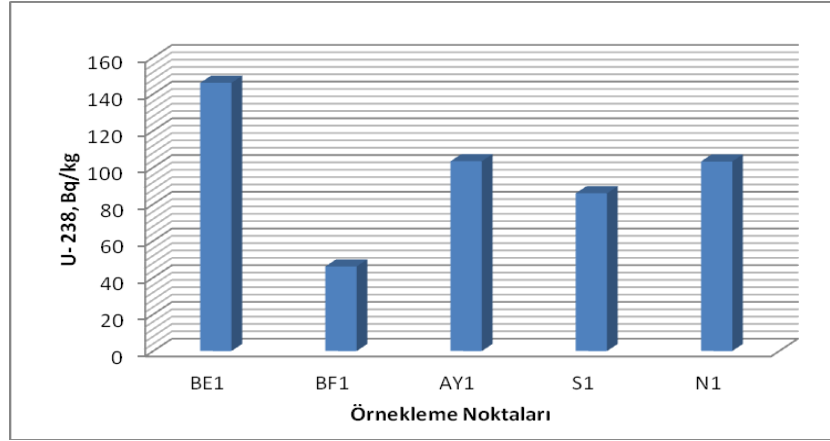
Şekil 4.8. 0-15 cm U-238 aktivite değişimi



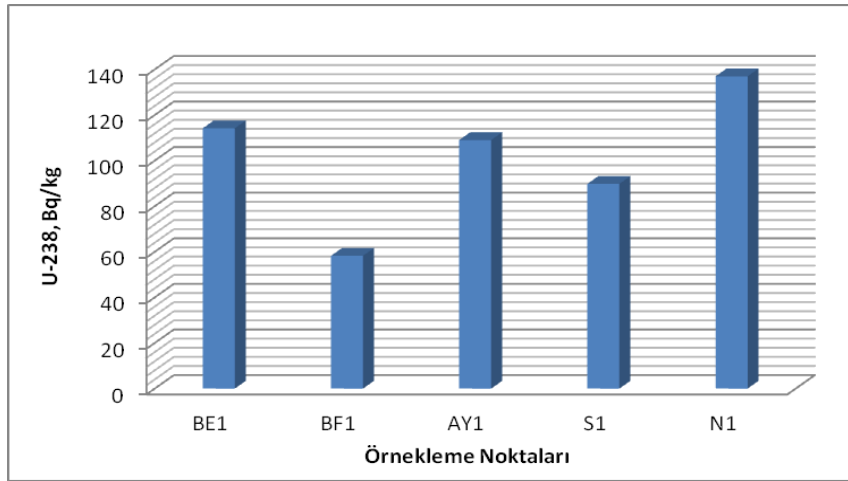
Şekil 4.9. 15-30 cm U-238 aktivite değişimi



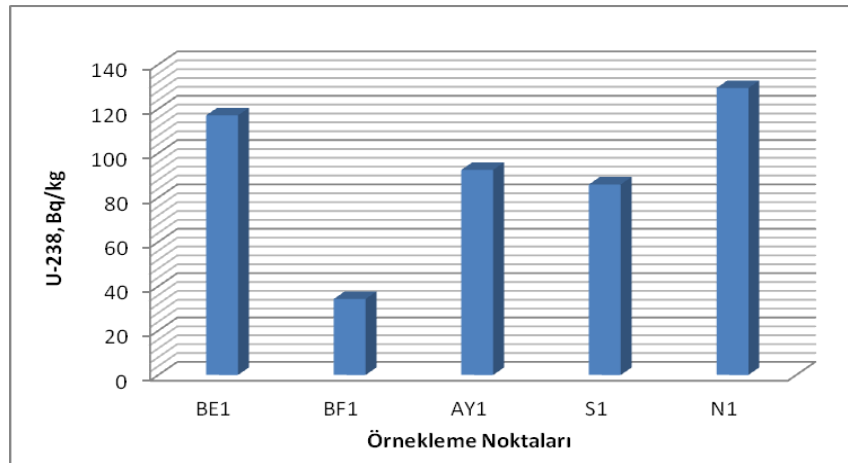
Şekil 4.10. 30-45 cm U-238 aktivite değişimi



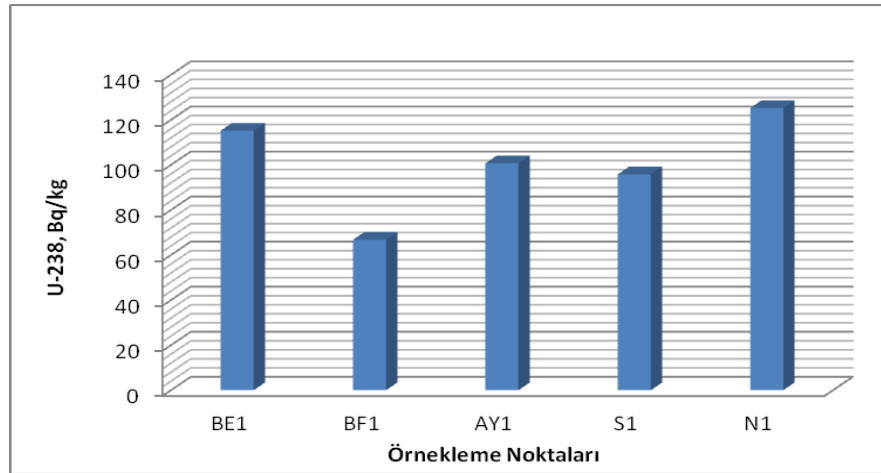
Şekil 4.11. 45-60 cm U-238 aktivite değişimi



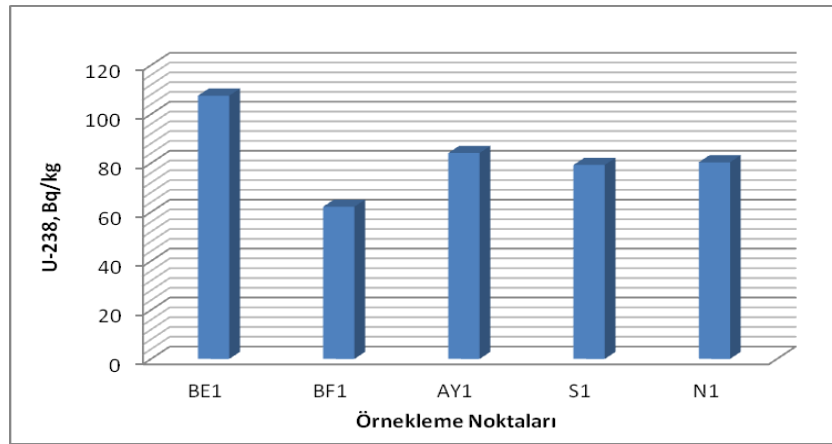
Şekil 4.12. 60-75 cm U-238 aktivite değişimi



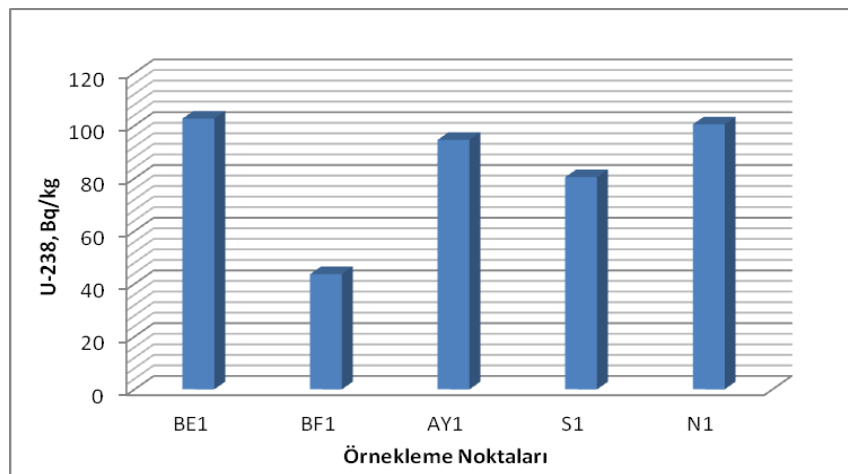
Şekil 4.13.1 75-90 cm U-238 aktivite değişimi



Şekil 4.14. 105-120 cm U-238 aktivite değişimi



Şekil 4.15. 120-135 cm U-238 aktivite değişimi



Şekil 4.16. 135-150 cm U-238 aktivite değişimi

#### 4.7. Yeraltı Sularında U-238 Aktivite Derişiminin Belirlenmesi

Kül depolama sahasına yakın alandan alınan yeraltı sularının pH değerleri ölçülmüş ve değerlerin 6.88-7.40 aralığında değiştiği görülmüştür. Yeraltı sularına ait pH değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

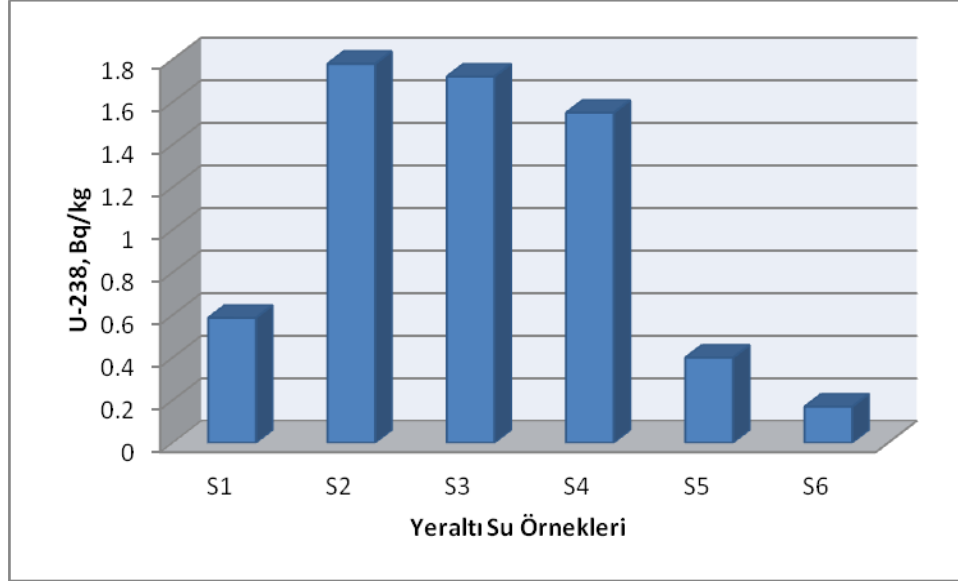
**Çizelge 4.9. Yatağan termik santrali bölgesinden alınan yeraltı su örneklerinin pH değerleri**

| Örnek Kodu | S1   | S2   | S3   | S4   | S5   | S6   |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| pH         | 6.88 | 7.00 | 7.23 | 7.36 | 7.40 | 6.92 |

Yeraltı sularındaki U-238 aktivite derişimleri güneş ışığında bekletilerek deriştirildikten sonra gama spektrometrik analizleri yapılmıştır. Gerekli deriştirme düzeltmeleri yapılarak, ortalama aktivite cinsinden Çizelge 4.10’da ve Şekil 4.17’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre alınan su örneklerinde belirli seviyede uranyum çıkması uranyumun hareketli olduğu yönündeki düşüncelerimizi kanıtlamıştır. Özellikle kül boşaltım alanına yakın olan S2 ve S3 örneklerinde uranyum miktarı yüksek çıkmıştır. Ayrıca çeşme suları (S1) kül dağının altından gelen yeraltı suları ile doğrudan beslendiği için diğer yeraltı su örneklerine göre daha yüksek uranyum aktivite derişimi gözlenmiştir.

**Çizelge 4.10. Yeraltı sularında ortalama U-238 (63.3 keV) aktivite derişimleri**

| Örnek Adı | Aktivite Derişimi(Bq/L) | Derişim (ppm) |
|-----------|-------------------------|---------------|
| S1        | 1.55                    | 0.12          |
| S2        | 1.78                    | 0.14          |
| S3        | 1.72                    | 0.13          |
| S4        | 0.58                    | 0.05          |
| S5        | 0.40                    | 0.03          |
| S6        | 0.17                    | 0.01          |



Şekil 4.17. Yeraltı sularında U-238 aktivite derişimi değerleri

#### 4.8. Toprak, Kül ve Yeraltı Sularında Uranyumun Kimyasal Formunun Belirlenmesi

Uranyum doğada +4 ve +6 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Uranyum +4 yükseltgenme basamağında çözünmeyen ve hareketsiz formda bulunurken +6 yükseltgenme basamağında çözünen ve hareketli formunda bulunur (Bednar, 2007). Literatürde yapılan çalışmalar, kül ve topraktaki uranyumun hareketliliği deneyleri, toprağın yapısı ve ortamın pH değerleri göz önüne alındığında mevcut uranyumun çözünmeyen ve hareketsiz formu olan U (IV) ve çözünen ve hareketli formu olan U (VI) yükseltgenme basamaklarının karışımı olan  $U_3O_8$  ( $UO_2 \cdot U_2O_6$ ) kimyasal formunda olduğu düşünülmektedir. Yatağan Termik Santralindeki kömür yaklaşık 1500-1800 °C aralığında yakılmaktadır. Bu yanma sıcaklığı sonucu uranyumun inorganik camsı yapı formuna dönüşerek ortamda hareketsiz olarak kaldığı öngörülmektedir. Yine uranyumun yanma sonrası külde oksiti halinde bulunduğu düşünülmektedir. Bu düşüncelerimizi dip külü ve toprak örneklerinde yapılan uranyum hareketliliği deney sonuçları da desteklemektedir. Bölgeden alınan toprak örnekleri organik madde yönünden zengindir (Çizelge 4.11). Toprakta bulunan çözünmeyen uranyumun da organik maddeler ile kompleks bileşikler yaptığı düşünülmektedir. Bölgeden alınan yeraltı sularının pH değerleri ve literatür verilerine göre, yeraltı sularında bulunan uranyumun hidroksit ve karbonat anyonları

ile kompleks iyonlar halinde bulunabileceği ve bu kompleks iyonlarında uranyumun +6 yükseltgenme basamağında bulunması gerektiği düşünülmektedir

**Çizelge 4.11. Yatağan termik santrali bölgesinden alınan toprak özellikleri**

| Örnek Kodu | % Organik Madde    | pH   |
|------------|--------------------|------|
| T1         | 4.04 (Çok Humuslu) | 7.32 |
| T2         | 5.78 (Çok Humuslu) | 8.42 |
| T3         | 4.09 (Çok Humuslu) | 8.27 |
| T4         | 3.42 (Çok Humuslu) | 8.28 |
| T5         | 2.61 (Çok Humuslu) | 8.54 |
| T6         | 4.45 (Çok Humuslu) | 8.09 |
| T7         | 3.22 (Çok Humuslu) | 7.76 |
| T8         | 2.98 (Çok Humuslu) | 6.53 |
| T9         | 3.66 (Çok Humuslu) | 6.53 |
| T10        | 3.62 (Çok Humuslu) | 7.13 |

Çalışma bölgesinden alınan 6 adet yeraltı suyu ve Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi merkez kampüsü çeşme suyunda (S7) mevcut metallerin, ICP-OES analizi ve alkalinite deney sonuçları Çizelge 4.12’de verilmiştir. Volümetrik analiz sonuçları ve literatür verilerine göre uranyumun yeraltı sularında,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonları ile kompleks iyon halinde bulunabileceği düşünülmektedir (Sutton, 2004).

**Çizelge 4.12. Yeraltı su örneklerinde ortalama ICP-OES ve volümetrik analiz sonuçları**

| Örnek Kodu                                 | S1    | S2    | S3   | S4   | S5   | S6   | S7   |
|--------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| <b>Cd (ppb)</b>                            | 2.01  | 1.83  | 1.56 | 1.61 | 2.04 | 2.24 | 1.46 |
| <b>Co (ppb)</b>                            | 2.96  | 3.18  | 2.87 | 2.81 | 2.61 | 3.07 | 2.34 |
| <b>Cr (ppb)</b>                            | 2.88  | 3.10  | 3.02 | 2.61 | 2.89 | 2.23 | 3.10 |
| <b>Cu (ppb)</b>                            | 3.23  | 2.69  | 4.22 | 5.57 | 3.63 | 3.23 | 4.79 |
| <b>Mn(ppb)</b>                             | 1.03  | 10.45 | 1.14 | 1.09 | 1.01 | 1.43 | 8.09 |
| <b>Ni (ppb)</b>                            | 20.68 | 2.01  | 2.23 | 1.40 | 2.26 | 2.58 | 7.86 |
| <b>Pb (ppb)</b>                            | 5.28  | 9.38  | -    | 4.14 | 5.92 | 3.09 | 6.85 |
| <b><math>\text{HCO}_3^-</math> (ppm)</b>   | 144.6 | 144.6 | 96.4 | 57.8 | 96.4 | 48.2 | -    |
| <b><math>\text{CO}_3^{2-}</math> (ppm)</b> | -     | -     | -    | 38   | 19   | 47.4 | -    |

Kül örneklerinin elementel analizleri XRF yöntemi ile yapılmış ve analiz sonuçları Çizelge 4.13’de verilmiştir. Örneklerdeki oksijen (O) ve Silisyum (Si) yüzdelerinin

fazla olması kül örneklerinde bulunan uranyumun oksit ve silikatları halinde bulunabileceğini düşündürmektedir. Kül örneklerinin yapı analizleri de XRD yöntemi ile yapılmıştır. XRD spektrumlarına göre kül örneklerinde bulunan kristal yapılar genelde benzerlik göstermesine rağmen bazı farklılıkların olduğu da gözlenmiştir. Bu farklılıkların sebebi olarak termik santralde yakılan kömürün farklı ocaklardan geliyor olması yani farklı minerolojik yapılarının olması ve kömürün yakma sıcaklıklarındaki değişiklikler olduğu düşünülmektedir. Ayrıca kül örneklerinde yapılan derinlik analizi deneylerinde sonuçların farklılık göstermesinin de farklı ocaklardan alınarak santralde yakılan kömürlerin farklı bileşimde mineral yapılarına sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kül örneklerine ait XRD spektrumları EK.1-5’de verilmiştir.

**Çizelge 4.13. Kül örneklerinde ortalama XRF analiz sonuçları**

| Element | O     | Na   | Mg   | Al    | Si    | S    | K    | Ca    | Ti   | Fe   |
|---------|-------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| Örnek   | %     | %    | %    | %     | %     | %    | %    | %     | %    | %    |
| AN      | 43.66 | 0.20 | 1.22 | 10.07 | 17.72 | 2.45 | 1.37 | 15.03 | 0.65 | 7.00 |
| AY      | 45.07 | 0.30 | 1.19 | 11.56 | 19.19 | 2.71 | 1.81 | 10.85 | 0.73 | 6.03 |
| AT      | 44.46 | 0.29 | 1.17 | 10.84 | 18.17 | 2.91 | 1.58 | 12.97 | 0.64 | 6.33 |
| BE      | 44.43 | 0.17 | 1.13 | 9.01  | 15.42 | 5.53 | 1.45 | 15.26 | 0.63 | 6.33 |
| N       | 42.56 | 0.28 | 1.26 | 10.80 | 18.57 | 1.65 | 1.38 | 14.88 | 0.66 | 7.25 |
| S       | 43.57 | 0.21 | 1.15 | 10.39 | 17.35 | 2.43 | 1.30 | 15.69 | 0.70 | 6.59 |

#### 4.9. Sentezlenen Ligand ve Katı Sorbentlerin Yapısal Karakterizasyonu

Sulu çözeltilerden U-238'in deriştirilmesi için adsorpsiyon veriminin yüksek olabileceği düşünülen farklı fonksiyonel gruplara sahip schiff bazı ligandları ve bu ligandlarla modifiye edilerek elde edilen yeni katı destekler Bölüm 3.2.8'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir.

Sentezlenen ligandların yapıları FT-IR, elementel analiz,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR ile katı sorbentlerin yapıları ise FT-IR, elementel analiz, BET ve SEM yüzey analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

#### 4.9.1. Erime noktası, renk ve verim

Sentezlenen bileşiklerin erime noktası, renk ve reaksiyon verimleri Çizelge 4.14’de verilmiştir. Çizelge 4.14’de görüldüğü gibi sentez verimlerinin dağılım aralığı %21-%80 arasındadır.

Çizelge 4.14. Ligand ve katı sorbentlerin fiziksel özellikleri

| Bileşik    | Renk      | Erime Noktası (Boz.)<br>°C | Reaksiyon Verimi<br>(%) |
|------------|-----------|----------------------------|-------------------------|
| HL1        | Sarı      | 215                        | 50                      |
| HL2        | Açık Sarı | 210                        | 80                      |
| HL3        | Sarı      | 230                        | 80                      |
| SİCPMS-HL1 | Koyu Sarı | >300                       | 53.90                   |
| SİCPMS-HL2 | Açık Sarı | >300                       | 28.30                   |
| SİAPMS-HL3 | Sarı      | >300                       | 20.90                   |

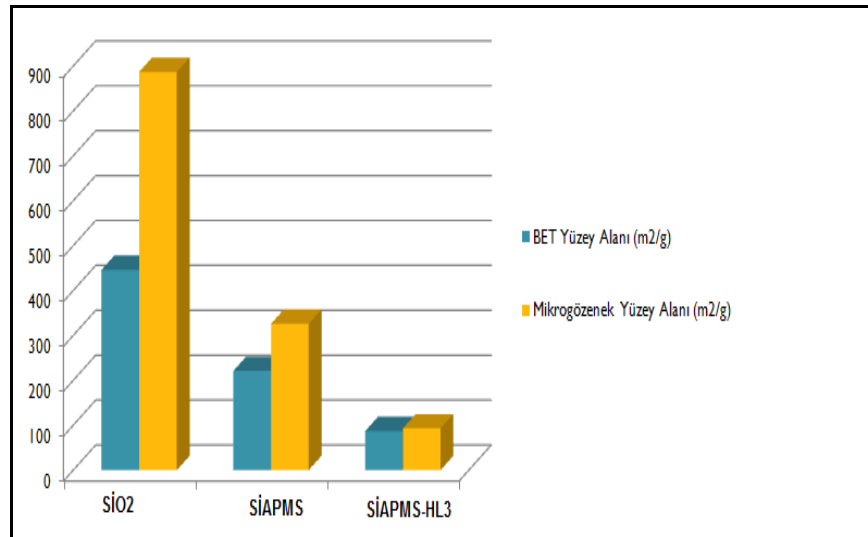
#### 4.9.2. BET yüzey analiz sonuçları

BET yüzey alanı analizi ile ham silikajel, silanizasyon tepkimesiyle elde edilen SİCPMS sentezlenen ligandların immobilizasyonu sonucu elde edilen katı sorbentlerin (SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2, SİAPMS-HL3) yüzey alanlarındaki değişim belirlenmiştir. Elde edilen yüzey alanı verileri Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Katı sorbentlerin BET yüzey analiz sonuçları

| Katı Sorbent                              | Ham Silikajel | SİCPMS | SİAPMS | SİCPMS-HL1 | SİCPMS-HL2 | SİAPMS-HL3 |
|-------------------------------------------|---------------|--------|--------|------------|------------|------------|
| Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)           | 446.8         | 350.4  | 221.0  | 276.2      | 226.0      | 87.0       |
| Mikro Gözenek Alanı (m <sup>2</sup> /g)   | 887.3         | 681.4  | 326.0  | 515.7      | 293.0      | 93.0       |
| Toplam Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | 0.85          | 0.24   | 0.58   | 0.18       | 0.60       | 0.30       |
| Ortalama Gözenek Çapı (Å)                 | 76.0          | 73.3   | 67.0   | 65.3       | 53.0       | 40.0       |

Elde edilen sonuçlara göre ham silikajel modifiye edilmeden önce yüksek yüzey alanı ve mikrogözenek alanına sahipken modifiye edilmesinden sonra bu alanların azaldığı gözlenmiştir. Bu da silikajel partiküllerinin hem iç yüzeyine hem de mikrogözeneklerine yeni grupların adsorplandığının kanıtı olmuştur. Bu sonuç diğer karakterizasyon işlemleriyle birlikte silikajel üzerine immobilizasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğini destekler niteliktedir. Senetelenen üç farklı katı destek için elde edilen BET yüzey analiz sonuçlarına göre SİAPMS-HL3 katı desteğinin BET, mikrogözenek yüzey alanı ve gözenek hacminin ham silikajele göre oldukça azaldığı görülmüştür (Şekil 4.18). Bu sonuçlar diğer ligandlara göre HL3 ligandının yüzeye daha fazla adsorplandığını (bağlandığını) düşündürmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarla benzer sonuçlar elde edilmiştir (Donia, 2011; Yin, 2011)



Şekil 4.18. SİAPMS-HL3 katı sorbentine ait BET yüzey analiz sonuçları

#### 4.9.3. Elementel analiz sonuçları

Ham silikajel, SİCPMS, SİAPMS ve ligandlara ait elementel analiz sonuçları Çizelge 4.16'da verilmektedir. Ham silikajelde bulunmayan C, H ve S elementlerinin silanizasyon işleminden sonra elde edilen SİCPMS ve SİAPMS yapılarında bulunması silanizasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Ligandların SİCPMS ve SİAPMS yapılarına bağlanmasını destekleyen diğer bir kanıt karbon, hidrojen ve azot elementlerinin değerlerindeki artıştır. Katı sorbent sentezinde

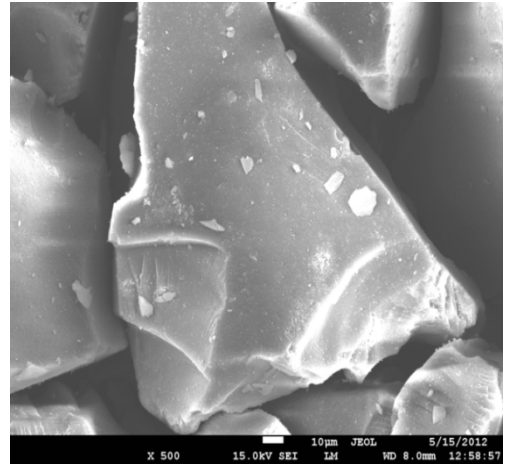
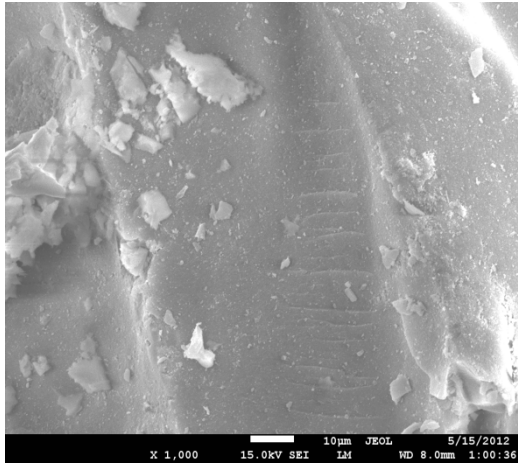
kullanılan ligandlardaki azot/karbon (N/C) oranları da SİCPMS ve SİAPMS yapılarına bağlanmanın gerçekleştiği konusunda bilgi vermektedir.

**Çizelge 4.16. Katı sorbentlerin elementel analiz sonuçları**

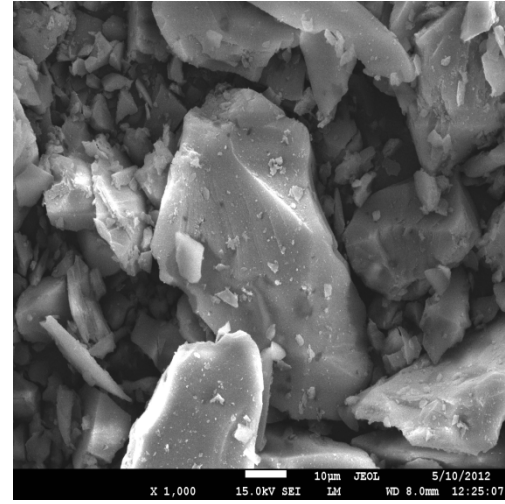
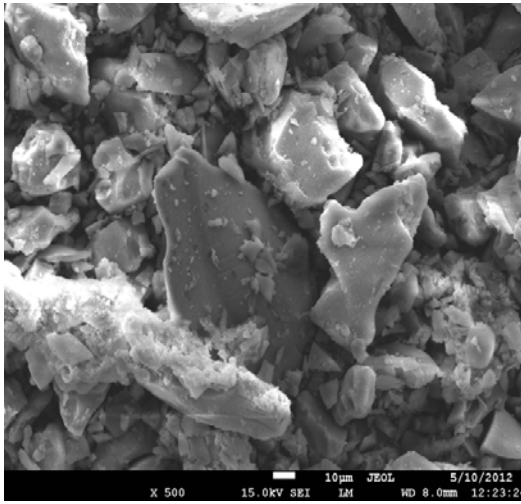
| Katı Sorbent                     | % C   | %H   | %N   |
|----------------------------------|-------|------|------|
| SiO <sub>2</sub> (Ham Silikajel) | 0     | 0    | 0    |
| SİCPMS                           | 5.16  | 1.47 | 0    |
| SİAPMS                           | 7.43  | 2.59 | 2.17 |
| SİCPMS -HL1                      | 30.20 | 3.16 | 9.91 |
| SİCPMS -HL2                      | 15.01 | 1.96 | 2.99 |
| SİAPMS -HL3                      | 12.12 | 2.28 | 2.57 |

#### 4.9.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

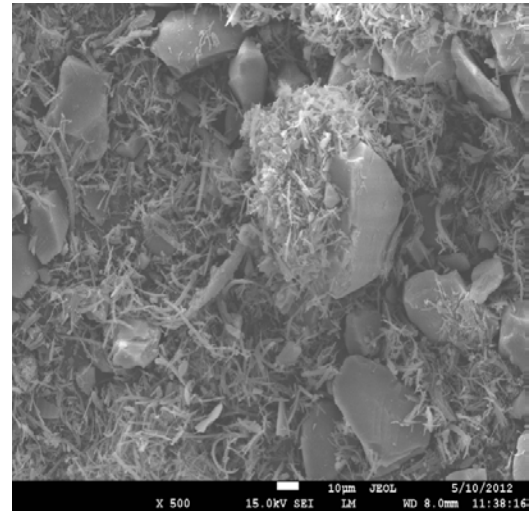
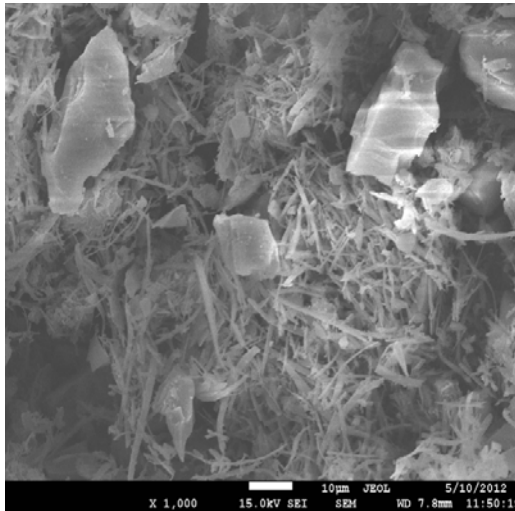
Ham silikajel, SİCMPS, SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2, SİAPMS-HL3 katı sorbentleri için yüzey karakterizasyonu JEOL marka JSM-7600F model SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. SEM analizi ham silikajelin ve bazı reaksiyonlar sonucu modifiye edilen silikajellerin (adsorpsiyonda kullanılan katı desteklerin) yüzeylerinde meydana gelen değişiklikleri gözlemlemek ve yüzey görüntüleri hakkında fikir edinmek için yapılmıştır. Şekil 4.17.'de katı sorbentlerin SEM görüntüleri verilmiştir Ham silikajel ve silanizasyon reaksiyonundan sonra elde edilen SİCPMS ve SİAPMS' nin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında ham silikajelin partikülleri düzgün, pürüzsüz yüzeye sahipken diğer yapılara ait SEM görüntüsünde partiküllerin üzerine yeni grupların bağlanmasından dolayı pürüzlü bir görünüme dönüşmüştür. Ayrıca, tüm proses boyunca silikajel partiküllerinin şeklinin değişmeden kalması silikajelin mekanik kararlılığının bir göstergesi olmuştur. Literatürde yapılan çalışmalardaki SEM analiz sonuçlarıyla benzer veriler elde edilmiştir (Bai, 2011; Taghvaei-Ganjali, 2012; Yin, 2011; Ma, 2010)



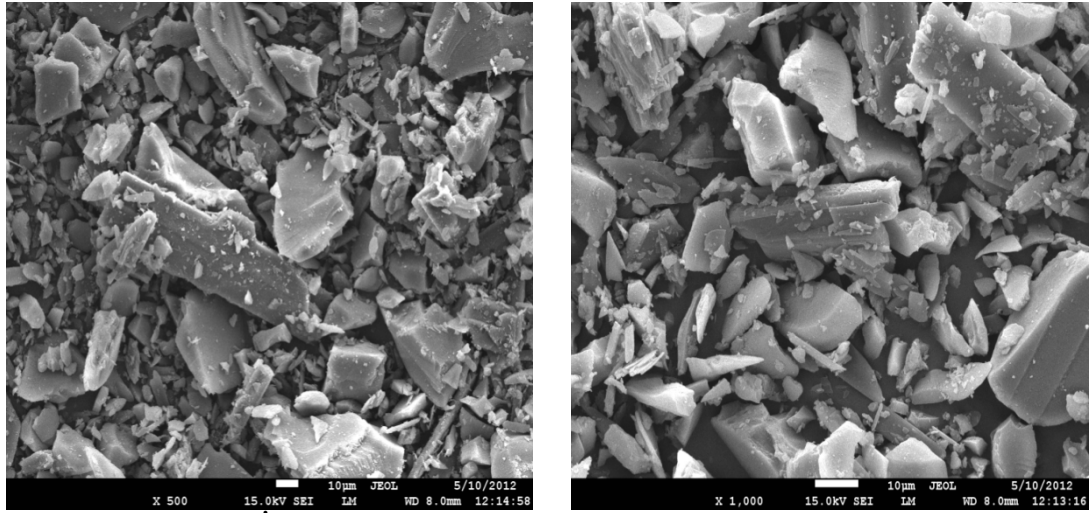
Şekil 4.19. Ham silikajele ait SEM görüntüleri (x1000, x500)



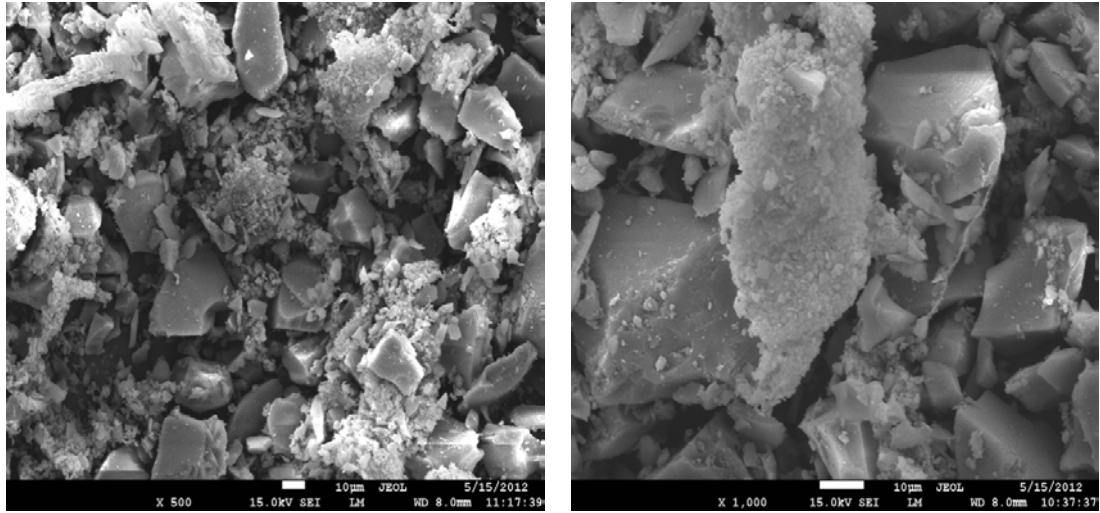
Şekil 4.20. Silanizasyon işlemiyle elde edilen SİCPMS için SEM görüntüleri (x1000, x500)



Şekil 4.21. SİCPMS-HL1 katı sorbentine ait SEM görüntüleri (x1000,x500)



Şekil 4.22. SiCPMS-HL2 katı sorbentine ait SEM görüntüleri (x500, x1000)



Şekil 4.23. SiAPMS-HL3 katı sorbentine ait SEM görüntüleri (x500, x1000)

#### 4.9.5. FT-IR analizleri

Sentezlenen ligand ve katı sorbentlerin yapılarını aydınlatmak için FT-IR analizleri yapılmış ve elde edilen spektrumlar değerlendirilmiştir.

HL1 ligandına ait IR spektrumunda (Ek 6.)  $\text{--NH}_2$  grubuna ait asimetrik ve simetrik  $\text{--NH}$  bandlarının  $3442$  ve  $3353 \text{ cm}^{-1}$  de, OH gerilme bandının ise geniş bir band olarak  $3300 \text{ cm}^{-1}$  de çıktığı görülmüştür. Alifatik  $\text{--CH}$ , aromatik halkaya ait C-H ve N-O gerilme bandları sırasıyla  $2872$ ,  $3036$  ve  $1185 \text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür. Karakteristik  $\nu(\text{C=N})_{\text{hidrazon}}$   $1620 \text{ cm}^{-1}$  de,  $\nu(\text{C=N})_{\text{oksim}}$   $1600 \text{ cm}^{-1}$  de ve  $\nu(\text{C=O})$  ise  $1647 \text{ cm}^{-1}$  görülmüştür. HL2 ligandına ait IR spektrumunda (Ek 9.) liganda ait karakteristik

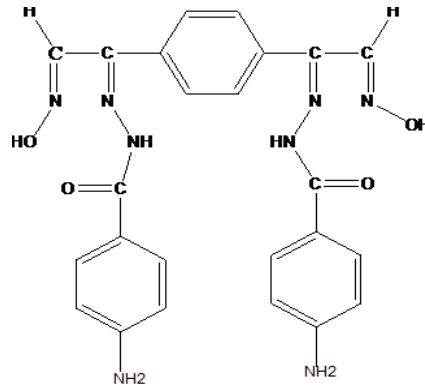
amid I , amid II ve amid III bandları sırasıyla,  $1675\text{ cm}^{-1}$ ,  $1597\text{ cm}^{-1}$  ve  $1350\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür.  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$  ve  $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$  ait bandlar sırasıyla  $1633\text{ cm}^{-1}$  ve  $1597\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür. Liganda ait orta genişlikteki OH gerilme bandı ise  $3216\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür.  $\text{NH}_2$  grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme bandlar  $3449$  ve  $3318\text{ cm}^{-1}$  de , N-O piki ise  $1171\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür. Bu değerler literatürde verilen değerler uyum içerisinde (Gup, 2007; Gübbük, 2009; Karayel, 2007, Erdik,1998).

HL3 ligandına ait IR spektrumuna bakıldığında (Ek 12.) ligandın yapısında bulunan fenolik OH grubuna ait band  $3440\text{ cm}^{-1}$ , -NH grubuna ait gerilme titreşim bandı ise  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarı görülmüştür.  $\text{C}=\text{N}$  grubuna ait simetrik ve asimetri titreşim bandları  $1624\text{ cm}^{-1}$  ve  $1574\text{ cm}^{-1}$  de , N-N grubuna ait simetrik ve asimetri titreşim bandları ise  $1147\text{ cm}^{-1}$  ve  $1157\text{ cm}^{-1}$  ve OH-fenolik grup  $1277\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür verileriyle uyum içerisinde (El-Behery, 2007; Erdik,1998). Silikajelin bu ligandlarla modifiye edilmesinden elde edilen SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2 ve SİAPMS-HL3 katı sorbentlerinin yapı analizlerinin değerlendirilmesi için bunlara ait IR spektrumları, HL1, HL2 ve HL3 ligandlarının IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen IR spektrumları Ek 15-20'de verilmiştir. Ham silikajelin spektrumuna bakıldığında (Ek 15)  $3200$  ve  $3400\text{ cm}^{-1}$  arası görülen geniş band silanol gruplarına ve adsorplanmış su moleküllerine ait -OH pikinin,  $1100\text{ cm}^{-1}$  civarı görülen keskin pik Si-O-Si grubuna ait siloksan pikinin ve  $900-980\text{ cm}^{-1}$  civarı görülen pik ise silanol gruplarına ait -OH pikinin varlığını göstermiştir. Aktive edilmiş silikajelin 3-aminopropiltrimetoksisilan ve 3-kloropropiltrimetoksisilan ile reaksiyonundan elde edilen SİCPMS ve SİAPMS yapılara ait spektrumlarda (Ek 16-17);  $980\text{ cm}^{-1}$  ve  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarı görülen silanol gruplarına ait Si-OH piklerinin zayıfladığı hatta  $980\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen pikin kaybolduğu,  $2850-2900\text{ cm}^{-1}$  civarında ise alifatik -CH gruplarına ait piklerin olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar silanizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini gösterir niteliktedir. Elde edilen sonuçlar literatür verileriyle uyum içerisinde (Gübbük, 2008; Gübbük, 2009; Hatay, 2008; Sadeghi, 2009; Erdik, 1998).

#### 4.9.6. $^1\text{H}$ -NMR analizleri

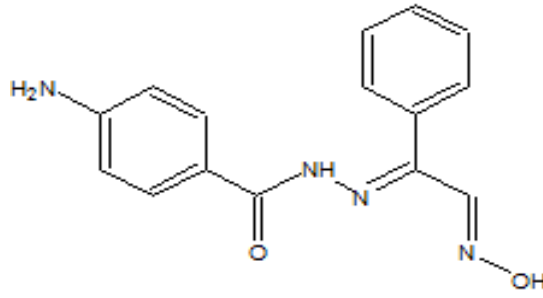
Bölüm 3.2.8'de anlatıldığı şekilde sentezlenen HL1, HL2 ve HL3 ligandlarının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları çözücü olarak DMSO kullanılarak alınmıştır.

HL1 ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuna bakıldığında (Ek 8.) karakteristik oksim OH protonlarına ait pikin 13.23 ppm'de iki hidrojenlik ve singlet pik ve NH protonlarına ait pikin 12.62 ppm'de iki hidrojenlik ve singlet pik olarak ortaya çıktığı görülmüştür. Diğer karakteristik piklere bakıldığında;  $\text{NH}_2$  pikinin dört hidrojenlik ve singlet pik olarak 6.70 ppm'de çıktığı görülmüştür. Ligandın  $-\text{CH}=\text{N}-$  pikinin ise 8.54 ppm'de iki hidrojenlik ve singlet pik olarak, benzen halkalarına ait karakteristik Ar-H piklerinin ise 5.95-8.54 ppm'de oniki hidrojenlik ve multipler pik olarak çıktığı görülmüştür. Elde edilen veriler literatür verileriyle uyum içerisindedir (Karayel, 2007; Hatay, 2008).



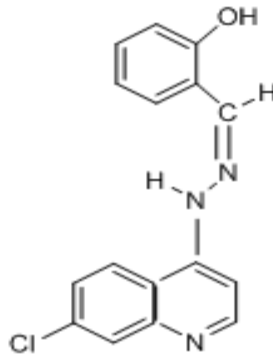
Şekil 4.24. HL1 ligandının yapısı

HL2 ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Ek 10.) karakteristik oksim OH protonlarına ait pik 13.16 ppm de singlet pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu pikin düşük alana kaymasının molekül içi güçlü hidrojen bağlarının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzen halkasına para pozisyonunda bağlı olan  $\text{NH}_2$ - grubuna ait pik singlet olarak 12.56 ppm de görülmüştür. Hidrazon kısmındaki aromatik protonlar 7.76-7.74 ppm ve 6.63-6.65 ppm de görülmüştür. Karbonil grubuna yakın  $-\text{NH}$  grubuna ait pik ise singlet olarak 8.47 ppm de, oksim grubuna yakın  $-\text{CH}$  piki ise singlet olarak 5.94 ppm de görülmüştür. Ayrıca ligandın oksim ucundaki aromatik protonlar çoklu pik olarak (2H) 7.63-7.61 ppm ve (3H) 7.41 ppm de görülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmayla uyum içerisindedir (Gup, 2007; Gübbük, 2008; Erdik,1998; Kurşunlu, 2009).



Şekil 4.25. HL2 ligandının yapısı

HL3 ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuna bakıldığında (Ek 14.) fenolik  $-\text{OH}$  grubuna ve  $-\text{NH}$  grubuna ait protonlar sırasıyla 11.11 ppm (1H) ve 10,8 ppm (1H) de singlet pik olarak görülmüştür.  $\text{HC}=\text{N}-$  grubuna ait pik ise singlet olarak 8.95 ppm (1H) de görülmüştür. Ayrıca aromatik  $-\text{H}$  ve kinolin- $\text{H}$  ait pikler ise çoklu pik olarak 6.95-7.64 ppm de görülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatür verileriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür (El-Beheri, 2007; Erdik, 1998; Starvin, 2004)



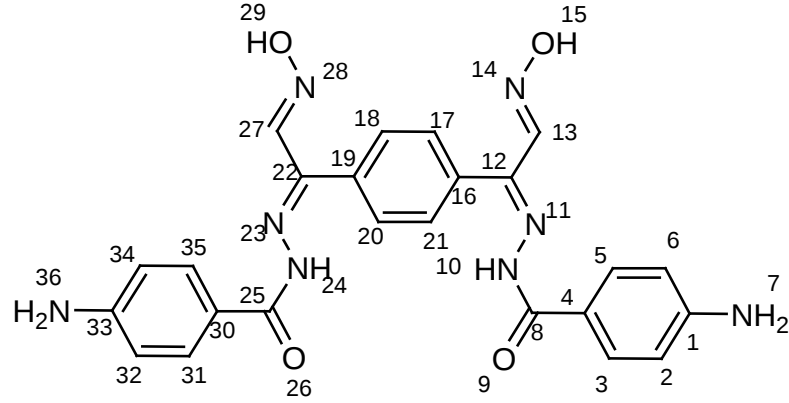
Şekil 4.26. HL3 ligandının yapısı

#### 4.9.7. $^{13}\text{C}$ -NMR analizleri

Sentezlenen HL1, HL2 ve HL3 ligandlarının yapılarını aydınlatmak amacıyla  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunun yanı sıra  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları da çözücü olarak DMSO kullanılarak alınmıştır.

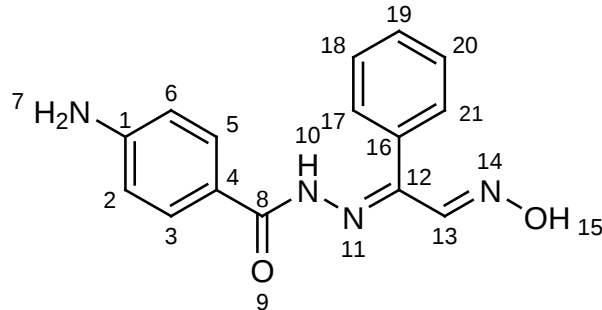
HL1 ligandına ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumuna bakıldığında (Ek 7.)  $(-\text{C}=\text{N}-\text{OH})$  oksim gruplarına ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri 153.67 ppm'de,  $(-\text{C}=\text{N}-\text{NH})$  azometin gruplarına ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri 145.90 ppm'de, aromatik halkanın karbon atomunun pikleri 113.75-145.90 ppm'de ve  $(-\text{C}=\text{O})$

karbonil gruplarına ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri ise 189.01 ppm’de çıkmıştır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda karbonil karbonlarının kolayca bulunduğu, 160-250 ppm’de soğurma yaptıkları, aldehit karbonili hariç şiddetleri en düşük pikler olduğu, aromatik halkaya ait karbon atomlarının kimyasal kayma aralıklarının 145-110 ppm olduğu, oksimlerin  $-\text{C}=\text{NOH}$  piklerinin ise 145-170 ppm de soğurma yaptıkları bildirilmektedir. Elde edilen veriler literatür çalışmalarıyla uyum içerisinde (Karayel, 2007; Erdik, 1998).



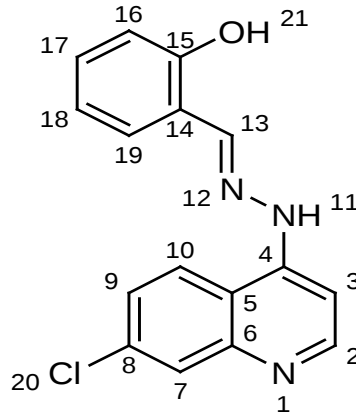
Şekil 4.27. HL1 ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR atomları

HL2 ligandına ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Ek 10.) liganda ait karbonil ( $-\text{C}=\text{O}$ ) (C8) grubuna ait karbonun kimyasal kayma değeri 146.07 ppm’de,  $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  (C13) oksim grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri 153.6 ppm’de,  $\text{C}=\text{N}-\text{NH}$  (C12) grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri de 137.27 ppm’de görülmüştür. Ayrıca aromatik halkaya ait karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri 113-145 ppm’de görülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatür verileriyle uyum içerisinde (Erdik, 1998).



Şekil 4.28. HL2 ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR atomları

HL3 ligandına ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Ek 13.) liganda ait (-N=CH-CH) (C2) grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri 163.41 ppm'de, kinolin grubuna bağlı karbon atomunun kimyasal kayma değeri (C8) 133.83 ppm'de, benzen halkasındaki OH-grubuna bağlı karbon atomunun (C15) kimyasal kayma değeri ise belirgin olarak 157.97 ppm'de görülmüştür. Ayrıca benzen halkasına ait karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri 118-150 ppm aralığında görülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatür verileriyle uyum içindedir (Erdik, 1998; Starvin, 2004).



Şekil 4.29. HL3 Ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR atomları

#### 4.10. Batch (Kesikli) Yöntem ile Optimum U(VI) Deriştirme Koşullarının Belirlenmesi

##### 4.10.1. pH etkisi

pH değişiminin adsorpsiyon verimine etkisini incelemek için pH: 2.0-7.0 aralığında çalışılmıştır. Bu amaçla 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak 8 mg/L'lik uranyum çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden alınan 20 mL'lik U(VI) çözeltileri, 20 mg katı sorbent miktarları (ham silikajel, aktive silikajel, SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2, SİCPMS-L2, SİAPMS-HL3 ve SİCPMS-L3) ile oda sıcaklığında (25 °C), 1 saat süre ile 200 rpm'de çalkalanmıştır. Bu derişimlerde, katı sorbentler tarafından adsorplanan U(VI) iyonu miktarları ( $K_d$  (mL/g),  $Q_e$ (mg/g), % Adsorpsiyon verimi) Çizelge 4.17-23'de verilmiştir.

**Çizelge 4.17. Ham silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda pH etkisi (Derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 25 °C)**

| pH | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|----|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 2  | 124.8                      | 35.2                   | 22     | 282.1     | 1.76      |
| 3  | 118.4                      | 41.6                   | 26     | 351.3     | 2.08      |
| 4  | 102.4                      | 57.6                   | 36     | 562.5     | 2.88      |
| 5  | 54.5                       | 105.6                  | 66     | 1937      | 5.28      |
| 6  | 48                         | 112                    | 70     | 2333      | 5.6       |
| 7  | 84.8                       | 75.2                   | 47     | 886.8     | 3.76      |

**Çizelge 4.18. Aktive silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda pH etkisi (Derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 25 °C)**

| pH | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|----|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 2  | 97.4                       | 62.6                   | 39.13  | 639.6     | 3.13     |
| 3  | 90.3                       | 69.7                   | 43.56  | 771.8     | 3.48     |
| 4  | 88.64                      | 71.36                  | 44.60  | 801.8     | 3.57     |
| 5  | 71.12                      | 88.88                  | 55.55  | 1250      | 4.44     |
| 6  | 4.8                        | 155.2                  | 97.0   | 32333     | 7.76     |
| 7  | 12.8                       | 147.2                  | 92.0   | 11500     | 7.36     |

**Çizelge 4.19. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda pH etkisi (Derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 25 °C)**

| pH | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|----|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 2  | 124.8                      | 35.2                   | 15.80  | 187.7     | 1.26      |
| 3  | 118.4                      | 41.6                   | 22.72  | 294       | 1.82      |
| 4  | 102.4                      | 57.6                   | 40.98  | 694.3     | 3.27      |
| 5  | 54.5                       | 105.6                  | 65.24  | 1877      | 5.22      |
| 6  | 48                         | 112                    | 88.6   | 7772      | 7.08      |
| 7  | 84.8                       | 75.2                   | 80.4   | 4102      | 6.43      |

**Çizelge 4.20. SİCPMS-HL2 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda pH etkisi (Derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 25 °C)**

| pH | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|----|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 2  | 124.8                      | 35.2                   | 20.00  | 250       | 1.60      |
| 3  | 118.4                      | 41.6                   | 66.00  | 1941      | 5.28      |
| 4  | 102.4                      | 57.6                   | 80.00  | 4000      | 6.40      |
| 5  | 54.5                       | 105.6                  | 85.00  | 5667      | 6.80      |
| 6  | 48                         | 112                    | 88.00  | 7333      | 7.04      |
| 7  | 84.8                       | 75.2                   | 50.00  | 1000      | 4.00      |

**Çizelge 4.21. SİCPMS-L2 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda pH etkisi (Derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 25 °C)**

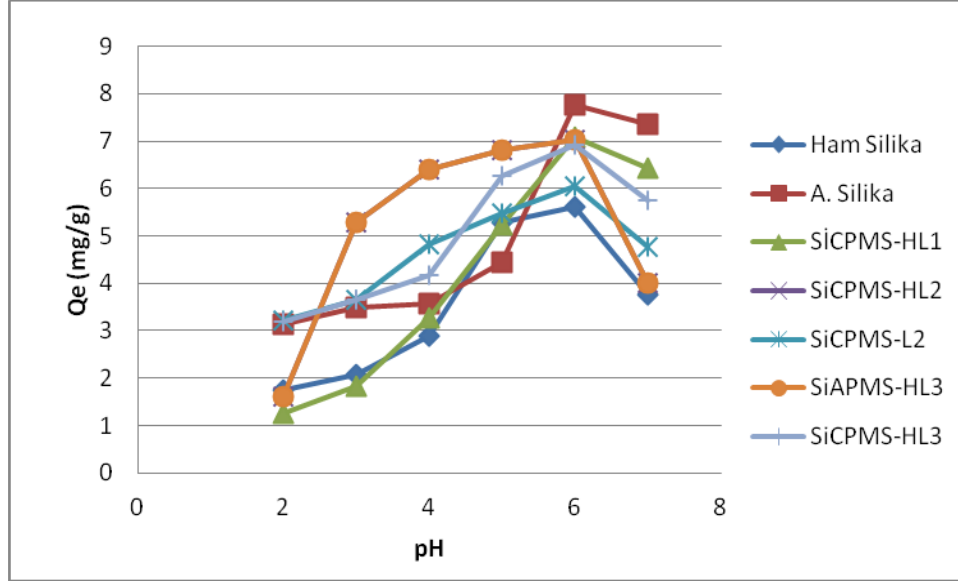
| pH | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|----|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 2  | 124.8                      | 35.2                   | 40.28  | 674       | 3.22      |
| 3  | 118.4                      | 41.6                   | 45.82  | 845.7     | 3.66      |
| 4  | 102.4                      | 57.6                   | 60.22  | 1514      | 4.81      |
| 5  | 54.5                       | 105.6                  | 68.45  | 2170      | 5.47      |
| 6  | 48                         | 112                    | 75.80  | 3132      | 6.06      |
| 7  | 84.8                       | 75.2                   | 59.8   | 1488      | 4.78      |

**Çizelge 4.22. SİAPMS-HL3 sorbentine uranyum iyonunun adsorpsiyonunda pH etkisi (Derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 25 °C)**

| pH | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|----|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 2  | 124.8                      | 35.2                   | 20.00  | 250       | 1.60      |
| 3  | 118.4                      | 41.6                   | 66.00  | 1941      | 5.28      |
| 4  | 102.4                      | 57.6                   | 80.00  | 4000      | 6.40      |
| 5  | 54.5                       | 105.6                  | 85.00  | 5667      | 6.80      |
| 6  | 48                         | 112                    | 88.00  | 7333      | 7.04      |
| 7  | 84.8                       | 75.2                   | 50.00  | 1000      | 4.00      |

**Çizelge 4.23. SİCPMS-L3 sorbentine uranyum iyonunun adsorpsiyonunda pH etkisi (Derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 25 °C)**

| pH | Çözeltide Kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|----|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 2  | 124.8                      | 35.2                   | 40.12  | 670       | 3.20      |
| 3  | 118.4                      | 41.6                   | 45.60  | 838.2     | 3.64      |
| 4  | 102.4                      | 57.6                   | 52.28  | 1096      | 4.18      |
| 5  | 54.5                       | 105.6                  | 78.44  | 3638      | 6.27      |
| 6  | 48                         | 112                    | 86.45  | 6380      | 6.92      |
| 7  | 84.8                       | 75.2                   | 72.00  | 2571      | 5.76      |



Şekil 4.30. Sorbentlere U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda pH etkisi

U(VI) iyonlarının çözeltide bulunduğu kimyasal formları yönünden çözeltinin pH'ı adsorpsiyonda önemli bir parametredir. pH <4 değerinde çözelti ortamında baskın tür  $UO_2^{2+}$  iyonudur.  $H_3O^+$  ve  $UO_2^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunda bir yarışma söz konusudur. Sulu çözeltinin pH'ı 1'den 4'e artarken  $H_3O^+$  iyonlarının adsorpsiyonu azalır,  $UO_2^{2+}$  iyonlarınınkindi artar. pH 4'ün üzerinde,  $UO_2^{2+}$  iyonları,  $UO_2(OH)^+$ ,  $UO_2(OH)_2$  ve  $UO_2(OH)^{-3}$  gibi hidrokso iyonları oluştururken hidrolize olmaya başlar. Bu hidrokso iyonları,  $UO_2^{2+}$  iyonları ile karşılaştırıldığında daha zayıf adsorplanır ve uranyum iyonlarının adsorpsiyonu düşmeye başlar. pH 7'nin üzerinde  $UO_2^{2+}$  iyonları izlenemez, çünkü hidroksit iyonlarının oluşumu nedeniyle çökme başlar (Gök, 2010; Sadeghi, 2008).

Adsorban içermeyen örnekler ile benzer deneysel koşullar altında paralel denemeler yapılmış ve uranyum iyonlarında herhangi bir çökmenin gerçekleşmediği görülmüştür. Bu nedenle, deneysel çalışmalarda çözeltilerdeki metal iyonlarının dderişimindeki azalma çözünmeyen hidrolize türlerden kaynaklanmamakta, adsorpsiyon nedeniyle olmaktadır.

Tüm sorbentlerle yapılan deneyler sonucu elde edilen Çizelge 4.17-23. ve Şekil 4.30'a bakıldığında; ortamın pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin, adsorban başına adsorplanan U(VI) miktarının  $[Q_e(mg/g)]$  ve dağılma katsayısı  $[K_d (mL/g)]$  değerlerinin arttığı ancak pH 6.0'dan sonra bu değerlerin azaldığı görülmüştür. Bu durum, düşük pH değerlerinde silikajelin pozitif yük kazanıp  $UO_2^{+2}$  iyonu ile arasındaki elektrostatik itme ile açıklanmıştır. Bu nedenle pH 6.0 değeri

optimum olarak belirlenmiş ve diğer parametrelerin incelenmesinde bu değer dikkate alınmıştır.

#### 4.10.2. U(VI) iyonunun başlangıç derişiminin etkisi

U(VI) iyonunun başlangıç derişiminin adsorpsiyon verimine etkisini 2 ile 20 mg/L derişim aralığında incelenmiştir. Tüm katı sorbentler için pH 6.0 olacak şekilde verilen derişim değerlerinde 20 mL'lik U(VI) çözeltileri, 20 mg katı sorbent miktarları ve oda sıcaklığında (25 °C), 1 saat süre ile 200 rpm'de çalkalanmıştır. Bu derişimlerde, sorbentler (ham silikajel, aktive silikajel, SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2, SİCPMS-L2, SİAPMS-HL3 ve SİCPMS-L3) tarafından adsorplanan uranyum miktarları (Kd (mL/g), Qe(mg/g), % Adsorpsiyon verimi) Çizelge 4.24-30'da verilmiştir.

**Çizelge 4.24. Ham silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda derişim etkisi (pH: 6, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Başlangıç Derişimi (ppm) | Çözeltilde kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 2                        | 13.15                       | 26.85                  | 67.10  | 2040      | 1.34      |
| 4                        | 19.16                       | 60.84                  | 76.05  | 3175      | 3.04      |
| 8                        | 33.72                       | 126.28                 | 78.92  | 3745      | 6.31      |
| 16                       | 109.75                      | 210.25                 | 65.70  | 1916      | 10.51     |
| 20                       | 187.50                      | 212.50                 | 53.12  | 1133      | 10.62     |

**Çizelge 4.25. Aktive silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda derişim etkisi (pH: 6, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Başlangıç Derişimi (ppm) | Çözeltilde kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 2                        | 13.33                       | 26.66                  | 66.66  | 2000      | 1.33      |
| 4                        | 9.97                        | 70.03                  | 87.57  | 7020      | 3.50      |
| 8                        | 18.07                       | 141.93                 | 88.70  | 7856      | 7.09      |
| 16                       | 70.70                       | 249.30                 | 77.90  | 3527      | 12.46     |
| 20                       | 193.94                      | 206.06                 | 51.51  | 1063      | 10.30     |

**Çizelge 4.26. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda derişim etkisi (pH: 6, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Başlangıç Derişimi<br>(ppm) | Çözeltide kalan U(VI)<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 2                           | 6.56                          | 153.44                    | 95.9      | 23390        | 7.67         |
| 4                           | 6.40                          | 153.60                    | 96.00     | 24000        | 7.68         |
| 8                           | 5.92                          | 154.08                    | 96.30     | 26027.03     | 7.70         |
| 16                          | 23.68                         | 136.32                    | 85.20     | 5756.75      | 6.81         |
| 20                          | 35.07                         | 124.93                    | 78.08     | 3562.04      | 6.24         |

**Çizelge 4.27. SiCPMS-HL2 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda derişim etkisi (pH: 6, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Başlangıç Derişimi<br>(ppm) | Çözeltide kalan U(VI)<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 2                           | 6.06                          | 33.94                     | 84.84     | 5600         | 1.69         |
| 4                           | 11.97                         | 68.03                     | 85.03     | 5683         | 3.40         |
| 8                           | 18.07                         | 141.93                    | 88.70     | 7855         | 7.09         |
| 16                          | 117.82                        | 202.18                    | 63.18     | 1716         | 10.10        |
| 20                          | 193.93                        | 206.07                    | 51.51     | 1062         | 10.30        |

**Çizelge 4.28. SİCPMS-L2 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda derişim etkisi (pH: 6, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

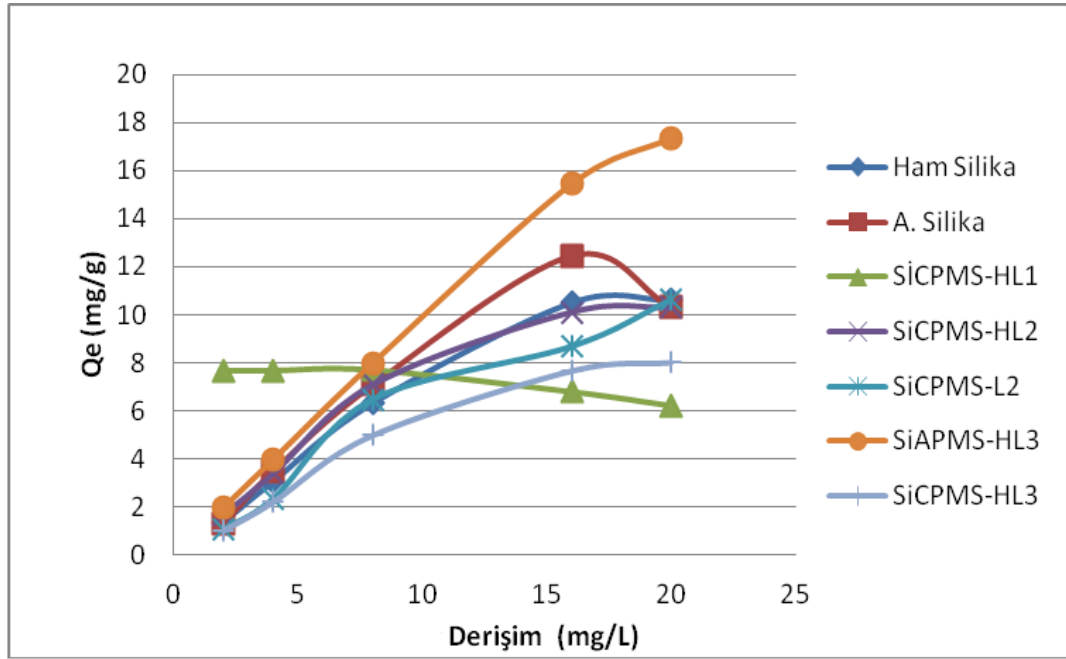
| Başlangıç Derişimi<br>(ppm) | Çözeltide kalan<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 2                           | 18.55                   | 21.45                     | 53.62     | 1156         | 1.07         |
| 4                           | 32.90                   | 47.10                     | 58.88     | 1432         | 2.35         |
| 8                           | 30.35                   | 129.65                    | 81.03     | 4272         | 6.48         |
| 16                          | 146.35                  | 173.65                    | 54.27     | 1187         | 8.68         |
| 20                          | 187.50                  | 212.50                    | 53.12     | 1133         | 10.62        |

**Çizelge 4.29. SİAPMS-HL3 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda derişim etkisi (pH: 6, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Başlangıç Derişimi<br>(ppm) | Çözeltide Kalan<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 2                           | 0.37                    | 39.63                     | 99        | 107000       | 1.98         |
| 4                           | 0.20                    | 79.80                     | 99.7      | 391000       | 3.98         |
| 8                           | 0.19                    | 159.80                    | 99.87     | 806000       | 7.99         |
| 16                          | 11.06                   | 308.94                    | 96.54     | 27936.17     | 15.44        |
| 20                          | 53.18                   | 346.82                    | 86.70     | 6522.124     | 17.34        |

**Çizelge 4.30. SİCPMS-L3 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda derişim etkisi (pH: 6, V: 20 mL, m: 20 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Başlangıç Derişimi<br>(ppm) | Çözeltide kalan U(VI)<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 2                           | 19.32                         | 20.68                     | 51.69     | 1070         | 1.03         |
| 4                           | 35.55                         | 44.45                     | 55.55     | 1250         | 2.22         |
| 8                           | 60.33                         | 99.67                     | 62.29     | 1652         | 4.98         |
| 16                          | 167.05                        | 152.95                    | 47.80     | 915.7        | 7.65         |
| 20                          | 240                           | 160                       | 40.00     | 666.7        | 8            |



**Şekil 4.31. Sorbentlere U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda derişim etkisi**

Çizelge 4.24.-30 ve Şekil 4.31’den görüldüğü gibi tüm sorbentler için maksimum adsorpsiyon verimi 8 mg/L derişimi ile elde edilmiştir. Bu seçim yapılırken  $K_d$  (mL/g) ve % adsorpsiyon verimi değerleri dikkate alınmıştır. Yüksek derişimlerde adsorpsiyon verimi azalırken, sorbent başına adsorplanan uranyum miktarının arttığı gözlenmiştir. Sorbent başına adsorplanan uranyum miktarının artmasına rağmen, kullanılan yöntemin daha düşük uranyum derişimine sahip gerçek örneklere de uygulanabilirliğinin olması için, daha sonraki parametrelerin incelenmesinde tüm sorbentler için başlangıç uranyum derişiminin 8 mg/L olarak alınmasının uygun olduğu düşünülmüştür.

#### 4.10.3. Çalkalama süresi etkisi

Çalkalama süresinin uranyum adsorpsiyonuna etkisi 5 ile 240 dakika süre aralıklarında çalışılmıştır. Uranyum çözeltileri tüm sorbentler için pH 6.0 olacak şekilde 20 mL’lik 8 mg/L’lik U(VI) çözeltileri, 20 mg sorbent miktarları ile oda sıcaklığında (25 °C), 200 rpm çalkalama hızında belirlenen sürelerde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çalkalama süresinin değişmesiyle sorbentler üzerine

adsorplanan uranyum miktarlarıyla diğer elde edilen sonuçlar Çizelge 4.31-38’ de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.31. Ham Silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Çalkalama Süresi<br>(dk) | Çözültide kalan U(VI)<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 5                        | 102.28                        | 57.72                     | 36.07     | 564.2        | 2.88         |
| 15                       | 68.57                         | 91.43                     | 57.14     | 1333         | 4.57         |
| 30                       | 60.38                         | 99.62                     | 62.26     | 1650         | 4.98         |
| 60                       | 57.14                         | 102.86                    | 64.28     | 1800         | 5.14         |
| 120                      | 68.20                         | 91.80                     | 57.38     | 1346         | 4.59         |
| 240                      | 68.57                         | 91.43                     | 57.14     | 1333         | 4.57         |

**Çizelge 4.32. Aktive Silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Çalkalama Süresi<br>(dk) | Çözültide kalan U(VI)<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 5                        | 80.20                         | 79.80                     | 49.88     | 995          | 3.99         |
| 15                       | 79.62                         | 80.38                     | 50.24     | 1010         | 4.02         |
| 30                       | 78.66                         | 81.34                     | 50.83     | 1034         | 4.06         |
| 60                       | 55.43                         | 104.57                    | 65.35     | 1887         | 5.23         |
| 120                      | 60.57                         | 99.43                     | 62.14     | 1642         | 4.97         |
| 240                      | 60.95                         | 99.05                     | 61.90     | 1625         | 4.95         |

**Çizelge 4.33. SİCPMS-HL1 Sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Çalkalama Süresi (dk) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 5                     | 63.28                      | 96.72                  | 60.45  | 1528      | 4.84      |
| 15                    | 79.62                      | 80.38                  | 74.56  | 2930      | 5.96      |
| 30                    | 78.66                      | 81.34                  | 87.3   | 6874      | 6.98      |
| 60                    | 55.43                      | 104.57                 | 89.50  | 8524      | 7.16      |
| 120                   | 60.57                      | 99.43                  | 81.5   | 4405      | 6.52      |
| 240                   | 60.95                      | 99.05                  | 70.02  | 2336      | 5.60      |

**Çizelge 4.34. SİCPMS-HL2 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Çalkalama Süresi (dk) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 5                     | 36.57                      | 123.43                 | 77.14  | 3375      | 6.17      |
| 15                    | 36.38                      | 123.62                 | 77.26  | 3398      | 6.18      |
| 30                    | 31.24                      | 128.76                 | 80.47  | 4122      | 6.44      |
| 60                    | 30.85                      | 129.15                 | 80.71  | 4185      | 6.46      |
| 120                   | 35.24                      | 124.76                 | 77.97  | 3541      | 6.24      |
| 240                   | 38.67                      | 121.33                 | 75.83  | 3138      | 6.06      |

Çizelge 4.31.-4.34’de ham silikajel, aktive silikajel, SiCPMS-HL1 ve SİCPMS-HL2 sorbentleri için adsorpsiyon veriminin çalkalama süresi ile arttığı gözlenmiştir. Tüm sorbentler için 60’ıncı dakikada en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılmış daha sonra artan süreyle desorpsiyon görülmüştür. Bu nedenle bu sorbentler için optimum çalkalama süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.35. SiCPMS-L2 Sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Çalkalama Süresi (dk) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 5                     | 92.95                      | 67.05                  | 41.90  | 721.3     | 3.35      |
| 15                    | 94.47                      | 65.53                  | 40.95  | 693.6     | 3.27      |
| 30                    | 87.05                      | 72.95                  | 45.59  | 838.1     | 3.64      |
| 60                    | 73.33                      | 86.67                  | 54.16  | 1181.8    | 4.33      |
| 120                   | 53.90                      | 106.10                 | 66.30  | 1968.2    | 5.30      |
| 240                   | 75.43                      | 84.57                  | 52.85  | 1121      | 4.22      |

Çizelge 4.35’de SiCPMS-L2 sorbenti için adsorpsiyon veriminin çalkalama süresi ile arttığı, 120’inci dakikada en yüksek %66.30’luk adsorpsiyon verimine ulaşıldığı görülmüştür. Adsorpsiyon dengesinin sağlandığı bu süre SiCPMS-L2 sorbenti için optimum çalkalama süresi olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.36. SiAPMS-HL3 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 20 mg, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Çalkalama Süresi (dk) | Çözültide Kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 5                     | 37.38                      | 122.62                 | 76.64  | 3280      | 6.13      |
| 15                    | 23.82                      | 136.18                 | 85.10  | 5716      | 6.80      |
| 30                    | 20.54                      | 139.46                 | 87.16  | 6790      | 6.97      |
| 60                    | 16.23                      | 143.77                 | 89.85  | 8861      | 7.18      |
| 120                   | 18.48                      | 141.52                 | 88.44  | 7656      | 7.07      |
| 240                   | 19.51                      | 140.49                 | 87.80  | 7200      | 7.02      |

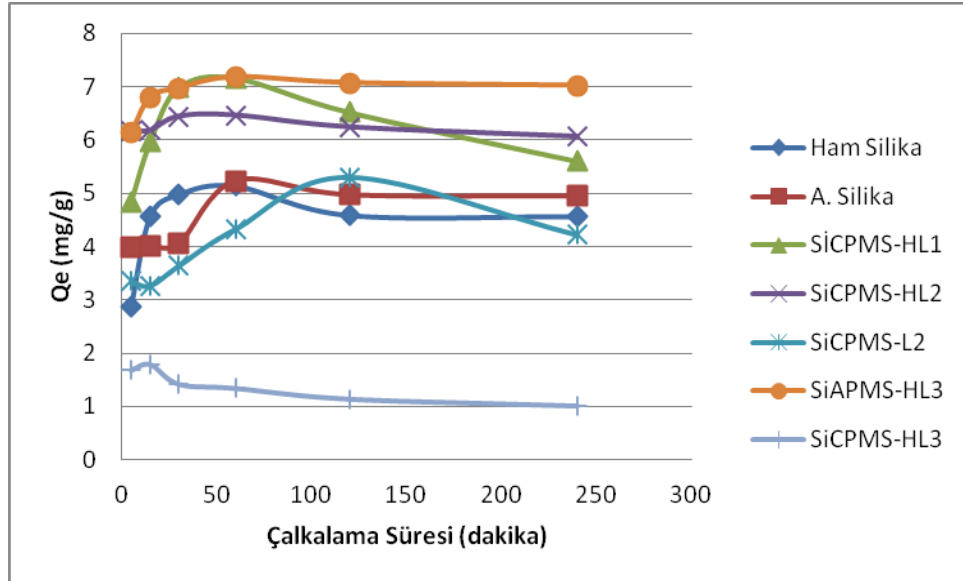
Çizelge 4.36’da SiAPMS-HL3 sorbenti için çalkalama süresi arttığında adsorpsiyon veriminin arttığı 60’ıncı dakikada en yüksek %89.85’lik adsorpsiyon verimine

ulaşıldığı görülmüştür. Adsorpsiyon dengesinin sağlandığı bu süre SiAPMS-HL3 sorbenti için optimum çalkalama süresi olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.37. SiCPMS-L3 Sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L V: 20 mL, m: 20 mg, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Çalkalama Süresi (dk) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 5                     | 126.32                     | 33.68                  | 21.05  | 266.67    | 1.68      |
| 15                    | 124.05                     | 35.95                  | 22.46  | 289.7     | 1.79      |
| 30                    | 131.45                     | 28.55                  | 17.84  | 217.2     | 1.42      |
| 60                    | 133.10                     | 26.90                  | 16.82  | 202.16    | 1.34      |
| 120                   | 137.20                     | 22.80                  | 14.25  | 166       | 1.14      |
| 240                   | 139.67                     | 20.33                  | 12.70  | 145.6     | 1.01      |

Çizelge 4.37.'de seçilen sürelerde SiCPMS-L3 sorbenti ile uranyum adsorpsiyonunun hızlı olduğu ve 15'inci dakikada %22.46'lık adsorpsiyon verimine ulaştığı ve sonraki sürelerde desorpsiyonun başladığı görülmüştür. Adsorpsiyon dengesinin sağlandığı 15'inci dakika SiCPMS-L3 sorbenti için optimum çalkalama süresi olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.32. Sorbentlere U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama süresi etkisi**

#### 4.10.4. Katı/sıvı (m/V) Oranı Etkisi

Adsorpsiyon mekanizmasında pH kadar önemli olan diğer bir parametre de sorbent miktarıdır. Bu parametrenin incelenmesi 20 mL sabit hacimde, 5 mg'dan 320 mg'a değişen farklı adsorban miktarları için, 25 °C (oda sıcaklığında), tüm sorbentler için pH 6,0'da 8 mg/L uranyum (VI) iyonu içeren 20 mL sabit hacimde çözeltilerle ham silikajel, Aktive silikajel, SiCPMS-HL2, SiAPMS-HL3 sorbentleri için 60 dakika, SiCPMS-L2 sorbenti için 120 dakika, SiCPMS-HL3 sorbenti için 15 dakika süre ile 200 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 4.38. Ham Silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Adsorban Miktarı (mg) | m/v  | Çözeltide Kalan (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|-----------------------|------|----------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 5                     | 0.25 | 90.30                | 69.70                  | 43.56  | 3088      | 13.94     |
| 10                    | 0.5  | 86.68                | 73.32                  | 45.82  | 1692      | 7.33      |
| 20                    | 1.0  | 48.75                | 111.25                 | 69.52  | 2281      | 5.56      |
| 40                    | 2.0  | 28.18                | 150.43                 | 82.39  | 2340      | 3.29      |
| 80                    | 4.0  | 9.57                 | 22.80                  | 94.01  | 3929      | 1.88      |
| 160                   | 8.0  | 2.70                 | 157.30                 | 98.30  | 7258.33   | 0.98      |
| 320                   | 16.0 | 2.72                 | 157.28                 | 98.30  | 3613.97   | 0.49      |

Çizelge 4.38.'den görüldüğü gibi sorbent miktarının artmasıyla % adsorpsiyon değeri artmakta ancak sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı (Qe) azalmaktadır. Sorbent miktarının adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisini en iyi gösteren değişim ise dağılma katsayısıdır (Kd). Çizelge 4.38'de görüldüğü gibi ham silikajel miktarı 160 mg alındığında dağılma katsayısı 7258 mL/g maksimum değerine ulaşmış ancak 320 mg katı sorbent miktarı için düşüş göstermiştir. Bu nedenle ham silikajel için optimum sorbent miktarı 160 mg olarak alınmıştır.

**Çizelge 4.39. Aktive Silikajel sorbentine U(VI) ) iyonunun adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Adsorban<br>Miktarı<br>(mg) | m/v  | Çözeltide Kalan<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|-----------------------------|------|-------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 5                           | 0.25 | 79.09                   | 80.90                     | 50.56     | 4091         | 16.18        |
| 10                          | 0.5  | 75.48                   | 84.52                     | 52.82     | 2239         | 8.45         |
| 20                          | 1.0  | 39.55                   | 120.45                    | 75.28     | 3046         | 6.02         |
| 40                          | 2.0  | 27.08                   | 132.92                    | 83.06     | 2453         | 3.32         |
| 80                          | 4.0  | 16.80                   | 143.20                    | 89.50     | 2132         | 1.79         |
| 160                         | 8.0  | 1.80                    | 158.20                    | 98.87     | 10950        | 0.98         |
| 320                         | 16.0 | 1.78                    | 158.22                    | 98.87     | 5475         | 0.49         |

Çizelge 4.39’da görüldüğü gibi aktive silikajel miktarı 160 mg alındığında dağılma katsayısı 10950 mL/g değerine ulaşmış ancak 320 mg katı sorbent miktarı için düşüş göstermiştir. Bu nedenle aktive silikajel için optimum sorbent miktarı 160 mg olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.40. SİCPMS-HL1 sorbentine U(VI) ) iyonunun adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Adsorban<br>Miktarı<br>(mg) | m/v  | Çözeltide Kalan<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|-----------------------------|------|-------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 5                           | 0,25 | 94.72                   | 65.28                     | 40.80     | 2757         | 13.05        |
| 10                          | 0,5  | 71.04                   | 88.96                     | 55.60     | 2505         | 8.89         |
| 20                          | 1,0  | 50.00                   | 110.00                    | 68.75     | 2200         | 5.50         |
| 40                          | 2,0  | 32.00                   | 128.00                    | 80.00     | 2000         | 3.20         |
| 80                          | 4,0  | 23.20                   | 136.80                    | 85.5      | 1474         | 1.71         |
| 160                         | 8,0  | 23.20                   | 136.80                    | 85.5      | 737.1        | 0.85         |
| 320                         | 16,0 | 23.20                   | 136.80                    | 85.5      | 368.6        | 0.42         |

**Çizelge 4.41. SİCPMS-HL2 sorbentine U(VI) ) iyonunun adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (pH: 6, derişim: 8 mL/g, V: 20 mL, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Adsorban<br>Miktarı<br>(mg) | m/v  | Çözeltide Kalan<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|-----------------------------|------|-------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 5                           | 0.25 | 75.48                   | 84.52                     | 52.82     | 4478         | 16.90        |
| 10                          | 0.5  | 52.73                   | 107.27                    | 67.04     | 4068         | 10.72        |
| 20                          | 1.0  | 23.47                   | 136.53                    | 85.32     | 5815         | 6.82         |
| 40                          | 2.0  | 7.22                    | 158.20                    | 95.48     | 10575        | 3.82         |
| 80                          | 4.0  | 1.80                    | 143.20                    | 98.87     | 21900        | 1.97         |
| 160                         | 8.0  | 1.80                    | 158.20                    | 98.87     | 10950        | 0.98         |
| 320                         | 16.0 | 1.78                    | 158.22                    | 98.87     | 5475         | 0.49         |

Çizelge 4.40-41’de görüldüğü gibi SİCPMS-HL1 ve SİCPMS-HL2 sorbentlerinde 80 mg’a kadar dağılma katsayısı değerinde (2000.00 mL/g 21900 mL/g) kademeli bir artış olmuş 80 mg sorbent miktarında maksimum değere ulaşmıştır, daha sonraki değerlerde düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle optimum sorbent miktarları için 80 mg olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.42. SİCPMS-L2 sorbentine U(VI) ) iyonunun adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Adsorban<br>Miktarı<br>(mg) | m/v  | Çözeltide Kalan<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | Kd<br>(mL/g) | Qe<br>(mg/g) |
|-----------------------------|------|-------------------------|---------------------------|-----------|--------------|--------------|
| 5                           | 0.25 | 90.30                   | 69.70                     | 43.56     | 3088         | 13.94        |
| 10                          | 0.5  | 79.28                   | 80.72                     | 50.45     | 2036         | 8.07         |
| 20                          | 1.0  | 70.25                   | 89.75                     | 56.09     | 1278         | 4.48         |
| 40                          | 2.0  | 28.53                   | 131.47                    | 82.16     | 2304         | 3.28         |
| 80                          | 4.0  | 12.65                   | 147.35                    | 92.09     | 2914         | 1.84         |
| 160                         | 8.0  | 0.18                    | 159.82                    | 99.88     | 110625       | 0.99         |
| 320                         | 16.0 | 0.18                    | 159.82                    | 99.88     | 55313        | 0.49         |

Çizelge 4.42’de görüldüğü gibi SİCPMS-L2 sorbentinde 160 mg sorbent miktarında dağılma katsayısı K<sub>d</sub>; 110625 mL/g) ve % adsorpsiyon verimi; %99,88 maksimum değere ulaşmış ancak 320 mg katı sorbent miktarı için bu değerden düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle SİCPMS-L2 için optimum sorbent miktarı 160 mg olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.43. SİAPMS-HL3 sorbentine U(VI) ) iyonunun adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (pH: 6, derişim:8 mg/L, V: 20 mL, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

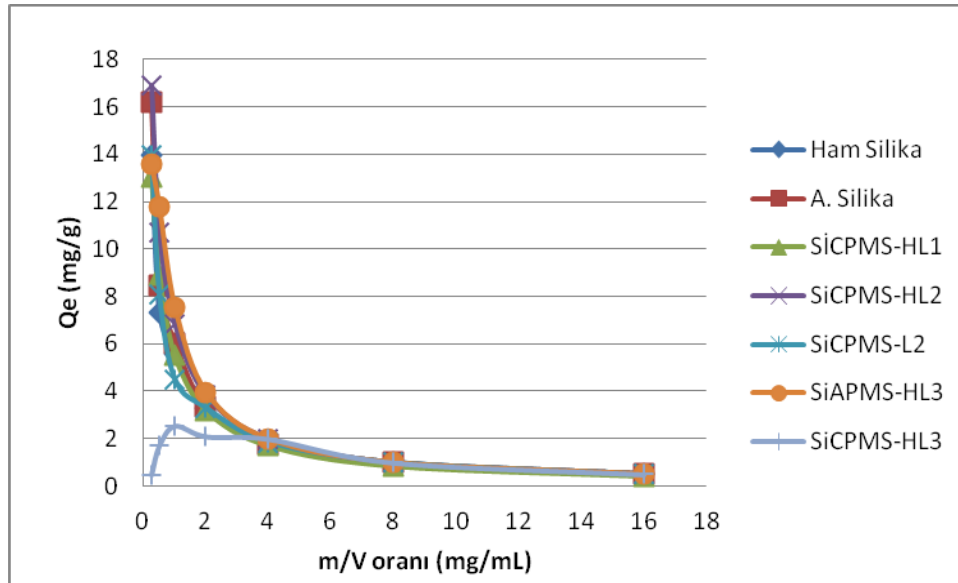
| Adsorban<br>Miktarı<br>(mg) | m/v  | Çözeltide Kalan<br>(µg) | Adsorplanan<br>U(VI) (µg) | %<br>Ads. | K <sub>d</sub><br>(mL/g) | Q <sub>e</sub><br>(mg/g) |
|-----------------------------|------|-------------------------|---------------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| 5                           | 0.25 | 92.05                   | 67.95                     | 42.46     | 2952                     | 13.58                    |
| 10                          | 0.5  | 42.08                   | 117.92                    | 73.69     | 5604                     | 11.79                    |
| 20                          | 1.0  | 9.42                    | 150.58                    | 94.10     | 15977                    | 7.52                     |
| 40                          | 2.0  | 2.20                    | 157.80                    | 98.63     | 36000                    | 3.94                     |
| 80                          | 4.0  | 2.20                    | 157.80                    | 98.63     | 18000                    | 1.97                     |
| 160                         | 8.0  | 2.19                    | 159.81                    | 98.63     | 9000                     | 0.98                     |
| 320                         | 16.0 | 2.19                    | 159.81                    | 98.63     | 4500                     | 0.49                     |

Çizelge 4.43’de görüldüğü gibi SİAPMS-HL3 sorbentinde 40 mg sorbent miktarında dağılma katsayısı K<sub>d</sub>; 36000.00 mL/g ve % adsorpsiyon verimi; %98.63 maksimum değere ulaşmış ancak sonraki katı sorbent miktarları için bu değerde kademeli olarak azalma gözlenmiştir. Bu nedenle SİAPMS-HL3 için optimum sorbent miktarı 40 mg olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.44. SiCPMS-HL3 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, Sıcaklık: 25 °C, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Adsorban Miktarı (mg) | m/v  | Çözültide Kalan (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe (mg/g) |
|-----------------------|------|----------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| 5                     | 0,25 | 157.59               | 2.41                   | 1.50   | 61.19     | 0.48      |
| 10                    | 0,5  | 142.90               | 17.10                  | 10.68  | 239.3     | 1.70      |
| 20                    | 1,0  | 109.59               | 50.41                  | 31.50  | 460.0     | 2.52      |
| 40                    | 2,0  | 76.72                | 83.28                  | 52.05  | 542.9     | 2.08      |
| 80                    | 4,0  | 2.20                 | 157.80                 | 98.63  | 18000.    | 1.97      |
| 160                   | 8,0  | 2.19                 | 159.81                 | 98.63  | 9000.     | 0.98      |
| 320                   | 16,0 | 2.19                 | 159.81                 | 98.63  | 4500.     | 0.49      |

Çizelge 4.44’de görüldüğü gibi SiCPMS-HL3 sorbentinde 80 mg sorbent miktarında dağılıma katsayısı Kd; 18000.00 mL/g ve % adsorpsiyon verimi; %98,63 maksimum değere ulaşmış ancak sonraki katı sorbent miktarları için bu değerde kademeli olarak azalma gözlenmiştir. Bu nedenle SiCPMS-HL3 için optimum sorbent miktarı 80 mg olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.33. Sorbentlere U(VI) İyonunun adsorpsiyonunda m/V oranı etkisi**

#### 4.10.5. Sıcaklık etkisi

Uranyum adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi çalışılan parametreler için belirlenen optimum koşullarda, 200 rpm çalkalama hızı ve 20-60 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

**Çizelge 4.45. Ham Silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 160 mg, Çalkalama süresi: 1 saat, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Sıcaklık (°C) | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 20            | 17.95                      | 142.05                 | 88.78  | 7915      | 0.88     |
| 30            | 16.64                      | 143.36                 | 89.60  | 8618      | 0.89     |
| 40            | 6.10                       | 153.90                 | 96.18  | 25208     | 0.96     |
| 50            | 14.75                      | 145.25                 | 90.78  | 9847      | 0.90     |
| 60            | 22.12                      | 137.88                 | 86.17  | 6231      | 0.86     |

**Çizelge 4.46. Aktive Silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 160 mg, Çalkalama süresi: 60 dakika, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Sıcaklık (°C) | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 20            | 18.99                      | 142.05                 | 88.13  | 7425      | 0.88     |
| 30            | 17.62                      | 143.36                 | 88.98  | 8081      | 0.89     |
| 40            | 6.10                       | 153.90                 | 96.18  | 25208     | 0.96     |
| 50            | 14.75                      | 145.25                 | 90.78  | 9847      | 0.88     |
| 60            | 20.28                      | 139.72                 | 87.32  | 6888      | 0.87     |

Ham silikajel ve aktive silikajel sorbentlerine uranyum (VI) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.45-46'da verilmektedir. Çizelgelerden görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi artmakta bu değerler 40 °C'de ham silikajel ve aktive silikajel için %96.18'e yükselmektedir. Ancak sıcaklık 60 °C'ye çıkarıldığında adsorpsiyon verimlerinin azaldığı görülmektedir. Bundan dolayı, ham silikajel ve aktive silikajel sorbentleri ile uranyum (VI) adsorpsiyonunun ekzotermik karakterli olduğu söylenebilir.

**Çizelge 4.47. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 80 mg, Çalkalama süresi: 60 dakika, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Sıcaklık (°C) | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 20            | 17.6                       | 142.4                  | 89.00  | 2022      | 1.76     |
| 30            | 15.31                      | 144.69                 | 90.43  | 2362      | 1.80     |
| 40            | 11.17                      | 148.83                 | 93.02  | 3331      | 1.86     |
| 50            | 8.68                       | 151.32                 | 94.57  | 4354      | 1.89     |
| 60            | 8.27                       | 151.73                 | 94.83  | 4585      | 1.90     |

SiCPMS-HL1 sorbentine uranyum (VI) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.47’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi 20 °C’de adsorpsiyon verimi %89.00 iken sıcaklığın 60 °C’ye artırılmasıyla %94.83’e yükselmektedir. En yüksek alım veriminin gerçekleştiği 60 °C optimum çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler sonucunda sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığını göstermektedir. Bu nedenle, SiCPMS-HL1 sorbenti ile uranyum (VI) adsorpsiyonu endotermik karakterlidir.

**Çizelge 4.48. SiCPMS-HL2 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 80 mg, Çalkalama süresi: 60 dakika, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Sıcaklık (°C) | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 20            | 4.63                       | 155.37                 | 97.10  | 33557     | 1.94     |
| 30            | 4.55                       | 155.45                 | 97.15  | 34180     | 1.94     |
| 40            | 3.73                       | 156.27                 | 97.67  | 41912     | 1.95     |
| 50            | 5.74                       | 154.26                 | 96.42  | 26892     | 1.93     |
| 60            | 10.65                      | 149.35                 | 93.34  | 14019     | 1.86     |

**Çizelge 4.49. SiCPMS-L2 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 160 mg, Çalkalama süresi: 120 dakika, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Sıcaklık (°C) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 20            | 26.32                      | 133.68                 | 83.54  | 5077      | 0.83     |
| 30            | 25.26                      | 134.74                 | 84.21  | 5334      | 0.84     |
| 40            | 14.58                      | 145.42                 | 90.88  | 9969      | 0.91     |
| 50            | 26.63                      | 133.37                 | 83.35  | 5007      | 0.83     |
| 60            | 30.11                      | 129.89                 | 81.17  | 4312      | 0.81     |

Çizelge 4.48 ve Çizelge 4.49 incelendiğinde SiCPMS-HL2 ve SiCPMS-L2 sorbentleri ile uranyum adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon alım verimi, Kd (mL/g) ve Qe (mg/g) değerleri artmaktadır. Bu değerler 40 °C’de maksimum değerlere ulaşmakta, sıcaklık arttıkça değerler belirgin şekilde azalmaktadır. Bu nedenle bu sorbentlere uranyum adsorpsiyonunun ekzotermik karakterde olduğu söylenebilir. Sorbentler için optimum çalışma sıcaklığı 40 °C olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.50. SiAPMS-HL3 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 40 mg, Çalkalama süresi: 60 dakika, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Sıcaklık (°C) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 20            | 35.68                      | 124.32                 | 77.70  | 3484      | 3.10     |
| 30            | 34.80                      | 125.20                 | 78.24  | 3596      | 3.13     |
| 40            | 27.98                      | 132.02                 | 82.51  | 4720      | 3.30     |
| 50            | 20.51                      | 139.49                 | 87.17  | 6800      | 3.48     |
| 60            | 20.38                      | 139.62                 | 87.25  | 6847      | 3.49     |

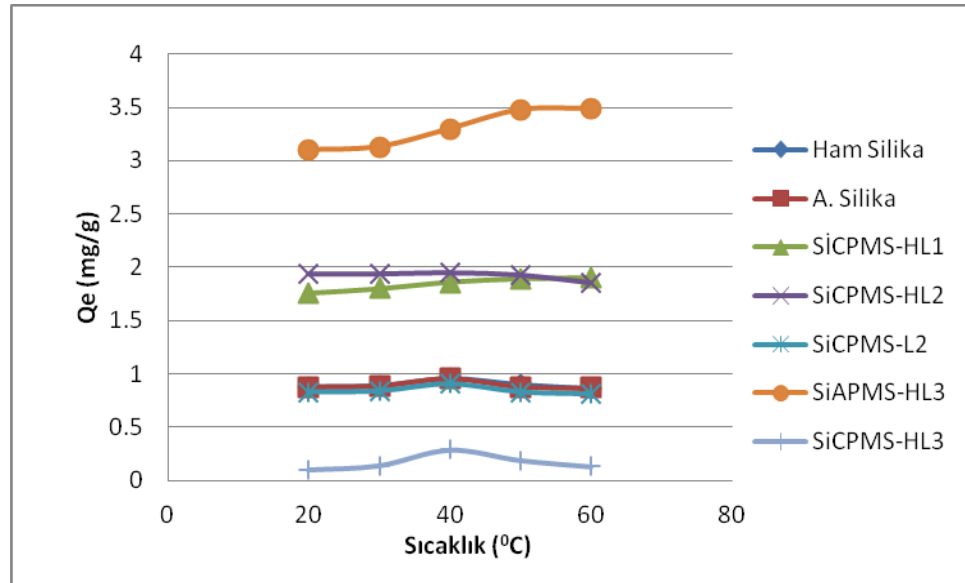
SiAPMS-HL3 sorbentine uranyum iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.50’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça % adsorpsiyon alım verimi, Kd (mL/g) ve Qe (mg/g) değerlerinde artış gözlenmekte ve 60 °C’de maksimum değerler elde edilmektedir.

SiAPMS-HL3 sorbentine uranyum iyonu adsorpsiyonu endotermik karakterli olduğu için çalışma sıcaklığı 60 °C olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.51. SiCPMS-HL3 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 160 mg, Çalkalama süresi: 15 dakika, Çalkalama hızı: 200 rpm)**

| Sıcaklık (°C) | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 20            | 144.14                     | 15.86                  | 9.90   | 110       | 0.10     |
| 30            | 137.97                     | 22.03                  | 13.77  | 159       | 0.14     |
| 40            | 112.23                     | 47.77                  | 29.86  | 425       | 0.29     |
| 50            | 128.70                     | 31.30                  | 19.56  | 243       | 0.19     |
| 60            | 139.40                     | 20.60                  | 12.87  | 147       | 0.13     |

SiCPMS-HL3 sorbentine uranyum iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.51’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi 40 °C’de adsorpsiyon alım verimi %29.86 iken sıcaklığın 60 °C’ye artırılmasıyla bu değer %12.87’ye düşmüştür. Bu nedenle, sorbente uranyum iyonunun adsorpsiyonunun ekzotermik karakterli olduğu söylenebilir. Optimum çalışma sıcaklığı 40 °C olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.34. Sorbentlere U(VI) iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi**

#### 4.10.6. Çalkalama hızı etkisi

Uranyum iyonunun sorbentlere adsorpsiyonu çalışmalarında çalkalama hızı etkisi, çalışılan parametreler için belirlenen optimum koşullarda 200-500 rpm çalkalama hızı aralığında incelenmiştir.

**Çizelge 4.52. Ham Silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 160 mg, Çalkalama süresi: 60 dakika, Sıcaklık: 40 °C)**

| Çalkalama Hızı(rpm) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 100                 | 32.8                       | 127.2                  | 79.5   | 484.8     | 0.79     |
| 200                 | 25.28                      | 134.72                 | 84.2   | 666.1     | 0.84     |
| 300                 | 28.32                      | 131.68                 | 82.3   | 581.2     | 0.82     |
| 400                 | 32.16                      | 127.84                 | 79.9   | 496.9     | 0.79     |
| 500                 | 34.56                      | 125.44                 | 78.4   | 453.7     | 0.78     |

**Çizelge 4.53. Aktive Silikajel sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 160 mg, Çalkalama süresi: 60 dakika, Sıcaklık: 40 °C)**

| Çalkalama Hızı(rpm) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 100                 | 18.99                      | 142.05                 | 85.10  | 713.9     | 0.85     |
| 200                 | 17.62                      | 143.36                 | 85.60  | 743.1     | 0.86     |
| 300                 | 6.10                       | 153.90                 | 82.30  | 581.2     | 0.82     |
| 400                 | 14.75                      | 145.25                 | 78.80  | 464.6     | 0.78     |
| 500                 | 20.28                      | 139.72                 | 78.40  | 453.7     | 0.78     |

Ham ve aktive silikajel sorbentlerine uranyum (VI) iyonu adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.52 ve Çizelge 4.53’de verilmektedir. Çizelgelerden de görüldüğü gibi 200 rpm çalkalama hızında ham silikajel için %84.20’lık adsorpsiyon verimi ve sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı (Qe) 0.84 mg/g aktive silikajel için %85.60’lık adsorpsiyon verimi ve sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı (Qe) 0.86 mg/g olarak bulunmuş ve optimum çalkalama hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.54. SiCPMS-HL1 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 80 mg, Çalkalama süresi: 60 dakika, Sıcaklık: 40 °C)**

| Çalkalama Hızı(rpm) | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 100                 | 50.08                      | 109.92                 | 68.70  | 548       | 1.37     |
| 200                 | 26.40                      | 133.60                 | 83.50  | 1265      | 1.67     |
| 300                 | 28.00                      | 132.00                 | 82.50  | 1178      | 1.65     |
| 400                 | 31.84                      | 128.16                 | 80.10  | 1006      | 1.60     |
| 500                 | 36.32                      | 123.68                 | 77.30  | 851       | 1.54     |

SiCPMS-HL1 sorbentine uranyum adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.54’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi 200 rpm çalkalama hızında uranyum adsorpsiyon alım verimi %83.50 ve sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı (Qe) 1.67 mg/g olarak elde edilmiştir. SiCPMS-HL1 sorbenti için en yüksek adsorpsiyon veriminin gerçekleştiği 200 rpm optimum çalkalama hızı olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.55. SiCPMS-HL2 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 80 mg, Çalkalama süresi: 60 dakika, Sıcaklık: 40 °C)**

| Çalkalama Hızı(rpm) | Çözeltide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 100                 | 55.10                      | 104.90                 | 65.56  | 475       | 1.31     |
| 200                 | 39.57                      | 120.43                 | 75.27  | 760       | 1.50     |
| 300                 | 48.00                      | 112.00                 | 70.00  | 583       | 1.40     |
| 400                 | 48.40                      | 111.60                 | 69.75  | 576       | 1.39     |
| 500                 | 48.56                      | 11.44                  | 69.65  | 573       | 1.38     |

SiCPMS-HL2 sorbentine uranyum adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.55’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi 200 rpm çalkalama hızında uranyum adsorpsiyon verimi %75.27 ve sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı (Qe) 1.50 mg/g olarak elde edilmiştir.

SİCPMS-HL2 sorbenti için en yüksek adsorpsiyon veriminin gerçekleştiği 200 rpm optimum çalkalama hızı olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.56. SİCPMS-L2 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 160 mg, Çalkalama süresi: 60 dakika, Sıcaklık: 40 °C)**

| Çalkalama Hızı(rpm) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 100                 | 39.52                      | 120.48                 | 75.30  | 381       | 0.75     |
| 200                 | 31.68                      | 128.32                 | 80.20  | 506       | 0.80     |
| 300                 | 37.76                      | 122.24                 | 76.40  | 404       | 0.76     |
| 400                 | 46.40                      | 113.60                 | 71.00  | 304       | 0.71     |
| 500                 | 50.40                      | 109.60                 | 68.50  | 271       | 0.68     |

SİCPMS-L2 sorbentine uranyum adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.56’da verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi 200 rpm çalkalama hızında uranyum adsorpsiyon verimi %80.20 ve sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı (Qe) 0.80 mg/g olarak elde edilmiştir. SİCPMS-L2 sorbenti için en yüksek adsorpsiyon veriminin gerçekleştiği 200 rpm optimum çalkalama hızı olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.57. SİAPMS-HL3 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi (pH: 6, derişimi: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 40 mg, Çalkalama süresi: 120 dakika, Sıcaklık: 60 °C)**

| Çalkalama Hızı(rpm) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 100                 | 15.2                       | 144.8                  | 90.5   | 4763      | 3.62     |
| 200                 | 5.12                       | 154.88                 | 96.8   | 15125     | 3.87     |
| 300                 | 9.28                       | 150.72                 | 94.2   | 8120      | 3.76     |
| 400                 | 9.92                       | 150.08                 | 93.8   | 7564      | 3.75     |
| 500                 | 11.20                      | 148.80                 | 93     | 6642      | 3.72     |

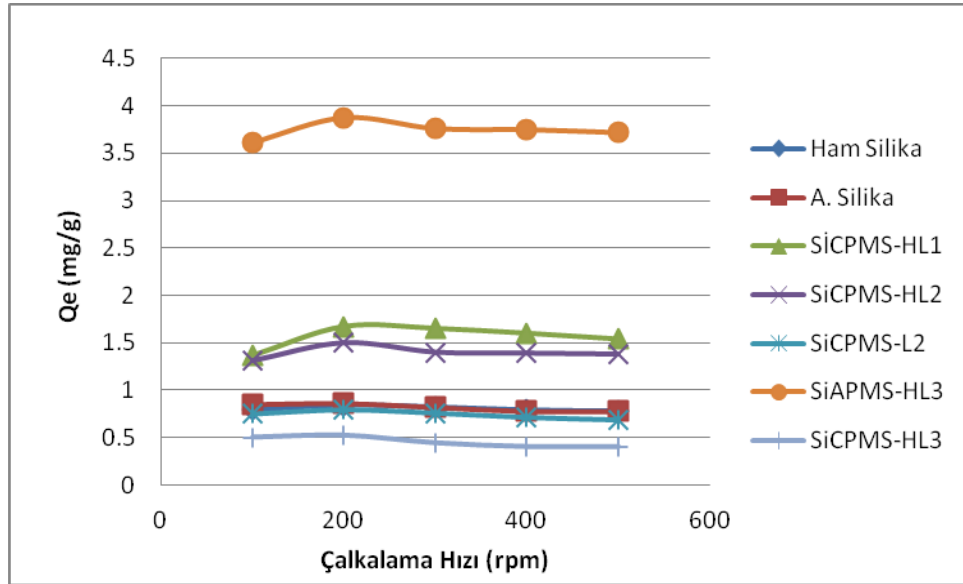
SİAPMS-HL3 sorbentine uranyum adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.57’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi 200 rpm çalkalama hızında uranyum adsorpsiyon verimi %96.8 ve sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı (Qe) 3.87 mg/g olarak elde edilmiştir.

SiAPMS-HL3 sorbenti için en yüksek adsorpsiyon veriminin gerçekleştiği 200 rpm optimum çalkalama hızı olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.58. SiCPMS-HL3 sorbentine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi (pH: 6, derişim: 8 mg/L, V: 20 mL, m: 80 mg, Çalkalama süresi: 15 dakika, Sıcaklık: 40 °C)**

| Çalkalama Hızı(rpm) | Çözültide kalan U(VI) (µg) | Adsorplanan U(VI) (µg) | % Ads. | Kd (mL/g) | Qe(mg/g) |
|---------------------|----------------------------|------------------------|--------|-----------|----------|
| 100                 | 120.00                     | 40.00                  | 25.00  | 83.33     | 0.50     |
| 200                 | 5.12                       | 154                    | 26.48  | 90.04     | 0.52     |
| 300                 | 9.28                       | 150                    | 22.34  | 71.91     | 0.44     |
| 400                 | 9.92                       | 150                    | 20.2   | 63.28     | 0.40     |
| 500                 | 11.20                      | 148                    | 20.00  | 62.5      | 0.40     |

SiCPMS-HL3 sorbentine uranyum adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.58’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi 200 rpm çalkalama hızında uranyum adsorpsiyon verimi %26.48 ve sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı (Qe) 0.52 mg/g olarak elde edilmiştir. SiCPMS-HL3 sorbenti için en yüksek adsorpsiyon veriminin gerçekleştiği 200 rpm optimum çalkalama hızı olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.35. Sorbentlere U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi**

#### 4.11. Optimum Uranyum (VI) İyonu Alım Koşulları

Sulu çözeltiden uranyum (VI) iyonunun adsorpsiyonunda kullanılan 7 farklı katı sorbent için çalışılan parametre aralıkları ve seçilen optimum adsorpsiyon koşulları Çizelge 4.59’da özetlenmiştir.

**Çizelge 4.59. U(VI) iyonunun Ham Silikajel, Aktive Silikajel, SiCPMS-HL1, SiCMPS-HL2, SiCPMS-L2, SiAPMS-HL3 ve SiCMPS-HL3 katı Sorbentleri üzerine adsorpsiyonunda çalışma aralıkları ve optimum koşulları**

| Parametreler       | pH  | Başlangıç Derişimi (mg/L) | Çalkalama Süresi (dakika) | Adsorban Miktarı (mg) | Çalkalama Sıcaklığı (°C) | Çalkalama Hızı (rpm) |
|--------------------|-----|---------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|
| Çalışma Aralıkları | 2-7 | 2-20                      | 5-240                     | 5-320                 | 20-60                    | 100-500              |
| Ham Silikajel      | 6.0 | 8                         | 60                        | 160                   | 40                       | 200                  |
| Aktive Silikajel   | 6.0 | 8                         | 60                        | 160                   | 40                       | 200                  |
| SiCPMS-HL1         | 6.0 | 8                         | 60                        | 80                    | 60                       | 200                  |
| SiCMPS-HL2         | 6.0 | 8                         | 60                        | 80                    | 40                       | 200                  |
| SiCPMS-L2          | 6.0 | 8                         | 120                       | 160                   | 40                       | 200                  |
| SiAPMS-HL3         | 6.0 | 8                         | 120                       | 40                    | 60                       | 200                  |
| SiCMPS-HL3         | 6.0 | 8                         | 15                        | 80                    | 40                       | 200                  |

**Çizelge 4.60. Optimum Şartlarda Katı Sorbentlerin % Ads., Kd (mL/g) ve Qe (mg/g) Değerleri**

| Katı Sorbent     | % Adsorpsiyon Verimi | Kd (mL/g)      | Qe (mg/g)    |
|------------------|----------------------|----------------|--------------|
| Ham Silikajel    | 36.43 ± 2.91         | 71.91 ± 9.21   | 0.36 ± 0.029 |
| Aktive Silikajel | 40.65 ± 2.90         | 86.01 ± 10.65  | 0.68 ± 0.085 |
| SiCPMS-HL1       | 74.56 ± 1.20         | 216.84 ± 1.49  | 0.84 ± 0.06  |
| SiCMPS-HL2       | 61.90 ± 2.50         | 408.45 ± 45.98 | 1.23 ± 0.05  |
| SiCPMS-L2        | 29.96 ± 2.45         | 53.65 ± 6.17   | 0.29 ± 0.02  |
| SiAPMS-HL3       | 85.34 ± 0.6          | 2914.3 ± 135.2 | 3.41 ± 0.02  |
| SiCMPS-HL3       | 24.78 ± 6.85         | 40.45 ± 16.08  | 0.24 ± 0.06  |

İncelenen katı sorbentler için optimum şartlarda gerçekleştirilen beş paralel deney sonucunda elde edilen uranyum için adsorpsiyon verimi (%), dağılma katsayısı (Kd) ve katı sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı (Qe), değerleri Çizelge 4.60’da

verilmiştir. Bu verilere göre en yüksek kapasite ile uranyum alımını gerçekleştiren SİAPMS-HL3 sorbentinin uranyum adsorpsiyon verimi  $\%85.34 \pm 0.6$ , dağılım katsayısı ( $K_d$ )  $2914.28 \pm 135.21$  mL/g ve sorbent başına adsorplanan uranyum miktarı ( $Q_e$ )  $3.41 \pm 0.02$  mg/g olarak hesaplanmıştır.

Uranyum (VI) iyonunu adsorplamada en yüksek % adsorpsiyon verimi,  $K_d$  (mL/g) ve  $Q_e$  (mg/g) değerlerine sahip olan SİAPMS-HL3 sorbentinin U(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun sorbent olduğuna karar verilmiştir.

#### 4.12. SİAPMS-HL3 Sorbentine U(VI) İyonu Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi

U(VI) iyonunun SİAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ), serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler incelenmiştir.

Termodinamik çalışmalarda,

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (4.1)$$

Denklemleri aşağıdaki gibi de yazılabilir;

$$K_C = e^{-\Delta G/RT} \quad (4.2)$$

$K_C$  denge sabiti Eşitlik 4.3’de verilmiştir.

$$K_C = C_A/C_S \quad (4.3)$$

Burada;  $C_A$  dengede çözeltiden adsorban üzerine adsorplanan iyon miktarı (mg/L),  $C_S$  (mg/L), çözeltide kalan iyon miktarını ifade etmektedir.

Termodinamikte serbest enerjinin, entalpi ve entropi değişimi ile sıcaklıkla ilişkisi;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.4)$$

olarak ifade edilir. Buradan

$$K_C = e^{-\Delta H - T\Delta S / RT} \quad (4.5)$$

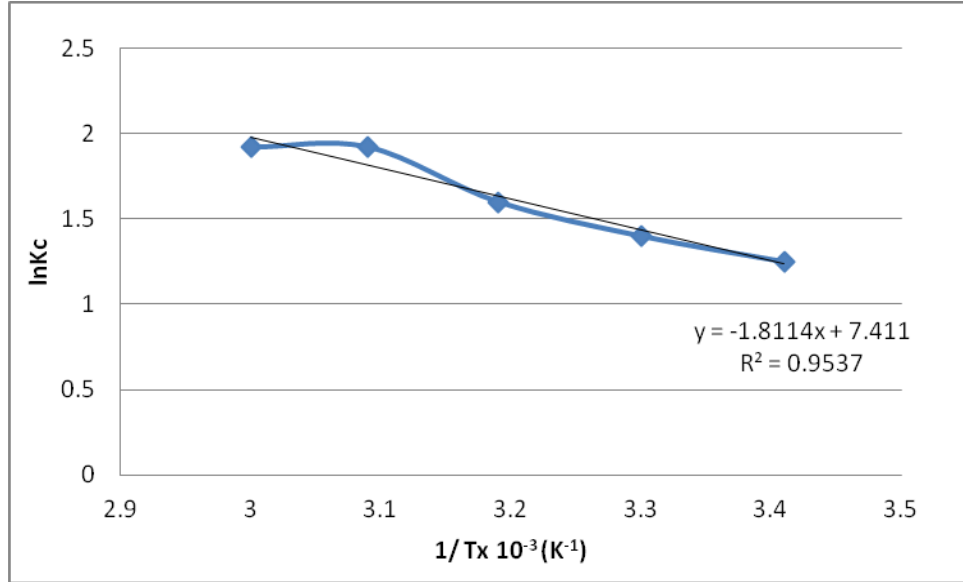
Eşitliği ile ifade edilir. Her iki tarafın doğal logaritması alındığında;

$$\ln K_C = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (4.6)$$

elde edilir.  $[\ln K_C]$  vs.  $[1/T]$  grafiği bir doğru olup eğim  $-\frac{\Delta H}{R}$ , kesim noktası  $-\frac{\Delta S}{R}$ ’yi verir.

Şekil 4.28’de SİAPMS-HL3 üzerine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda  $1/T$ ’ye karşı  $\ln K_C$  değerleri grafiğe geçirilmiş, adsorpsiyonun  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri hesaplanmıştır.

Eşitlik 4.6'ya göre  $[\ln K_c]$  ve  $[1/T]$  grafiğinin kesim noktası ve eğiminden yararlanarak  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyona ait serbest enerji ( $\Delta G$ ) Eşitlik 4.4 kullanılarak bulunmuştur. U(VI) iyonunun SİAPMS-HL3 üzerine adsorpsiyonunda hesaplanan adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ), serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler hesaplanarak Çizelge 4.61'de verilmiştir.



Şekil 4.36. U(VI) iyonunun SİAPMS-HL3 sorbenti ile adsorpsiyonunda  $[\ln K_c]$  vs  $[\frac{1}{T}]$  grafiği

$\Delta H$ 'ın pozitif değerde olması adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon entalpisinin 2.1-20.9 kJ/mol arasında olması genellikle adsorpsiyonun fiziksel karakterde olduğunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon olabilmesi için adsorpsiyon entalpisinin 80- 200 kJ/mol aralığında olması gereklidir. Bu nedenle, uranyum iyonlarının SİAPMS-HL3 sorbentine adsorpsiyonunda bulunan 15.06 kJ/mol'lük adsorpsiyon entalpisi değerinin fiziksel adsorpsiyon entalpi değerine daha yakın olduğu düşünülerek adsorpsiyonun fiziksel karakterli olduğu düşünülmüştür.

Ortalama serbest enerji değişimi -4.23 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ )'nin daha küçük değerlere sahip olması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon proseslerinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir.

Bütün kendiliğinden olabilen olaylarda bir düzensizlik artışı olduğundan entropi de artmaktadır. Entropinin pozitif olması ( $\Delta S:61.62 \text{ J/mol.K}$ ), adsorpsiyon prosesi

sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel tutunmanın arttığını gösterir. Ayrıca, entropinin pozitif değerde olması uranyum iyonlarının adsorbana olan ilgisini göstermektedir.

**Çizelge 4.61. U(VI) İyonunun SIAPMS-HL3 Sorbentine Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler**

| <b>Parametreler</b>                        |                  |         |        |        |        |
|--------------------------------------------|------------------|---------|--------|--------|--------|
| <b>Adsorpsiyon (ΔH)</b>                    | <b>Entalpisi</b> | 15.06   |        |        |        |
|                                            |                  | kJ/mol  |        |        |        |
| <b>Entropi Değişimi (ΔS)</b>               |                  | 61.62   |        |        |        |
|                                            |                  | J/mol.K |        |        |        |
| <b>Sıcaklık (K)</b>                        |                  | 293.15  | 303.15 | 313.15 | 323.15 |
|                                            |                  |         |        |        | 333.15 |
| <b>Serbest Enerji Değişimi (ΔG) kJ/mol</b> |                  | -3.00   | -3.62  | -4.24  | -4.85  |
|                                            |                  |         |        |        | -5.46  |

#### 4.13. SIAPMS-HL3 Sorbentine U(VI) İyonu Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi

Adsorpsiyon mekanizmasını yorumlamak amacıyla SIAPMS-HL3 sorbenti kullanarak 2-20 mg/L derişim aralığında optimum koşullarda ve sabit sıcaklıkta (60 °C) sulu çözeltilerden uranyum adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerine uygunluğu incelenerek adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır.

##### 4.13.1. Langmuir adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda verilmiştir:

1. Yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde adsorplanır, adsorpsiyon monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafı örtülmez, yer yer örtülmeler olur.
3. Yüzeyin hertarafında adsorpsiyon enerjisi aynıdır.
4. Yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme yoktur.

Langmuir denklemi basit kabuller üzerine kurulmuştur. Aslında katı yüzeyleri tek düze olmayan bir yapıya sahiptirler. Adsorpsiyondan önce en aktif merkezlerde

adsorplama olur ve bu yüzden  $\Delta H$  büyüktür. Yüzey örtüldükçe daha az aktif merkezlerde adsorplama başlar ve adsorpsiyon daha az ekzotermik olur.

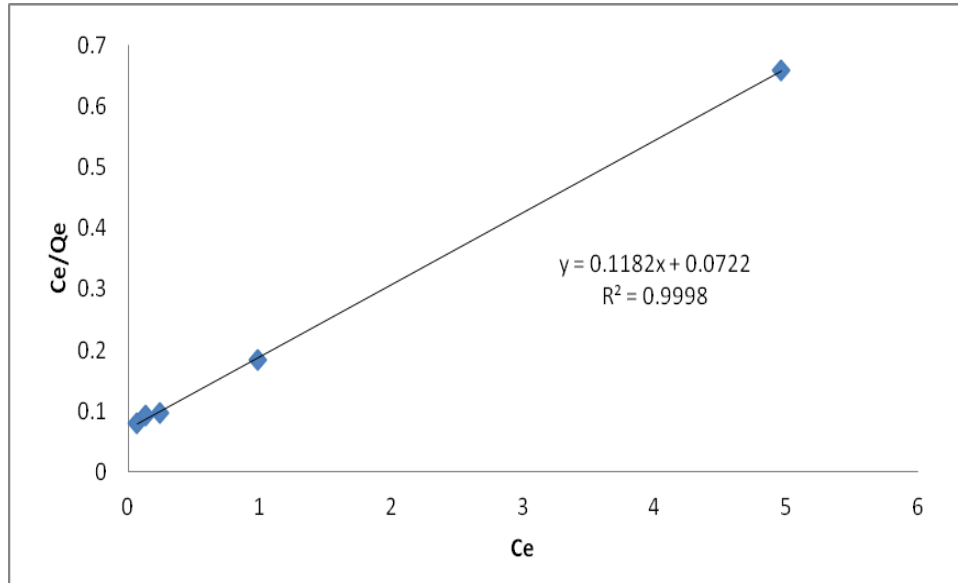
Buna karşın çok sayıda deneysel adsorpsiyon izotermi Langmuir denkleminde uymaktadır.

Langmuir modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4.7)$$

$C_e$ : Denge durumunda çözeltide kalan adsorplanmadan çözeltide kalan uranyum derişimini (mg/L) göstermektedir.

$q_e$ : Denge durumunda, birim kütledeki sorbentin adsorpladığı uranyum miktarını (mg/g),  $Q_0$  (mg/g) ve  $b$  (L/mg) kapasite ve enerji ile ilişkili Langmuir sabitlerini göstermektedir. Bu sabitlerin değerleri Çizelge 4.62’de verilmiştir.



**Şekil 4.37. U(VI) iyonunun SIAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi**

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini göstermenin başka bir yolu da  $R_L$  boyutsuz sabitidir. Bu sabit, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir;

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4.8)$$

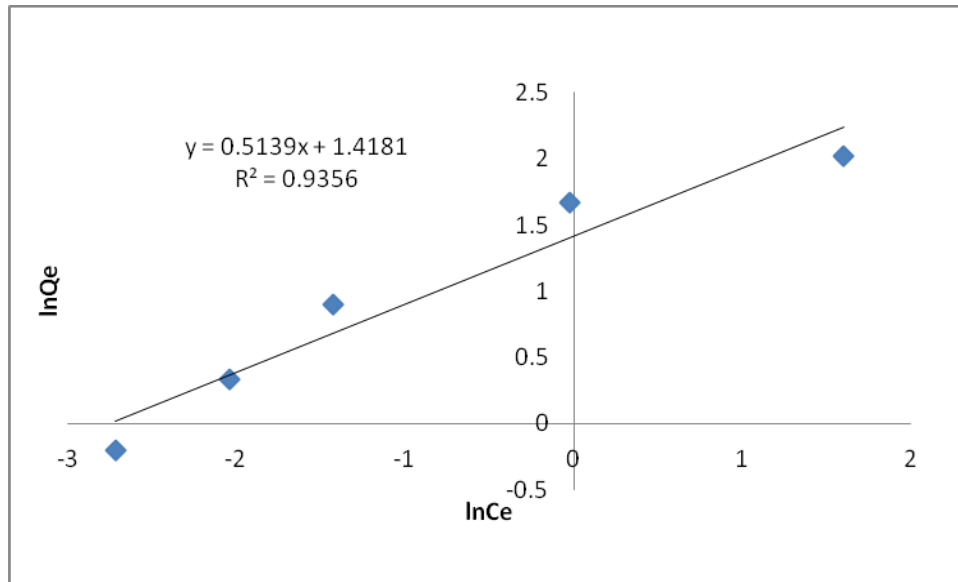
Burada; b Langmuir sabitini ve  $C_0$  başlangıç derişimini göstermektedir. 0 ile 1 arasında değerler alabilen  $R_L$  değerinin 0.26 olması adsorpsiyon veriminin yüksek olduğunu göstermektedir.

#### 4.13.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich tarafından geliştirilen ve izotermal adsorpsiyonu belirtilen Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Genel olarak, Freundlich modeli adsorplanan maddenin derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Freundlich izoterm modeli genel olarak;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklemdaki  $q_e$  ve  $C_e$  Langmuir modelindeki  $q_e$  ve  $C_e$  değerine eşdeğer olmaktadır.  $K_F$  (mg/g) kapasite ile ilgili Freundlich sabitini gösterirken,  $1/n$  değeri heterojenite faktörü olup 0 ile 1 arasında bir değerdir. Heterojen yüzeylerde heterojenlik arttıkça  $1/n$  değeri sıfıra yaklaşır. Bu sabitlerin değerleri Çizelge 4.62’ de verilmiştir.



Şekil 4.38. U(VI) iyonunun SIAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

#### 4.13.3. Dubinin–Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Dubinin–Radushkevich izoterm modeli, düşük derişim aralıklarında uygulanabilen homojen ve heterojen yüzeylerin her ikisini de tanımlamakta kullanılan bir modeldir. Dubinin–Radushkevich izotermi, yüzey adsorpsiyonunda gözeneklerin küçükten büyüğe doğru dolduğu düşünülerek türetilen ve mikrogözeneklerin hacim dağılımını veren bir modeldir. Dubinin –Radushkevich izotermi eşitliği aşağıdaki gibi verilebilir;

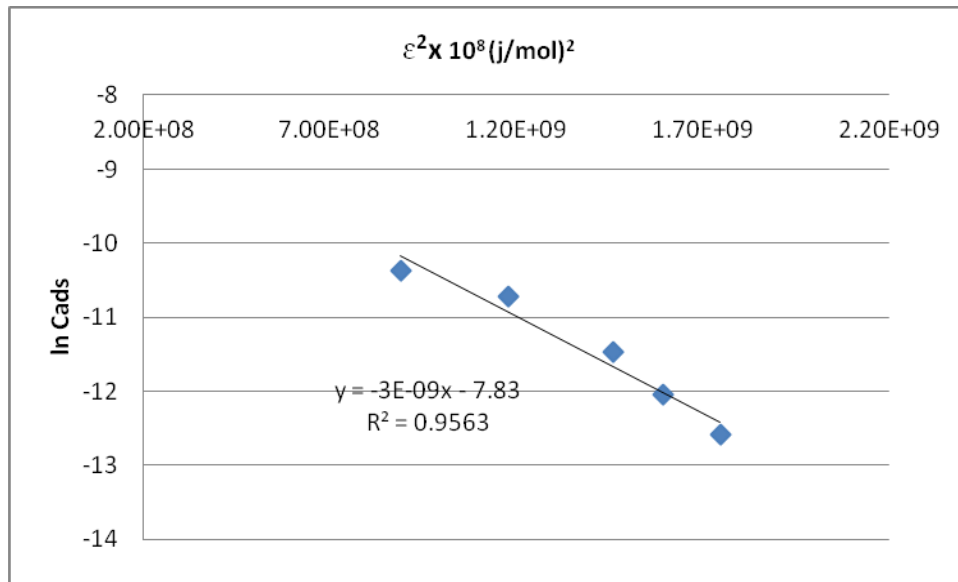
$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \quad (4.10)$$

burada,  $q_m$  maksimum sorpsiyon kapasitesini, yani spesifik mikrogözenek hacmini temsil eder.  $K$  ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade ederken,  $\varepsilon$  Polanyi potasiyelidir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanır;

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4.11)$$

burada,  $R$  gaz sabiti (8.314 J/mol.K) ve  $T$  (K) mutlak sıcaklıktır. Adsorpsiyon enerjisi, aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanabilir;

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{-2K}} \quad (4.12)$$



Şekil 4.39. U(VI) iyonunun SIAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonu için Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi

Buradan hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi ile  $E_a$  (kJ/mol) adsorpsiyonun türü hakkında yorum yapılabilir.

**Çizelge 4.62. U(VI) iyonunun SİAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermlerine ait Sabitlerin değerleri**

| İzotermelere ait Sabitler                  | Değer | $R^2$  |
|--------------------------------------------|-------|--------|
| <b>Freundlich İzotermi</b>                 |       | 0.9356 |
| $K_F$ (L/g)                                | 3.26  |        |
| n                                          | 1.94  |        |
| <b>Langmuir İzotermi</b>                   |       | 0.9998 |
| $Q_o$ (mg/g)                               | 8.46  |        |
| b (L/mg)                                   | 1.64  |        |
| <b>Dubinin–Radushkevich (D-R) İzotermi</b> |       | 0.9563 |
| $q_m$ (mol/g)                              | 94.6  |        |
| E (kJ/mol)                                 | 12.9  |        |

Uranyum iyonlarının Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D-R) İzoterm modellerine uygunluğu incelendiğinde bu üç izoterm modelinden Langmuir ( $R^2=0.9998$ ) izotermine tam olarak uyduğu gözlenmiştir. Freundlich ( $R^2=0.9356$ ) ve Dubinin–Radushkevich (D-R) ( $R^2=0.9563$ ) izotermine daha düşük oranda uymaktadır. Uranyum iyonlarının Langmuir izoterminden bulunan teorik kapasite değeri  $Q_o$ (mg/g); 8.46 mg  $UO_2^{2+}$ /g adsorban olarak bulunmuştur. Bu değer deneysel olarak bulunan sonuçtan biraz farklı çıkmasının izotermilerin oluşturulmasında ICP-OES cihazının kullanılması ile daha hassas sonuçlar elde edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

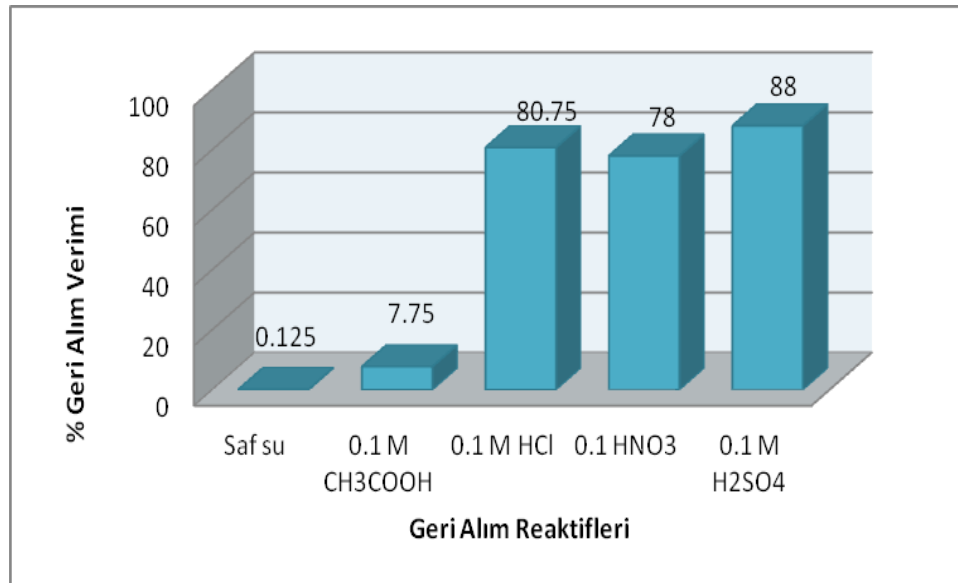
Dubinin–Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterminden hesaplanan ortalama sorpsiyon enerjisinin ( $E=12.9$  kJ/mol) sayısal değeri 8-16 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyonun iyon değişim mekanizması üzerinden yürüdüğü,  $E<8$  kJ/mol olduğunda ise adsorpsiyon mekanizmasında van der Waals ve hidrojen bağı gibi fiziksel etkileşimlerinin baskın olduğu ileri sürülmektedir (Gübbük, 2008; Gübbük, 2009; Hatay, 2008; Gök, 2010). Buradan yola çıkarak uranyum iyonlarının SİAPMS-HL3 sorbenti üzerine adsorpsiyonunun iyon değişimi mekanizması ile gerçekleşmesi beklenir. Bu sonuç, adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) için bulunan değerle uyum içerisindedir.

#### 4.14. U(VI) İyonunun Geri Alım Denemeleri

U(VI) iyonlarının sulu çözelti ortamından uzaklaştırılmasında 7 farklı sorbent kullanılmış, optimum adsorpsiyon koşullarında en yüksek  $Q_e$  (mg/g) değerine sahip olan SİAPMS-HL3 sorbentinin bundan sonraki çalışmalarda kullanılmasına karar verilmiştir. Bu nedenle adsorplanan uranyumun desorpsiyon çalışmaları sadece SİAPMS-HL3 ile yapılmıştır. Desorpsiyon çalışmalarında uranyum tutturulmuş SİAPMS-HL3 sorbentinden uranyum iyonlarının geri alımı için sıcaklık ayarlı inkibatörde, oda sıcaklığında (25 °C), 20 mL reaktif, 1 saat, 200 rpm çalkalama hızında çalışılmıştır.

##### 4.14.1. Uygun geri alım reaktifinin seçimi

Geri alım işlemlerinde öncelikle geri alma verimi (%) en yüksek olan reaktif belirlenmiştir. Bunun için de aynı derişimde farklı asit çözeltileri ve saf su kullanılmıştır. Optimum koşullar sağlanarak U(VI) iyonu yüklenen SiAPMS-HL3 adsorbenti hazırlanan geri alım reaktifi ile sıcaklık ayarlı inkibatörde, 25 °C’de 20 ml geri alım reaktif, 1 saat ve 200 rpm’de çalkalanmıştır. Süzüntüye geçen U(VI) miktarı UV-visible spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.32’de verilmiştir.

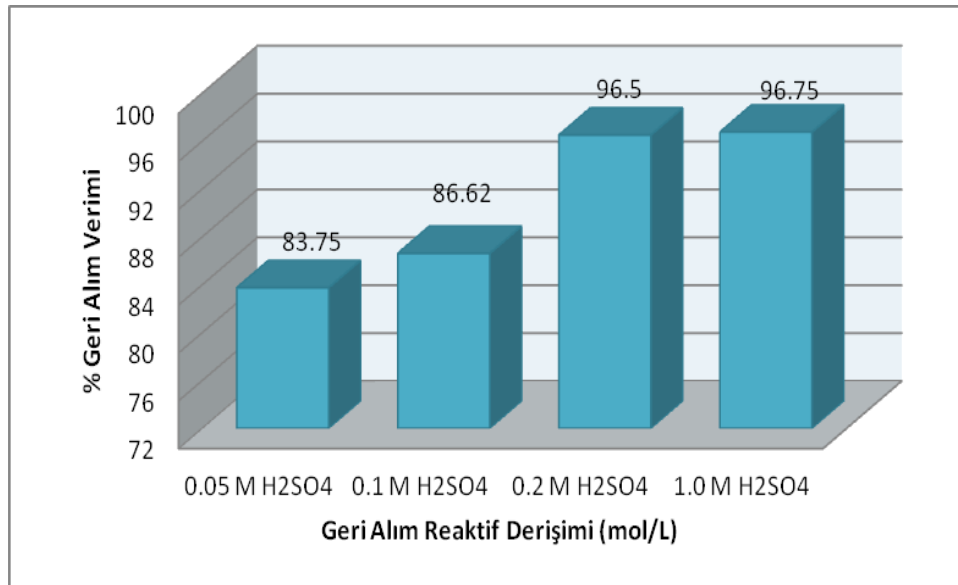


Şekil 4.40. SiAPMS-HL3 sorbentinden U(VI) iyonunun geri alımına farklı reaktiflerin etkisi

Saf su ve 0.1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (asetik asit) çözeltisinin geri alım verimlerinin düşük olması nedeniyle desorpsiyon çalışmalarında kullanılmamıştır. En yüksek geri alım verimine (%) sahip olan 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sülfürik asit) çözeltisinin desorpsiyon çalışmalarında kullanılmasına karar verilmiştir.

#### 4.14.2. Geri alım reaktifi derişim etkisi

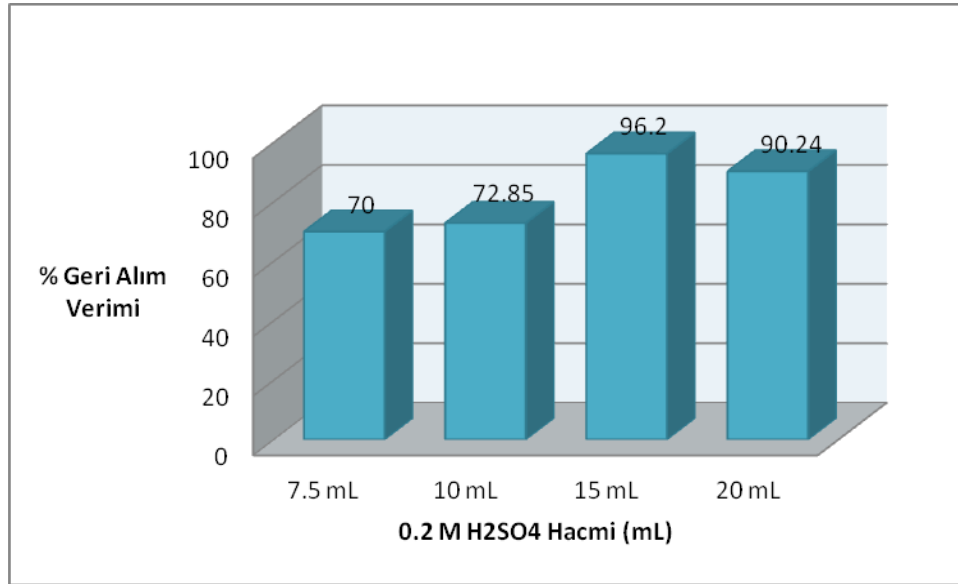
En uygun geri alım reaktifi 0.1 M'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  olarak belirlendikten sonra reaktif derişiminin U(VI) iyonunun desorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 0.05, 0.1, 0.2 ve 1 M'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sülfürik asit) çözeltileri ile çalışılmıştır Şekil 4.41'den görüldüğü gibi sorbentten U(VI) iyonunun  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile desorpsiyonunda,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişiminin 0.05 M'dan 0.1 M'a arttırılmasıyla geri alım verimlerinin %83.75'den %86.62'ye yükseldiği görülmüştür. 0.2 M'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanıldığında %96.50'lik desorpsiyon verimi elde edilmiştir. 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişiminde alım verimi %96.75'e yükselmekle beraber 0.2 M'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 1.0 M'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geri alım reaktifleri kullanıldığında geri alım verimlerinin birbirine yakın olması nedeniyle ve asit sarfiyatını azaltmak amacıyla 0.2 M'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinin uygun derişim olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.41. SiAPMS-HL3 sorbentinden U(VI) iyonunun geri alımına  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişimin etkisi

#### 4.14.3. Geri Alım Reaktifi Hacminin Etkisi

SiAPMS-HL3 sorbentine adsorplanmış uranyum için en uygun geri alım reaktifi ve derişimi belirlendikten sonra reaktif hacminin desorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bunun için 7.5 mL, 10 mL, 15 mL ve 20mL hacimlerinde 0.2 M'lık  $H_2SO_4$  çözeltisi ile çalışılmış elde edilen sonuçlar Şekil 4.42'de verilmiştir. U(VI) iyonlarının sorbentten geri alımı için 15.0 mL 0.2 M  $H_2SO_4$  çözeltisi kullanıldığında %96.20 desorpsiyon verimi elde edilmiş ve bu çözelti miktarı ile çalışmanın uygun olduğuna karar verilmiştir.



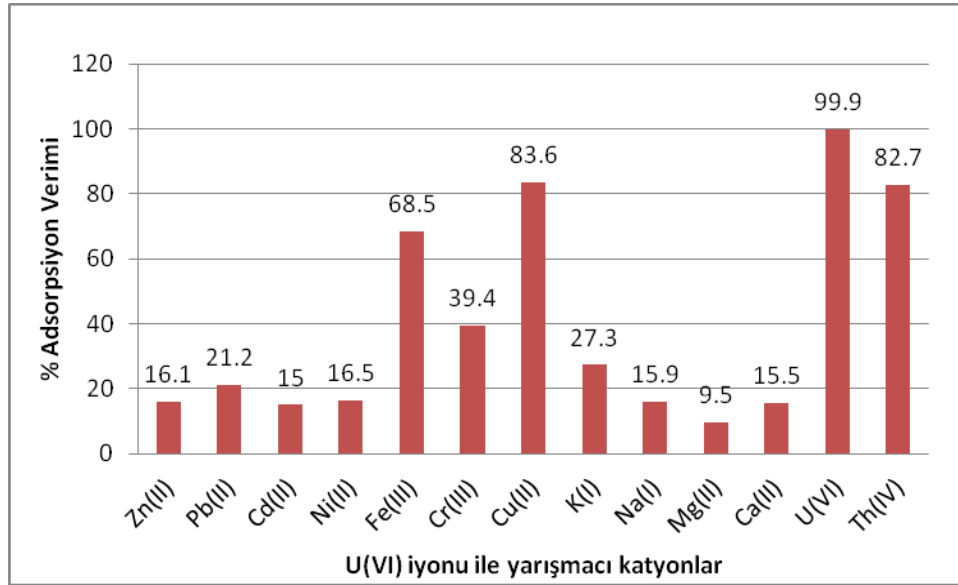
Şekil 4.42. SiAPMS-HL3 sorbentinden U(VI) iyonunun geri alımına 0.2 M  $H_2SO_4$  hacminin etkisi

#### 4.14.4. Optimum Geri Alım Koşulları

SiAPMS-HL3 sorbentinden U(VI) iyonlarının geri alımı çalışmalarında en uygun geri alım reaktifi olarak 15 mL 0.2 M  $H_2SO_4$  çözeltisi seçilmiştir. Yapılan beş paralel deney sonucunda, uranyumun geri alımı için elde edilen verim  $\%96.70 \pm 1.24$  olarak bulunmuştur.

#### 4.15. SiAPMS-HL3 Sorbentinden U(VI) İyonunun Adsorpsiyonunda Matris Etkisi

En iyi adsorplama kapasitesine sahip olan SiAPMS-HL3 katı sorbenti, belirlenen optimum koşullarda sentetik matris çözeltisi ile çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti ICP-OES ile analiz edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.43’de gösterilmiştir. U(VI) iyonunun adsorpsiyonu için bulunan sonuçlar ile yarışmacı iyonlar için bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında belirlenen derişimlerde yarışmacı iyon varlığının SiAPMS-HL3 üzerine U(VI) iyonunun adsorpsiyonunun engellemediği ve sorbentin U(VI) iyonunu tercih ettiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.43. Yarışmacı katyonlar varlığında SiAPMS-HL3 sorbentinin U(VI) iyonu adsorpsiyonu

Farklı metal iyonlarının U(VI) iyonunun SiAPMS-HL3 üzerine adsorpsiyonuna etkisini incelemek için yapılan çalışmada adsorpsiyon verimine göre  $U(VI) > Cu(II) > Th(IV) > Fe(III)$  şeklinde bir sıralama yapılabileceği gözlenmiştir. Uranyumun adsorpsiyon veriminin diğer metallerle göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun yanında Fe(II) ve Cu(II) metalleri için de iyi adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. SiAPMS-HL3 katı sorbentinin yapısında farklı fonksiyonel grupların olması farklı metalleri aynı anda adsorplama yeteneği kazandırmıştır.

SiAPMS-HL3 katı sorbentine farklı metal iyonlarının adsorpsiyonunda metallerin sorbente olan ilgisi sert ve yumuşak asit-baz kavramıyla açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre asitler ve bazlar; sert, ara ve yumuşak olara sınıflandırılmışlardır

(Tunalı, 2005). Sert asitler ve bazlar küçüktür; kutuplanamazlar. Yumuşak asit ve bazlar daha büyüktür; kolayca kutuplanabilirler. Sert-yumuşak farkı, kutuplanmaya bağlıdır. Bir molekül veya iyon, diğer moleküllerle etkileşmesi sonucu şeklini ne kadar kolay değiştirebiliyorsa o kadar kutuplanabiliyor demektir. (Miessler, 2002). Sert asit grubuna giren demir, uranyum ve bakır iyonlarının Şekil 4.35’de görüldüğü gibi SiAPMS-HL3 katı sorbenti tarafından öncelikli olarak ve yüksek verimde adsorplandığı görülmektedir. Düşük polarlaşabilirliğe, yüksek elektropozitifliğe sahip sert asitler küçük hacim içerisinde büyük pozitif yük ya da yükseltgenme basamağına sahiptir ve asitlerle iyonik bağlar oluşturabilirler. Ancak sorbentin yapısına bağlı olarak kovalent bağlar da oluşabilmektedir (Miessler, 2002)

Sert ve yumuşak asit-baz kavramına göre; iki sert veya iki yumuşak tür arasındaki etkileşme, bir sert ve bir yumuşak arasındaki etkileşmeden daha fazladır (Miessler, 2002). Buna göre sert asitler oksijen içeren ligandlarla ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{R-COO}^-$  ve  $\text{-C=O}$ ) kuvvetli bağlar oluşturabilirler. Yumuşak asitler ise azot ve kükürt atomlarını içeren fonksiyonel gruplar ( $\text{CN-}$ ,  $\text{R-S-}$ ,  $\text{-SH-}$ ,  $\text{NH}_2\text{-}$  ve imidazol ) ile kuvvetli bağlar oluşturmaktadırlar (Tunalı, 1993; Camel, 2003). SiAPMS-HL3 katı sorbentinin yapısında oksijen ve azot atomu içeren fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Özellikle ligandın yapısındaki 8-hidroksokinolinin  $\text{UO}_2^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarıyla kararlı kompleksler verdiği literatürde belirtilmiştir (Yirikoğlu, 2006). SiAPMS-HL3 katı sorbentinin yapısındaki oksijen ve azot atomu içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle SiAPMS-HL3 katı sorbentinin uranyum iyonlarına olan ilgisi sert ve yumuşak asit-baz teorisi ile açıklanabilmektedir. Ayrıca, SiAPMS-HL3 katı sorbentine düşük verimle adsorplanan diğer metallerin yumuşak asit grubunda olduğu görülmüştür. Bu durum katı sorbentin yumuşak asitlerle kuvvetli bağlar oluşturan fonksiyonel grupları içermemesi dolayısıyla etkileşimin zayıf olması ile açıklanabilmektedir.

#### **4.16. Gerçek Örneklerde SiAPMS-HL3 Sorbenti Üzerine U(VI) Adsorpsiyonunun Batch Yöntemi ile İncelenmesi**

Sentetik çözeltilerin yanısıra, çeşme suyu ve yeraltı su örnekleri için de belirlenen optimum koşullarda katı destekle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deney

sonunda 10 mL'lik son hacimde bulunan U(VI) iyonu derişimleri ICP-OES yöntemi ile analiz edilmiştir. Çizelge 4.63'de verilen analiz sonuçları bu çalışmada gerçekleştirilen yöntemin eser miktarda U(VI) iyonu içeren çözeltilerden uranyum iyonunun adsorpsiyonunda kullanılabileceğini göstermektedir. Bu yöntemle sulu ortamlardaki U(VI) iyonlarının deriştirilmesi ve uzaklaştırılması mümkün olabilecektir.

**Çizelge 4.63. Gerçek örneklerde SiAPMS-HL3 sorbenti ile U(VI) iyonunun adsorpsiyon sonuçları**

| Gerçek Örnek     | U(VI)<br>Eklenen (µg/mL) | U(VI)<br>Bulunana (µg/mL) | Geri Kazanım |
|------------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| Sentetik Çözelti | 8,0                      | 6,8 (0,32) <sup>c</sup>   | 85,0         |
| Çeşme Suyu       | -                        | LOD                       | -            |
|                  | 0,1                      | 0,094 (0,47)              | 94,0         |
| S2               | -                        | 0,175 (0,56)              | 92,0         |
|                  | 0,1                      | 0,20 (0,65)               | 89,5         |
| S3               | -                        | 0,046 (1,46)              | 86,9         |
|                  | 0,1                      | 0,071 (1,30)              | 94,4         |
| S4               | -                        | 0,004 (1,49)              | 98,0         |
|                  | 0,1                      | 0,114 (0,26)              | 82,4         |

<sup>a</sup>Paralel üç deneyin ortalaması, <sup>b</sup>Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Kampüs çeşme suyu, S2, S3 ve S4 yeraltı suyu örnekleri, <sup>c</sup>R.S.D, LOD < 1µg/L

#### 4.17. Çalışma Alanından Alınan Yeraltı Suyu ve Toprak Örneklerinde Bulunan Uranyumun Radyolojik Analizi

Yatağan Termik Santrali kül dağı bölgesinden alınan yeraltı sularının U-238 aktivite derişimleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Yeraltı su örneklerinde ortalama U-238 aktivite derişimi 1.03 Bq/L (0.082 ppm) olarak elde edilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularında U-238 radyonüklitinin bulunma sınırı 10 Bq/L olarak verilmiştir (Anonim, 2008). Bulunan sonuç Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) belirlediği değer altında olduğu için sularda radyolojik açıdan bir risk taşımamaktadır.

Çalışma bölgesinden alınan 10 adet toprak örneğinde ortalama doğal radyonüklit aktivite derişimleri U-238, Th-232 ve K-40 için sırasıyla 23.5± 4.0 Bq/kg, 36.2±14.1 Bq/kg ve 443.4±113.4 Bq/kg olarak bulunmuştur. Topraktaki doğal radyonüklitler

varlığında maruz kalınan dışsal (karasal gama radyasyonu) ve içsel (solunum ve sindirim) radyasyona ait dış ( $H_{ex}$ )ve iç ( $H_{in}$ ) radyasyon zarar indeksleri UNSCEAR-1982 raporunda tanımlandığı gibi hesaplanmış ve kabul edilen değer olan  $H_{ex}, H_{in} \leq 1$  ile karşılaştırılması yapılmıştır. Toprak örnekleri için belirlenen U-238, Th-232 ve K-40 aktivite derişimlerinden hesaplanan  $H_{ex}$  ve  $H_{in}$  değerleri sırasıyla 0.30 ve 0.35 olarak bulunmuştur. Bu değerler UNSCEAR-1982 raporunda verilen tanımlara uygun olduğundan toprak örnekleri radyolojik açıdan bir risk taşımamaktadır (Anonim, 1982). Eşdeğer Radyum aktivitesi ( $Ra_q$ ) değeri 77.64- 159.17 Bq/kg aralığında bulunurken ortalama olarak  $109.44 \pm 30.50$  Bq/kg olarak hesaplanmıştır. Bu değer UNSCEAR-1982 raporunda verilen  $Ra_q < 370$  Bq/kg tanıma uygun olduğundan risk taşımamaktadır.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Diğer fosil yakıtlar gibi kömür de doğal radyoaktif elementler içerir. Kömürün yanması sonucu bu radyonüklitler zenginleşerek çevreye dağılır, toprak ve sulu ortamlarda depolanır. Bu nedenle çalışmamızda Yatağan Termik Santrali kül dağında bulunan uranyumun kül ve topraktaki hareketliliği, yeraltı sularına geçişinin izlenmesi-incelenmesi, yeraltı sularında bulunan uranyumun değiştirilmesi için katı sorbent geliştirilmesi ve yeraltı sularında bulunan uranyum miktarının ölçülmesi amaçlanmıştır. Bulunan sonuçlara göre yeraltı suyu ve toprak örnekleri için radyolojik risk değerlendirilmesinin yapılması da amaçlanmıştır.

### **Kül Örneklerinde U-238 Aktivitesine Partikül Büyüklüğünün Etkisinin Belirlenmesi ve Kül Örneklerinde U-238 Aktivite Derişiminin Belirlenmesi;**

Çalışma bölgesinden alınan kül ve toprak örnekleri +70, +100, +200 ve +300 mesh tanecik boyutuna elenerek gama spektrometresinde analiz edilmiş ve en yüksek uranyum aktivite derişimi +70 mesh partikül büyüklüğündeki örneklerde tespit edilmiştir. Bu nedenle çalışmalarımızda +70 mesh partikül büyüklüğündeki örnekler ile çalışılmıştır. Kül boşaltım alanında 57 noktadan alınan toplam 285 kül örneğinin gama spektrometrik analizleri sonucunda ortalama uranyum aktivite derişimi 23.05 Bq/kg olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre kül boşaltım alanına en yakın nokta olan AM örnekleme noktasında  $37.70 \pm 8.75$  Bq/L, kül boşaltım alanından en uzak örnekleme noktası olan AÖ noktasında ise  $10.48 \pm 8.78$  Bq/L olarak hesaplanmıştır. Kül örneklerindeki ortalama U-238 aktivite derişimi ise  $23.8 \pm 9.48$  Bq/L olarak hesaplanmıştır.

### **Toprak Örneklerinde U-238 Aktivite Derişiminin Belirlenmesi;**

Kül dağına yakın bölgede bulunan toprak örneklerindeki uranyum aktivite derişimini belirlemek amacıyla farklı noktalardan 10 adet toprak örneği alınmış ve aktivite derişimi hesaplanmıştır. Kül boşaltım alanından en uzak noktadan alınan T6 kodlu toprak örneğinde ise uranyum aktivite derişimi  $0.87 \pm 0.04$  Bq/kg olarak

bulunmuştur. Toprak örneklerindeki ortalama uranyum aktivite derişimi  $5.75 \pm 2.98$  Bq/kg olarak hesaplanmıştır.

#### **Kölde U-238 Hareketliliğinin İncelenmesi;**

En yüksek uranyum aktivite derişimine sahip AS, AM, S, N ve BF kodlu kül örnekleme noktaları için uranyum hareketliliği incelenmiştir. Yapılan kolon deneylerinde külün yapısında bulunan uranyumun yağmur suyu ile hareketlendiği görölmüştür.

#### **Toprakta U-238 Hareketliliğinin İncelenmesi;**

Köl dağı çevresinden alınan en yüksek aktivite derişimine sahip T1, T3, T4, T7 ve T10 kodlu toprak örneklerinde uranyum hareketliliği incelenmiştir. Yapılan kolon deneylerinde toprağın yapısında bulunan uranyumun yağmur suyu ile hareket ettiği ve suda çözünen kimyasal formda olduğu sonucuna varılmıştır. Kolon deneyleri sonrasında çözeltilerin pH değerleri 7.15-7.62 aralığında değıştiği görölmüştür. Literatürdeki verilere bakıldığında nötral ve bazik pH değerlerinde uranyumun karbonat ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) ve hidroksit ( $\text{OH}^-$ ) kompleksleri halinde bulunduğu ve bu komplekslerde uranyumun +6 yükseltgenme basamağında olduğu görölmüştür. Bu yükseltgenme basamağındaki uranyumun hareketli olduğu bilindiğine göre kolon deneylerinden elde edilen sonuçların da bunu desteklediği görölmektedir. Ayrıca bölgeden alınan toprak örneklerinin organik madde yönünden zengin olduğu yapılan analizlerle belirlenmiştir. Toprakta hareket etmeyen uranyumun da bu organik maddelerle kompleks bileşikler oluşturduğu düşünölmektedir. Toprak örneklerindeki hareketli uranyumun dikey hareketliliğinin yanı sıra yağmur suyu ve kül boşaltım sırasında kullanılan su ile birlikte yerlatı sularına ve başka ortamlara yüzeysel olarak da sürüklenerek taşındığı düşünölmüştür.

#### **Kölde U-238 Derinlik Profil Analizi;**

Köl boşaltım alanında U-238'in derinliğe göre aktivite derişimini belirlemek amacıyla 5 farklı bölgede aynı noktadan derinliklerden alınan kül örneklerinin gama spektrometrik analizleri yapılmıştır. Kül boşaltım alanına daha yakın olan BE örnekleme noktasında uranyum aktivite derişimi diğer noktalara göre daha yüksek çıkmıştır. BF, AY, S ve N noktalarında ise derinlikle birlikte yer yer artan ve azalan uranyum aktivite derişiminin olduğu görölmüştür. Derinliğe göre uranyum derişiminde bir sistematığın olmaması uranyumun hareketsiz formu olan U (IV) ve

hareketli formu olan U(VI)'nın karışık formu olan  $U_3O_8$  şeklinde bulunduğunu düşündürmüştür. Aktivitenin değişmediği noktalarda yüksek sıcaklıkla (1500 °C) çalışan termik santralde uranyumun inorganik olan camsı yapıya dönüşerek hareketsiz forma dönüştüğü öngörülmüştür. Bu veriler, uranyumun kül ve topraktaki hareketliliğinin incelendiği kolon deneyleri çalışmalarından elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir. Bununla birlikte, kül ve toprakta kimyasal hareketlilik ile birlikte sürüklenme ile hareketliliğin de olduğu düşünülmüştür.

#### **Uçucu Külde U-238 Aktivite Derişiminin Belirlenmesi;**

Toprak ve kül örnekleriyle karşılaştırma yapmak amacıyla alınan uçucu kül örneklerinin gama spektrometrik analiz sonucunda U-238 aktivite değerinin 167.7 ve 97.8 Bq/kg aralığında değiştiği görülmüştür. Uçucu kül örneklerindeki ortalama U-238 aktivite derişimi 117.0 Bq/kg olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçların, doğal radyoaktivitenin en önemli kaynağı olarak kabul edilen kömüre dayalı termik santral küllerinin incelendiği literatürdeki diğer çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Ayrıca, çalışmamızda elde edilen uçucu kül örneklerindeki U-238 aktivite derişimleri çalışma bölgesi olan Yatağan Termik Santralinde yapılmış diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında da uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Bölgeden alınan yeraltı suyu örneklerinde buharlaştırma ile deriştirme işlemi uygulanarak yeraltı sularında ortalama U-238 aktivite derişimi 1.03 Bq/L (0.082 ppm) olarak bulunmuştur. Özellikle kül boşaltım alanına yakın olan S2 (1.78 Bq/L) ve S3 (1.72 Bq/L) örneklerinde uranyum miktarı yüksek çıkmıştır. Ayrıca çeşme suları kül dağıının altından gelen yeraltı suları ile doğrudan beslendiği için daha yüksek uranyum aktivite derişimi gözlenmiştir. Kül dağıından uzakta bulunan kuyu suyu örneklerinde biraz daha düşük aktivite derişimi bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre alınan su örneklerinde belirli seviyede uranyum çıkması uranyumun hareketli olduğu yönündeki düşüncelerimizi kanıtlamıştır.

#### **Toprak, kül ve Yeraltı Sularında Uranyumun Kimyasal Formunun Belirlenmesi;**

Kömürün yanma ürünü olan kül örneklerinin XRF analiz sonuçlarına göre küldeki uranyumun daha çok oksitleri halinde bulunabileceği düşünülmüştür. Oksitin de hareketli formu olan U(VI) ve hareketsiz formu olan U(IV) yükseltgenme basamaklarının bir arada bulunduğu  $UO_2.U_2O_6$  ( $U_3O_8$ ) formunda olduğu

düşünülmüştür. Kül ve toprak örneklerinde gerçekleştirilen uranyum hareketliliği deney sonuçları ile uyum içerisindedir. XRD yöntemiyle kül örneklerinin yapı analizleri de yapılmıştır. XRD spektrumlarına göre kül örneklerinde anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), büyük oranda quartz ( $\text{SiO}_2$ ), albite, calcian ( $\text{Na,CaAl(Si,Al)}_3\text{O}_8$  ve sekaninaite ( $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ ) gibi kristal yapılarının bulunduğu görülmüştür. Kül örneklerindeki bu kristal yapılar büyük ölçüde benzerlik göstermesine rağmen bazı farklılıkların olduğu gözlenmiştir. Küllerde farklı kristal yapıların oluşmasında, termik santralde yakılan kömürün farklı ocaklardan alınması, dolayısıyla farklı mineral yapılarının olması ve kömürün yakma sıcaklıklarındaki farklılıkların etkili olduğu düşünülmüştür.

Bölgeden alınan yeraltı sularının pH değerleri, alkalimetrik analizleri ve literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında yeraltı sularında bulunan uranyumun hidroksit ve karbonat kompleks iyonları halinde bulunabileceği ve uranyumun +6 yükseltgenme basamağında olması gerektiği düşünülmüştür.

#### **Sentezlenen Ligand ve Katı Sorbentlerin Yapısal Karakterizasyonu;**

Bu çalışmada, sularda bulunan eser miktardaki uranyumun değiştirilmesi ve ortamdan uzaklaştırılması amacıyla batch yöntemine dayalı katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Sulu çözeltiden uranyum değiştirilmesi için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon verimine sahip olabilecekleri düşünülen farklı fonksiyonel grupları içeren üç schiff bazı bileşiği seçilerek Deneysel 3.2.8'de anlatıldığı şekilde sentezleri yapılmıştır. Sentezlenen ligandların silanizasyon reaksiyonu ile elde edilen modifiye silikajel ile tepkimesinden SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2 ve SİAPMS-HL3 olmak üzere 3 yeni katı sorbent sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların yapıları FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve elementel analiz teknikleri ile, katı sorbentlerin yapıları ise FT-IR, elementel analiz, BET ve SEM yüzey analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonunda yapısal değişiklikler dikkate alınarak modifikasyon işlemlerinin gerçekleştiği doğrulanmıştır.

#### **Batch Yöntemi ile Optimum U(VI) Deriştirme Koşullarının Belirlenmesi;**

Ham silikajel, aktive silikajel, SİCPMS-HL1, SİCPMS-HL2 ve SİAPMS-HL3 sorbentleri için batch yöntemiyle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, çözelti pH'ı, başlangıç U(VI) iyonu derişimi, çalkalama süresi, çalkalama hızı, m/V (adsorban miktarı/çözelti hacmi) ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon üzerine

etkileri incelenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarında yapılan deneyler sonucunda en yüksek adsorplama kapasitesine sahip katı destek belirlenmiştir. Ayrıca Kırcan (2012) tarafından sentezlenen (SİCPMS-HL3) katı desteği ile Th(IV) iyonu için adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve  $Q_e(\text{mg/g})$  ;  $24,85 \pm 0,2$  ve  $K_d (\text{mL/g})$  ( $109914 \pm 23315$ ) sonuçları elde edilmiş. Aynı katı desteğin U(VI) iyonu için adsorplama kapasitesine bakılmış ve  $Q_e(\text{mg/g})$  ;  $0,24 \pm 0,06$  ve  $K_d (\text{mL/g})$  ( $40,45 \pm 16,06$ ) olarak bulunmuştur. bu sonuçlara göre U(VI) ve Th(VI) iyonlarının benzer davranışlar göstermediği sonucuna varılmıştır. Yine Kırcan (2012) tarafından sentezlenen (SİCPMS-L2) ve bu çalışmada da benzer yapıdaki ligandlarla sentezlenen katı desteğin (SİCPMS-HL2) U(VI) ve Th(IV) iyonlarını adsorplama kapasitelerine bakıldığında oldukça düşük sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar hem kullanılan ligandların yapıları ve hem de sert ve yumuşak asit-baz kavramına göre açıklanmıştır. Sonuçlar literatür verileriyle uyum içerisindedir .

Adsorpsiyon parametrelerinden en önemlisi olan çözeltinin pH değerinin etkisi 2.0-7.0 arasında değişen pH aralıklarında incelenmiştir. Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında  $\text{pH} > 7.0$  değerlerinde silikajelin yapısının bozulduğu belirtilmiş, bu nedenle bu pH değerlerinde çalışılmamıştır.  $\text{pH} < 5$  olan asidik çözeltilerde  $\text{UO}_2^{+2}$  baskın türdür. Düşük pH değerlerinde ortamda bulunan  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonu ile  $\text{UO}_2^{+2}$  iyonu adsorpsiyonda yarışır durumda olduğu için U(VI) iyonunun SİAPMS-HL3 katı sorbentine adsorpsiyonu azalmıştır. Bunun yanında. SİAPMS-HL3 yapısında  $-\text{OH}$  grubu bulunduğu için proton alıcı bir yapıdır ve asitliğin artmasıyla yapı proton kazanarak  $\text{UO}_2^{+2}$ 'nin adsorpsiyonunda azalmaya neden olmuştur. pH 5'den sonra sulu çözelti asitliğindeki artışla birlikte, katyon ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) olan U(VI) kademeli olarak farklı uranil komplekslerine dönüşür, böylelikle pH değerindeki artışla doğru orantılı olarak  $\text{UO}_2^{+2}$ 'nin SiAPMS üzerine adsorpsiyonu da artar, bu artış özellikle pH 5.0-6.0 aralığında gerçekleşir. Sonuç olarak, optimum pH değeri kullanılan tüm katı destekler için  $\text{pH} = 6.0$  olarak belirlenmiştir.

Başlangıç U(VI) iyonlarının derişiminin adsorpsiyon etkisini incelemek amacıyla 2-20 mg/L aralığında başlangıç uranyum derişimleri ile çalışılmıştır. Çözeltideki uranyumun başlangıç derişimi arttıkça sorbent ile etkileşen uranyumun artması nedeniyle sorbent başına adsorplanan uranyum miktarının arttığı, % adsorpsiyon veriminin ve dağılma katsayısının azaldığı görülmüştür. Yeraltı sularında bulunan uranyum derişimin düşük olduğuda düşünülürse gerçek örneklerle uygulanabilirliği

açısından tüm sorbentler için daha sonraki parametrelerin incelenmesinde 8 mg/L başlangıç uranyum derişimi ile çalışılmasının uygun olacağı düşünülmüştür.

Katı sorbentler üzerine uranyumun adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi 5-240 dakika aralığında incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesinin tam olarak kurulduğu çalkalama süresi ham silikajel, aktive silikajel , SİCPMS-HL1 ve SİCPMS-HL2 katı sorbentleri için 60 dakika, SiAPMS-HL3 katı sorbenti için 120 dakika olarak belirlenmiştir. Bu sürelerden sonra katı sorbentlerde U(VI) iyonlarının desorpsiyon olduğu görülmüştür.

U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda çalkalama hızı etkisi 100-500 rpm çalkalama hızı aralığında incelenmiştir. Tüm katı sorbentler için en yüksek adsorpsiyon veriminin gerçekleştiği 200 rpm optimum çalkalama hızı olarak belirlenmiştir.

U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda m/V (mg adsorbent miktarı/mL çözelti hacmi) oranı uranyum çözelti hacmi 20 mL'de sabit tutularak farklı sorbent miktarları alınarak incelenmiştir. Katı sorbentler için optimum miktar seçilirken dağılma katsayısı  $K_d$  (mL/g) değerleri dikkate alınarak ham ve aktive silikajel için 160 mg, SiCPMS-HL1 ve SiCPMS-HL2 katı sorbentleri için 80 mg ve SiAPMS-HL3 katı sorbenti için 40 mg olarak belirlenmiştir.

U(VI) iyonlarının katı sorbentler üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi 20-60 °C aralığında incelenmiştir. Ham silikajel, aktive silikajel ve SİCPMS-HL2 katı sorbentleri için 40 °C, SİCPMS-HL1 ve SiAPMS-HL3 katı sorbentleri için 60 °C optimum çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. SİCPMS-HL1 ve SiAPMS-HL3 katı sorbentlerine U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun endotermik karakterli olduğu belirlenmiştir. Ham silikajel, aktive silikajel ve SİCPMS-HL2 katı sorbentleri için sıcaklığın artmasıyla U(VI) iyonlarının desorpsiyonunun başladığı görülmüş, bu durum katı sorbentlere U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun ekzotermik karakterli olduğunu düşündürmüştür.

Belirlenen optimum koşullarda en yüksek adsorplama kapasitesi ile uranyum alımının gerçekleştiği SiAPMS-HL3 sorbentinin % Ads.,  $K_d$  (mL/g) ve  $Q_e$  (mg/g) değerleri sırasıyla  $85.34 \pm 0.6$ ,  $2914.28 \pm 135.21$  mL/g ve  $3.41 \pm 0.02$  mg/g olarak hesaplanmıştır. SiAPMS-HL3 katı sorbentine U(VI) iyonu adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla yapılan izoterm çalışmalarında katı desteğin U(VI) iyonunu adsorplama kapasitesi Langmuir izoterminden 8.46 mg/g olarak

bulunmuştur. Sonucun biraz farklı çıkması ICP-OES cihazından daha hassas sonuçlar elde edilmesiyle açıklanmıştır. Bu nedenle sulu çözeltiden uranyum (VI) iyonu alımı ile ilgili diğer çalışmalarımızda katı sorbent olarak SiAPMS-HL3 kullanılmasına karar verilmiştir.

### **SiAPMS-HL3 Sorbentine U(VI) iyonu Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi;**

U(VI) iyonunun SiAPMS-HL3 katı sorbenti üzerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon mekanizmasını yorumlamak için adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ), serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Uranyumun SiAPMS-HL3 katı sorbenti ile adsorpsiyonu için adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ );15.06 kJ/mol, ortalama serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ );-4.23 kJ/mol, entropi değişimi ( $\Delta S$ );61.62 J/mol.K olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpisi değeri uranyum iyonlarının SiAPMS-HL3 katı sorbentine adsorpsiyonunun fiziksel karakterli olduğunu göstermektedir. Serbest enerji değişiminin sıcaklığın artmasıyla daha küçük değerlere doğru gittiği bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla  $\Delta G$ 'nin daha küçük değerlere sahip olması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Adsorpsiyon entalpisi ve entropi değişim değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon olayının endotermik karakterde olduğunu, serbest enerji değişim değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyon olayının istemli gerçekleştiğini göstermektedir. Kendiliğinden olan olaylarda düzensizlikte de artışın olması nedeniyle entropi artmaktadır. Entropinin pozitif olması, adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel tutunmanın arttığını gösterirken, uranyum iyonlarının adsorbana olan ilgisini de işaret etmektedir.

### **SiAPMS-HL3 Sorbentine U(VI) iyonu Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi;**

SiAPMS-HL3 katı sorbenti ile sulu çözeltilerden adsorplanan uranyum iyonu için elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermine uygulanmıştır. Uranyum iyonlarının SiAPMS-HL3 katı sorbenti üzerine adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine ( $R^2= 0.9998$ ) uyduğu gözlenmiştir. Freundlich ( $R^2= 0.9356$ ) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermine ( $R^2= 0.9563$ ) de daha az uyduğu bulunmuştur. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E=12.9$  kJ/mol) olarak

bulunmuştur. Fiziksel adsorpsiyon olan iyon değişim yoluyla uranyumun katı sorbent üzerine adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir.

#### **U(VI) İyonlarının Geri Alım Denemeleri;**

Çalışmanın bir sonraki aşaması da SiAPMS-HL3 katı sorbentine tutturulmuş U(VI) iyonlarının geri alınması (desorpsiyon) çalışmalarıdır. Farklı geri alım reaktiflerinin denenmesi sonucunda en uygun reaktifin  $H_2SO_4$  olduğuna karar verilmiştir. Geri alım işlemlerinde  $H_2SO_4$  derişiminin etkisi incelendiğinde 0.2 M ve 1.0 M  $H_2SO_4$  derişimlerinde birbirne yakın ve yüksek verim elde edilmiştir. Asit sarfiyatını azaltmak amacıyla 0.2 M'lık  $H_2SO_4$  çözeltisinin geri alım çalışmaları için uygun olduğuna karar verilmiştir. U(VI) İyonlarının geri alımında  $H_2SO_4$  çözeltisi hacminin etkisi de incelenmiş 15.0 mL'de maksimum geri alım elde edilmiştir. Optimum şartlarda U(VI) iyonu için geri alım verimi  $96.70 \pm 1.24$  olarak bulunmuştur.

#### **U(VI) iyonlarının SiAPMS-HL3 Katı Sorbenti Üzerine Adsorplanmasında Matriks Etkisi;**

U(VI) iyonlarının SiAPMS-HL3 katı sorbenti üzerine adsorplanmasında matriks etkisi de incelenmiştir. Bunun için öncelikle çalışılan yeraltı sularında bulunan metallerin analizi ICP-OES yöntemi ile yapılmıştır. ICP-OES sonuçlarına ve literatürdeki çalışmalara göre yeraltı sularında bulunabilecek Zn(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Cu(II), K(I), Na(I), Mg(II), Ca(II) ve Th(IV) iyonlarının uranyum adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu iyonların varlığında matriks ortamından uranyum iyonu adsorpsiyonu %99.9'luk bir verimle gerçekleştirilmiştir. Bu durumda SiAPMS-HL3 katı sorbentinin çalışılan derişimlerde matriks iyonları ile uranyum iyonları arasında seçici davrandığı görülmektedir. Yapısında farklı fonksiyonel gruplar bulunduran SiAPMS-HL3 katı sorbentinin farklı metalleri aynı anda adsorplayabildiği de görülmüştür.

SiAPMS-HL3 katı sorbentinin uranyum iyonlarına olan ilgisi sert ve yumuşak asit-baz teorisi ile açıklanabilmektedir. SiAPMS-HL3 katı sorbentinin yapısında oksijen ve azot atomu içeren sert baz grubuna giren fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar ile sert asit grubundaki  $UO_2^{+2}$  arasında güçlü etkileşim olmakta ve diğer iyonlar arasından yüksek verimle adsorplanmaktadır. Özellikle ligandın yapısındaki 8-hidroksokinolinin  $UO_2^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonlarıyla kararlı kompleksler verdiği literatürde belirtilmiştir. Ayrıca, SiAPMS-HL3 katı sorbentine düşük verimle

adsorplanan diğer metallerin yumuşak asit grubunda olduğu görülmüştür. Bu durum katı sorbentin yumuşak asitlerle kuvvetli bağlar oluşturan fonksiyonel grupları içermemesi dolayısıyla etkileşimin zayıf olması ile açıklanabilmektedir.

### **Gerçek Örneklerde SiAPMS-HL3 Sorbenti Üzerine U(VI) Adsorpsiyonunun İncelenmesi:**

Optimize şartlar sentetik çözelti, çeşme suyu ve yeraltı suyu örneklerine uygulanarak, U(VI) iyonlarının SiAPMS-HL3 sorbentine adsorpsiyonu incelenmiştir. Analiz sonuçları, optimum koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde eser miktarda U(VI) iyonu içeren çözeltilerden uranyum iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabileceğini göstermektedir. Bu yöntemle çözelti ortamındaki U(VI) iyonlarının deriştirilmesi veya uzaklaştırılması mümkün olabilecektir.

Elde edilen sonuçlara göre, sentezlenen SiAPMS-HL3 katı sorbentinin seyreltik sulu çözeltilerden U(VI) iyonunun adsorpsiyonu için yüksek seçiciliğe ve adsorpsiyon verimine sahip olması, geri alım veriminin (desorpsiyon) yüksek ve kolay olması gibi avantajlara sahip olduğu için uygun olduğu belirlenmiştir.

Literatürde U(VI) iyonlarının sulu ortamlardan alınması için birçok adsorban sentezlenmiş ve kullanılmıştır. Bu çalışmada sentezlenen yeni katı sorbentin sulu çözeltilerden U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda ve uranyum kaynaklı radyoaktif kirliliğin giderilmesinde alternatif bir adsorbent olarak kullanılabileceği bulunmuştur (Çizelge 5.1.).

**Çizelge 5.1. Literatürde yapılan benzer çalışmalar**

| Kullanılan Katı Destek                 | Adsorpsiyon Kapasitesi; Qe(mg/g) | Kaynak          |
|----------------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Mürekşit, silikajel                    | 0.064                            | Sadeghi, 2009   |
| Sülsalizinle, silikajel                | $2.74 \times 10^{-4}$            | Sadeghi, 2008   |
| 5,7-diklorokinolin-8-ol, naftalin      | 1.88                             | Dev, 2009       |
| Kinolin-8-ol, Amberlit XAD-4           | 2.74                             | Gladis, 2002    |
| o-vanilin semikarbazon, Amberlit XAD-4 | 2.89                             | Jain, 2001      |
| Süksinik asit, Amberlit XAD-4          | 12.33                            | Metilda, 2005   |
| 5-nitro-2-fural aldehyt, silikajel     | 47                               | Yousefi, 2009   |
| SiCMPS-HL1                             | 0.84                             | Şimdiki çalışma |
| SiCPMS-HL2                             | 1.23                             | Şimdiki çalışma |
| SiAPMS-HL3                             | 8.46                             | Şimdiki çalışma |

Uranyumun adsorpsiyonunda ve deriştirilmesinde benzer yapılarla (ligandlarla) silikajel modifiye edilerek yeni katı sorbentler geliştirilebilir. Bu çalışmada U(VI) iyonunun adsorpsiyonunda batch yöntemiyle birlikte kolon yöntemi de çalışılmıştır.

Ancak kullanılan katı srobenlerin partikül yapısı nedeniyle kolonda tıkanmalar oluşmuş bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında kolon yöntemi kullanılamamıştır.

### **Yeraltı Suyu ve Toprak Örneklerinde Bulunuran Uranyumun Radyolojik Risk Değerlendirilmesi;**

Yatağan Termik Santrali çevresinden alınan yeraltı suyu ve toprak örneklerinde bulunan uranyumun insan ve çevre sağlığı açısından radyolojik risk değerlendirilmesi de yapılmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularında U-238 radyonüklitinin bulunma sınırı 10 Bq/L olarak verilmiştir. Yeraltı su örneklerinde ortalama U-238 aktivite derişimi 1.03 Bq/L (0.082 ppm) olarak hesaplanmıştır. Bulunan değer izin verilen sınırın altında olduğu için bölgedeki yeraltı suları sağlık açısından radyolojik bir risk oluşturmamaktadır. Çalışma bölgesinden alınan 10 adet toprak örneğinde ortalama doğal radyonüklit aktivite derişimleri U-238, Th-232 ve K-40 için sırasıyla  $23.5 \pm 4.0$  Bq/kg,  $36.2 \pm 14.1$  Bq/kg ve  $443.4 \pm 113.4$  Bq/kg olarak bulunmuştur. Toprak örnekleri için belirlenen U-238, Th-232 ve K-40 aktivite derişimlerinden hesaplanan  $H_{ex}$  ve  $H_{in}$  değerleri sırasıyla 0.30 ve 0.35 olarak bulunmuştur. Bu değerler UNSCEAR-1982 raporunda verilen tanımlara uygun olduğundan ( $H_{ex}$  ve  $H_{in} \leq 1$ ) toprak örnekleri radyolojik açıdan bir risk taşımamaktadır. Eşdeğer Radyum aktivitesi ( $Ra_q$ ) değeri 77.64- 159.17 Bq/kg aralığında bulunurken ortalama olarak  $109.44 \pm 30.50$  Bq/kg olarak hesaplanmıştır. Bu değer UNSCEAR-1982 raporunda verilen  $Ra_q < 370$  Bq/kg tanıma uygun olduğundan risk taşımamaktadır.

Çalışmamızın nihai sonucu olarak Yatağan Termik Santrali kül boşaltım alanının (kül dağı) bölgedeki toprak ve yeraltı sularında uranyumdan kaynaklanan herhangi bir radyolojik kirliliğe neden olmadığı, sentezlenen yeni katı desteğin (SİAPMS-HL3) sulu ortamlardaki U(VI) iyonlarının zenginleştirilmesinde ve U(VI) iyonlarının varlığından kaynaklanan radyoaktif kirliliğin giderilmesinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Anonim, Elektrik Üretim A.Ş. Yıllık Raporu, Elektrik Üretim Anonim Şirketi, Ankara, 2011, 74s.
- Anonim, Guidelines for drinking-water quality, World Health Organization (WHO) Geneva, 2008.668s.
- Anonim, Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York, 1982.
- Anonim, Radyasyon, İnsan ve Çevre, TAEK, Ankara, 2009.
- Anonim, Sources , Effects and Risk of Ionizing Radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York, 1988.
- Anonim, 20.Yılında Çernobil, Türkiye için Doz Değerlendirilmesi, TAEK, Ankara, 2007.
- Anonim, *Katı Hal Radyasyon Dedektörleri ve Yapım Yöntemleri*, Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Ankara, 1976
- Armağan, F., Soylak, M. (2007) Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination, *Talanta*, 71: 187-192.
- Ayçık, G.A., Ercan, A. (1997) Radioactivity Measurement of Coal and Ashes from Coal-Fired Power Plants in Southwestern Part of Turkey, *J. Environ. Radioact.*, 35:23-35.
- Ayçık, G.A., Demirel, H. (2000) Eğitim Notları, TAEK, Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi
- Ayçık, G.A. (2009) Overview of the Radioactive and Nuclear Agents in the Environment, *NATO Advanced Training Course-New Techniques for the Detection of Nuclear and Radioactive Agents*, Muğla, Springer, Turkey, 1-15.
- Aytaş, Ş., Akyl S., Aslani, M.A. A., Aytekin, U. (1999) Removal of uranium from aqueous solution by diatomite (Kieselguhr), *J Radioanal Nucl Ch*, 240: 973–976.
- Aytaş, Ş., Yurtlu, M., Donat, R. (2009) Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite, *J Hazard. Mater*, 172: 667-674.
- Baba, A., Gurdal, G., Sengunalp, F. (2010) Leaching characteristic of fly ash from fluidized bed combustion thermal power plant: Case study: Çan (Çanakkale-Turkey), *Fuel Process Technol*, 91: 1073-1080
- Baba, A. (2002) Assessment of radioactive contaminants in by-products from Yatagan (Mugla, Turkey) coal-fired powerplant. *Environ. Geol*, 41:916-921.

- Bai, L. , H., Weng F., Jia W., Xiliang C., Lei Z., Lei X., Qiyuan, C. (2011) Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions, *J Hazard Mater*, 195: 261-275
- Baykal, G., Saygılı, A., (2011) A new technique to reduce the radioactivity of fly ash utilized in the construction industry, *Fuel*, 90 :1612-1617.
- Bednar, V.F., Medina, D.S., Ulmer-Scholle, A.J., (2007) Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices, *Chemosphere*, 70: 237-247.
- Belgin, E.E. (2012) *Monte Carlo Similasyonu Kullanılarak Kuyu Tipi HPGe Dedektörde Yarı Ampirik Verim Kalibrasyonu Eşitliğinin Elde Edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Muğla, 89s.
- Beretka, J, Mathew,P.J.(1985) Natural Radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Phys*, 48:87-95.
- Brown, P. L., Guerin, Stuart, M., Hankin, I., Lowson, R. T.(1998) Uranium and other contaminant migration in groundwater at a tropical Australian Uranium Mine, *J Contam Hydrol*.35:295–303
- Burakevich, J.V., Lore, A.M., Volpp, G.P.(1971), Phenylglyoxime Separation, Characterization and Structure of Three Isomers, *J. Org. Chem*, 36:1.
- Camel, V., (2003),Solid Phase Extraction of Trace Elements, Review, *Spectrochim Acta B*, 58:1177–1233.
- Campbell, K.M.(2009) Radionuclides in Surface Water and Grounwater, Chapter-10, Handbook of Water Purity and Quality.
- Carvalho, M.S., Lourdes, M., Domingues F., (1998) Uranium determination at ppb levels by X-ray fluorescence after its preconcentration on polyurethane foam, *Spectrochim Acta B*, 53: 1945-1949.
- Chakravorty, A. (1974), Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, *Coord. Chem. Rev*, 13: 1-46.
- Değerlier, M. (2007) *Adana ili ve çevresinin çevresel doğal radyoaktivitesinin saptanması ve doğal radyasyonların yıllık etkin doz eşdeğerinin bulunması*, Çukurova Üniversitesi, Doktora Tezi, 189s.
- Demetgül, C.(2008) *Katı Desteğe Tutturulmuş Oksim Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.129s.
- Demir, M.,Demirci, Ş., Usanmaz, A. (2001) Analitik ve Sınai Kimya Laboratuvarı, 1. Baskı, MEB Yayınları, Ankara, 256s.
- Demirhan, F., Sarıkahya, F., Sarıkahya, Y. (1997) *Reasctions of Tin (IV) Tetrachloride with some Transition Metal Ion Schiff Base Complexes*, Doktora Tezi,Ege Üniversitesi, İzmir. Burakevich
- Dev, K., Pathak, Rao, G.N.(1999) Sorption behaviour of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on Amberlite XAD-4 resin functionalized with bicine ligands, *Talanta*, 48: 579-584.

- Doğan, C.E. (2007) *Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Kurşun Tayini Ön zenginleştirilmesi ve Ayrılmasında Modifiye Silikajelin Kullanılması*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 182s.
- Donia, D.A., Atia, A.A., Daher, A.M. (2011) Selective separation of U(VI) from its solutions using amine modified silica gel produced from leaches zircon, *Int J. Miner Process*, 101: 81-88.
- Eken, A. (2007) *İyonize Radyasyona Mesleki Olarak Maruz Kalmanın Toksikolojik Açısından Değerlendirilmesi*, Gülhane Askeri Tıp Akademisi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Bilimleri Merkezi Farmasötik Toksikoloji Anabilim Dalı Başkanlığı, Ankara, 147s
- El-Behery, M., El-Twigry, H., (2007), Synthesis, magnetic, spectral and antimicrobial studies of Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) and UO<sub>2</sub>(II) complexes of a new Schiff base hydrazone derived from 7-chloro-4-hydrazinoquinoline, *Spectrochim Acta A*, 66: 28-36.
- El-Shahat, M.F., Moawed, E.A., Farag, A.B. (2007) Chemical enrichment and separation of uranyl ions in aqueous media using novel polyurethane foam chemically grafted with different basic dyestuff sorbents, *Talanta*, 71 :236-241.
- Erdik, E. (1998) *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara
- Gladis, J.M., Rao, T. (2002) Quinoline -8-ol-immobilized Amberlite XAD-4: Synthesis, characterization, and uranyl ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal Bioanal Chem*, 373: 867-872.
- Gök, C. (2010) *Uranyum ve toryumun adsorpsiyonu için aljinat biyopolimerlerinin hazırlanması ve çeşitli uygulama alanlarının incelenmesi*, Doktora tezi, Ege Üniversitesi, 136s.
- Gübbük, H., I., Güp, R., Ersöz, M. (2008) Synthesis, characterization and sorption properties of silica gel-immobilized Schiff base derivative, *J Colloid Interf Sci*, 320: 376-382.
- Gübbük, İ., Hatay, İ., A. Çoşkun, M. Ersöz (2009) Immobilization of oxime derivative on silica gel for the preparation of new adsorbent, *J Hazard Mater*, 172: 1532-1537.
- Gülmez, Ş. (2010) *Altın-APDC birlikte çöktürme yöntemiyle bazı eser elementlerin deriştirilmesi ve AAS ile tayinleri*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, 79s.
- Güp, R., Usluer, Ö. (2007) Synthesis and Characterization of Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Isonitrosoacetophenone 4-Aminobenzoylhydrazone, *Pol ish J. Chem*, 81: 1257–1265.
- Gür, F. (2006) *Batı Anadolu Termik santralleri Çevresinde Radyoaktif ve Ağır Metal Kirliliğinin Biyomonitörlerle Saptanması*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 280s.
- Gübbük, İ.H., Güp, R., Kara H., Ersöz, M. (2009) Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized Schiff base derivative, *Desalination*, 249: 1243-1248.

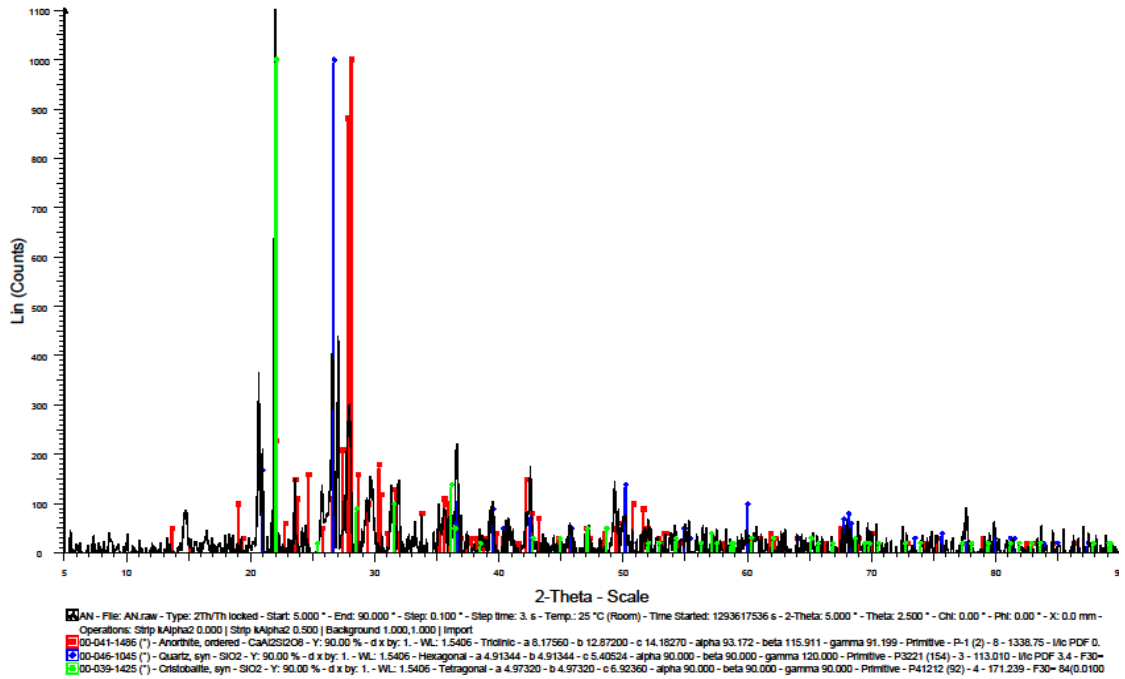
- Gür,F.,Yaprak, G. (2010) Natural radionuclide emission from coal-fired power plants in the southwestern of Turkey and population exposure to external radiation in their vicinity, *J Environ Sci Heal A*, 45: 1900-1908.
- Hatay,I.,Gup,R.,Ersöz,M (2008) Silica gel funtionalized with 4-phenylacetophynone 4-aminobenzoylhydrazone: Synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector, *J Hazard Mater*, 150: 546-553.
- Huang, X., Xua-Pin, L. (2010) Adsorptive recovery of  $UO_2^{2+}$  from aqueous solutions using collagen-tannin resin, Xia Sun, *J Hazard Mater*, 179: 295-302.
- Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K. (2004) Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups fot Extractive Concentration of Metal Ions, *Talanta*, 62: 1005-1028.
- Jain,V.K., Handa, A., Sait, S.S.( 2001) Pre-concentration, separation and trace determination oflanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone, *Anal Chim Acta*, 429: 237-246.
- Jamali, R., Assadi, M.Y., (2006) Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal Chim Acta*, 579: 68-73.
- Jerslev, B.(1957) Crystal Structureof Oximes, *Nature*, 180: 1420-1412.
- Kaçar, B. (2009) Toprak Analizleri, 2. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Ankara. 467s.
- Karayel, G.(2007) *Bis-Açilhidrazonmonooksim Ligandlarının Polinükleer Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Muğla, 85s.
- Kırkan, B. (2012) *Yatağan Termik Santrali Kül Dağındaki Toryumun Kül ve Topraktaki Davranışının ve Yeraltı Sularına Geçişinin İncelenmesi, Katı Faz Ekstraksiyonu ile Deriştirilmesi*, Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 187s
- Kilislioglu, A., Bilgin, B.(2003) Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin. *Appl Radiat Isotopes*, 58: 155-160
- Kirk- Othme, (1997) Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley- Interscience Publication, Fourth Edition, USA. 1039s.
- Kurşunlu,A.N., Guler, E., Dumrul, H., Koçyiğit, Ö. (2009) Chemical modification of silica gel with synthesized new Schiff base derivatives and sorption studies of cobalt (II) and nickel(II), *Appl Surf Sci*, 255: 8798-8803.
- Küçükönder,E.,(2009) *Kahramanmaraş Yöresinde Doğal Radyoaktivitenin Tayini*, Kahramanmaraş Sütçü Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş. 79s.
- Kütahyalı, C., Eral, M. (2004) Selective adsorpsiyon of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation, *Sep Purif Technol*, 40: 109-114.

- Lu, X., Zhaou, C., Chen, C.(2012) Radioactivity level of soil around Baqio coal-fired power plant in China, *Radiat Phys Chem*, 81:1827-1832
- Ma, X., Lee., N., Oh, H. (2010) Surface modification and characterizaton of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant, *Colloid Surface A*, 358:172-176.
- Mahur A.K., Kumar, R., Mishra, M. (2008) An investigation of radon exhalation rate and estimation of radiation doses in coal and fly ash samples, *Appl Radiat Isotopes*, 66: 401-406.
- Mellah,A., Chegrouche, S., Barkat, M.( 2006) The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations, *J Colloid Interf Sci*, 296: 434-441.
- Merdivan, M., Seyhan, S., Gök, C. (2006) Use of Benzoylthiourea Immobilized on Silica Gel for Separation and Preconcentration of Uranium (VI), *Microchim Acta*, 154: 109-114.
- Metilda, P., Sanghamitra, K., . Gladis, J.M. (2005)Amberlite XAD–4 functional with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium (VI), *Talanta*, 65: 192–200
- Migrdichian, V. (1957) Organic Synthesis open-Chain Saturated Compounds, Reinhold Pub. Corp. New York.
- Mohite, B., Jadhav, A. (2003)Column chromatographic separation of uranium(VI) and other elements using poly(dibenzo-18-crown-6) and ascorbic acid medium, *J Chromatogr A* , 983: 277-281.
- Öztürk, N., Özdoğan, S.(2000) Preliminary analyses of radionuclides in Afşin-Elbistan lignite samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 245: 653-657.
- Papastefanou, C. (2010) Escaping radioactivity from coal-fired power plants (CPPs) due to coal burning and the associated hazards: a review, *J. Environ. Radioactivity*, 101: 191–200.
- Sadeghi, S., Sheikhzadeh, E. (2009) Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples, *J.Hazard. Mater*, 163:861-868.
- Sadeghi, S., Sheikhzadeh, E. (2008) Solid phase extraction using silicaF gel functionalized with Sulfasalazine for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples, *Microchim Acta*, 163: 313–320.
- Schiff, H. (1869), Untersuchungen Über Salicinderivative, *Amalen Der Chemie*, 150: 193-200.
- Singh, B.N. , Maiti, B., (2006) Separation and preconcentration of U(VI) on XAD- 4 modified with 8-hydroxy quinoline, *Talanta*, 69: 393-396.
- Singh, K., Singh, M. (2006) Synthesis, Characterization and Biological Studied of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes with Bidentate Schiff bases Derived by Heterocyclic Ketone, *Eur J Med Chem*, 41: 147-153.
- Starvin, A.M., Rao, T.P. (2004) Solid phase extractive preconcentration of uranium (VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon, *Talanta*, 63:225-232

- Sutton, M., Stephen R. (2004) Uranium(VI) Solubility and Speciation in Simulated Elemental Human Biological Fluids, *Chem. Res. Toxicol*, 17: 1468-1480.
- T.C. Resmi Gazete, *İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik*, 25730,2005.
- Taghvaei-Ganjali,S.,Zadmard,R., Saber-Tehrani,M. (2012) Immobilization of Chlorosulfonyl-Calix[4] arene onto the surface of silica gel through the directly estrification, *Appl Surf Sci*, 258: 5925-5932.
- Timothy,E., Payne,P.,Airey,L.(2006) Radionuclide migration at the Koongarra uraniumdeposit, Northern Australia – Lessons from the Alligator Rivers analogue project, *Phys Chem Earth* , 31: 572–586
- Tunalı, N.K., Özkar, S. (2005), *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi., Ankara.
- Turhan, S., Parmaksız,A., Kose, A., Yuksel,A.,Arıkan, I.H.,Yucel, B. (2010) Radiological characteristics of pulverized fly ashes produced in Turkish coal-burning thermal power plants, *Fuel*, 89 :3892–3900.
- Uyar, T. (1988), *Organik Tepkimekler*, Okan Yayıncılık, Ankara
- Xinwei L., Caifeng Z., Cancan C., Wen L.(2012) Radioactivity level of soil around Baqiao coal-fired power plant in China, *Radiat Phys Chem*, 81 :1827-1832.
- Vdovenko, V.M.( 1960) Chemistry of Uranium and Transuranium Elements, The Academy of Sciences, USSR, United States Atomic Energy Commission, Moscow-Leningrad
- Yaprak, G,. (1998) Indoor <sup>222</sup>Rn concentrations in the Vicinity of a Turkish Coal-Fired Power Plant, *J. Environ. Radiact*, 46:131-135
- Yin, P., Tian, Y., Wang, Z., Qu, R., Liu, X. (2011) Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis (methylene phosphonic acid) and its adsorption properties of transition metal ions, *Mater Chem Phys*, 129:168-175.
- Yirikoğlu, H. (2006) *Melamin-Formaldehit-Tiyouire (MFT) Şelat Oluşturucu Reçinesi ile Çözeltilerden Ag(I) İyonunun Kazanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 64s.
- Yongsheng, Z., Chunxia, L., Miao, F., Zhen, C. (2010) Solid phase extraction of uranium U (VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon, *J. of Hazard. Mater*, 176:119-124.
- Yousefi,S.R., Ahmadi, S.J., Shemirani, F.(2009) Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination, *Talanta*, 80 : 212-217.
- Yüksek, E.,(2006) *Kömür Yakıtlı Termik Santral Küllerinde Radyoaktif Dengenin Araştırılması ve Radyolojik Açidan İncelenmesi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 57s.
- Zararsız, S., *TAEK Teknoloji Dairesi*, 2005, Ankara
- Zhiwei,N., Qiaohui, F. (2009) Effect of pH,ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgit, *Appl Radiat Isotopes*, 67: 1582-1590.

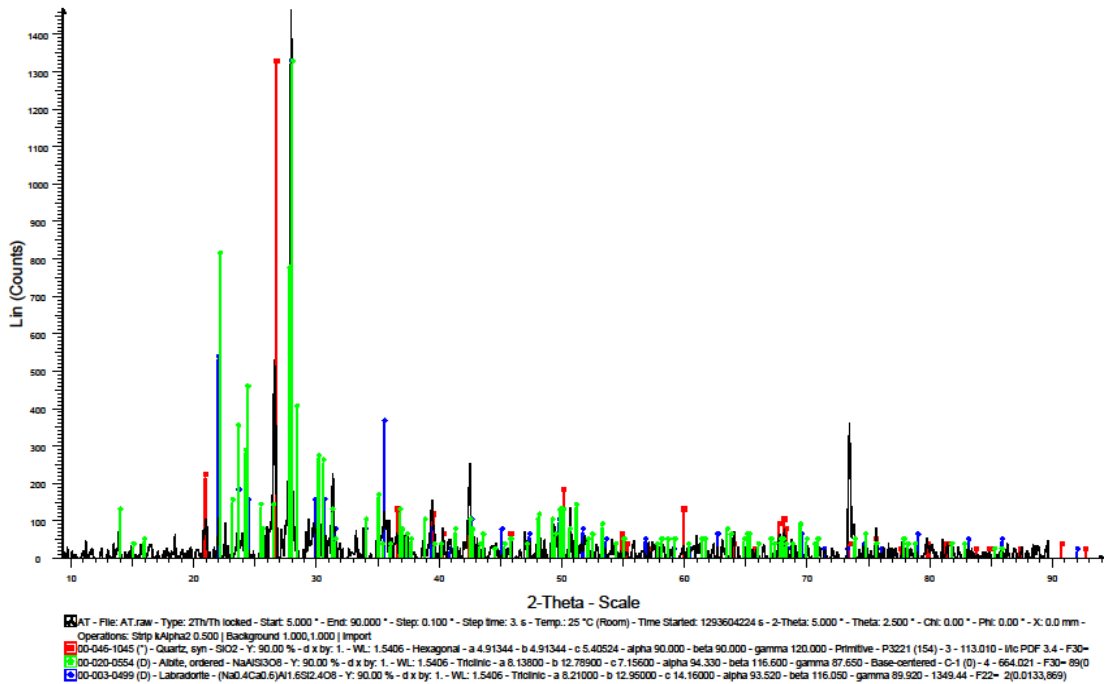
# EKLER

AN

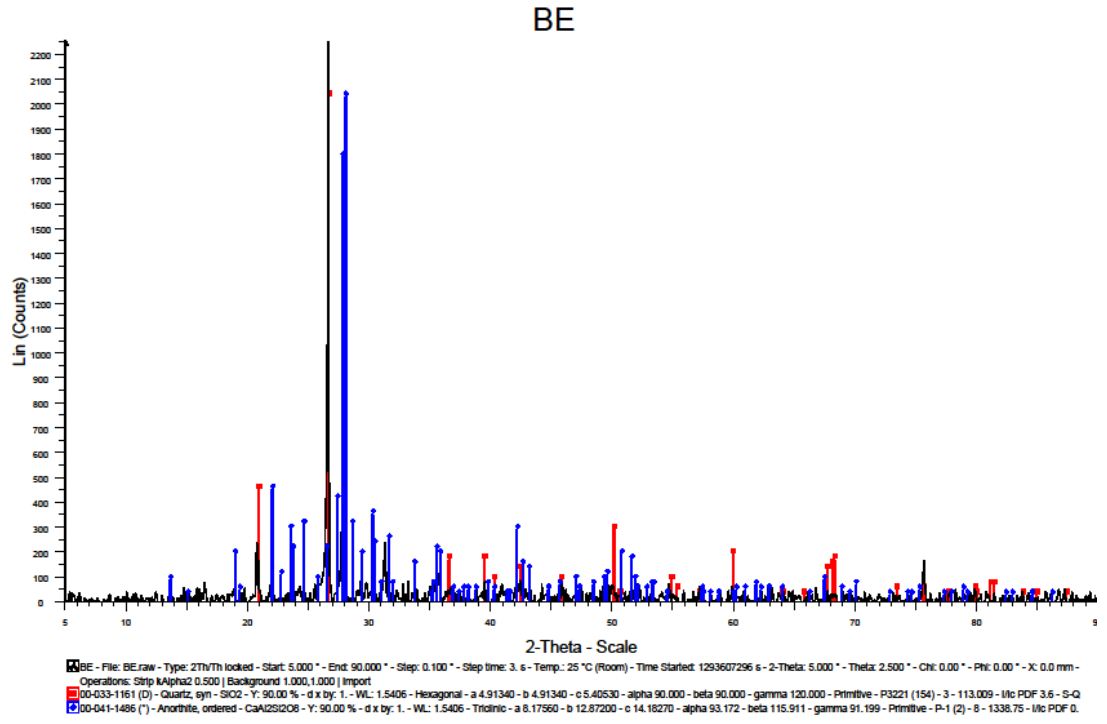


EK 1. AN Kül Örneği XRD Spektrumu

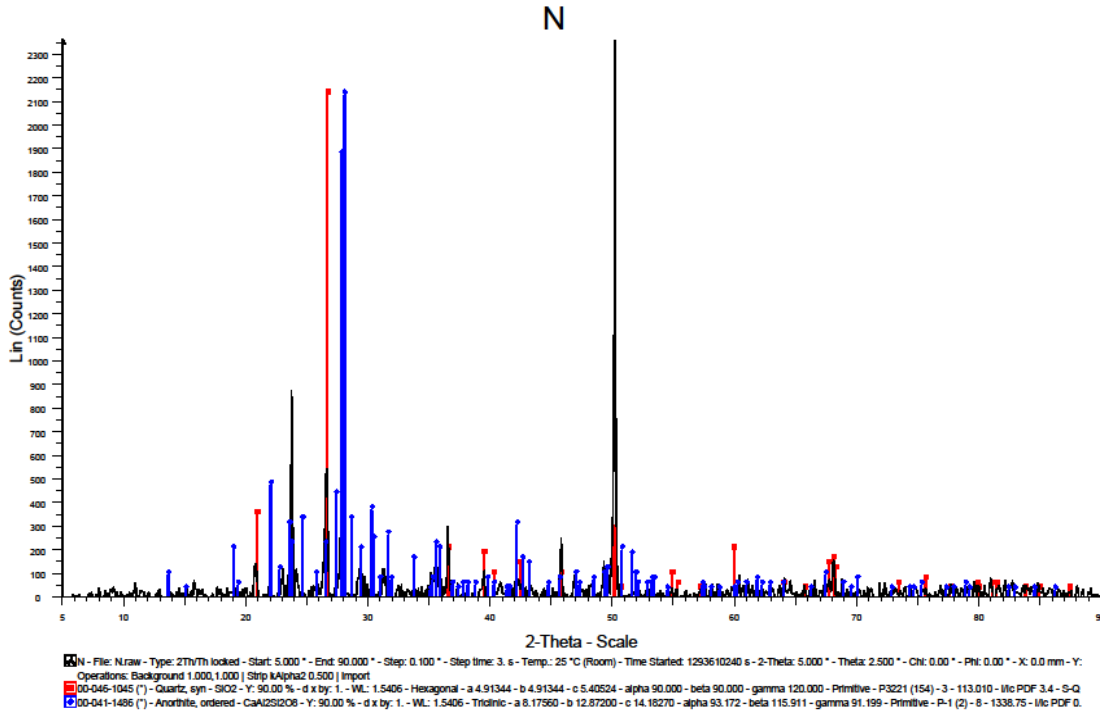
AT



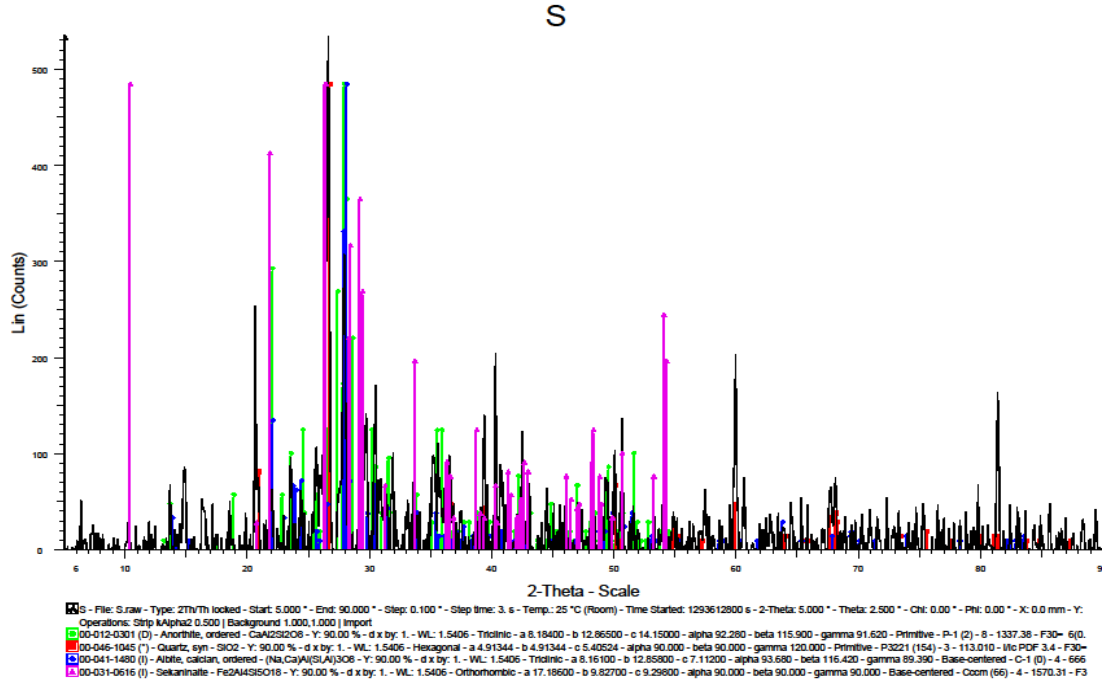
EK 2. AT Kül Örneği XRD Spektrumu



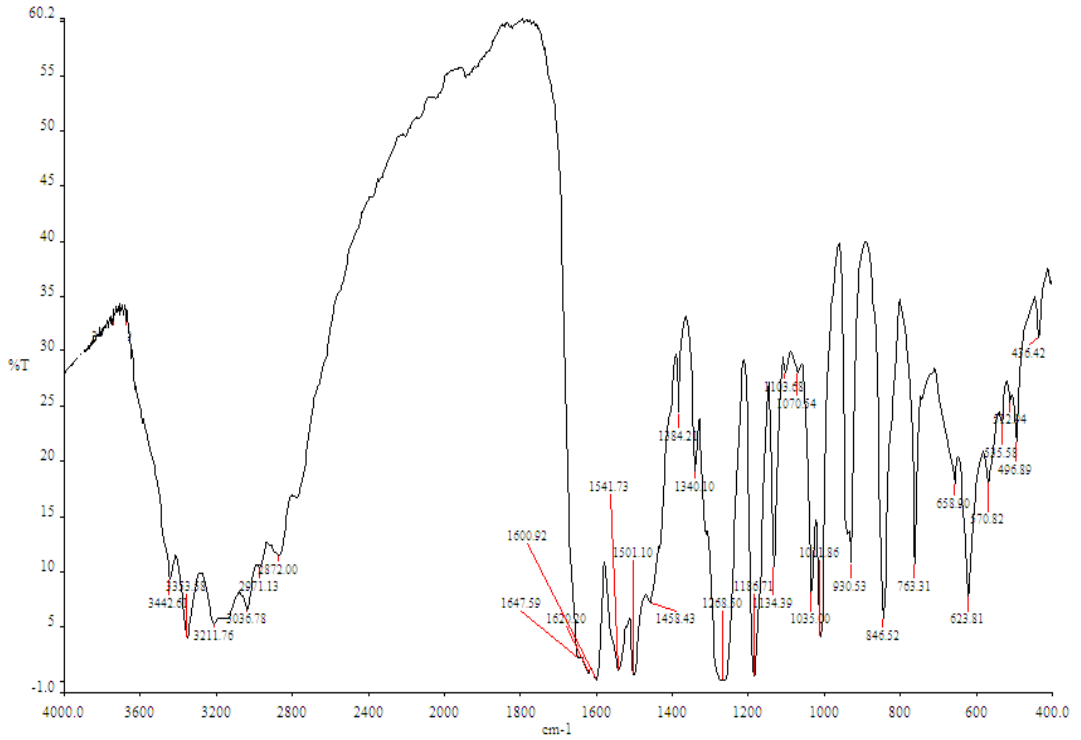
**EK 3. BE Kül Örneği XRD Spektrumu**



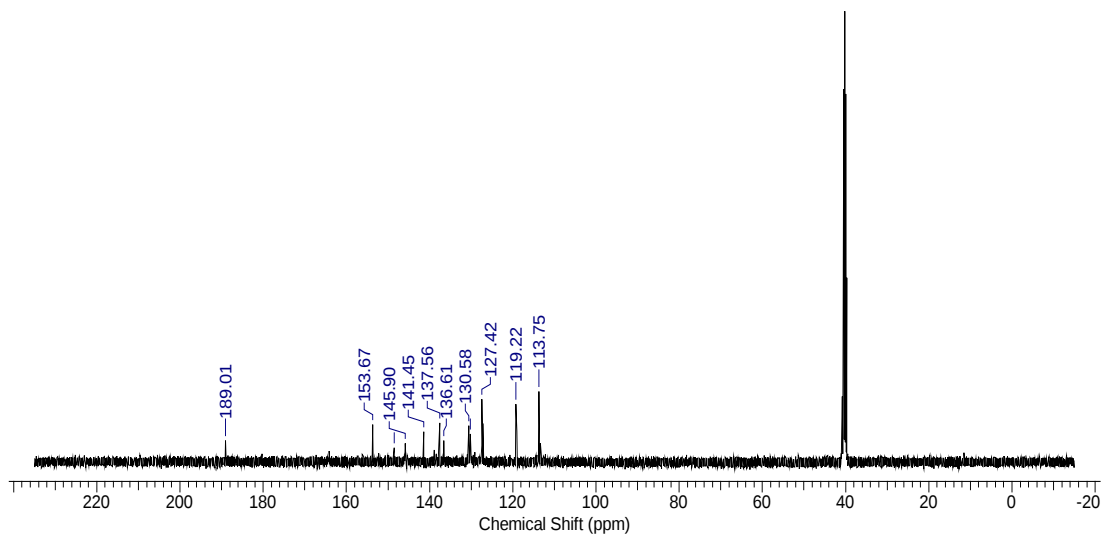
**EK 4. N Kül Örneği XRD Spektrumu**



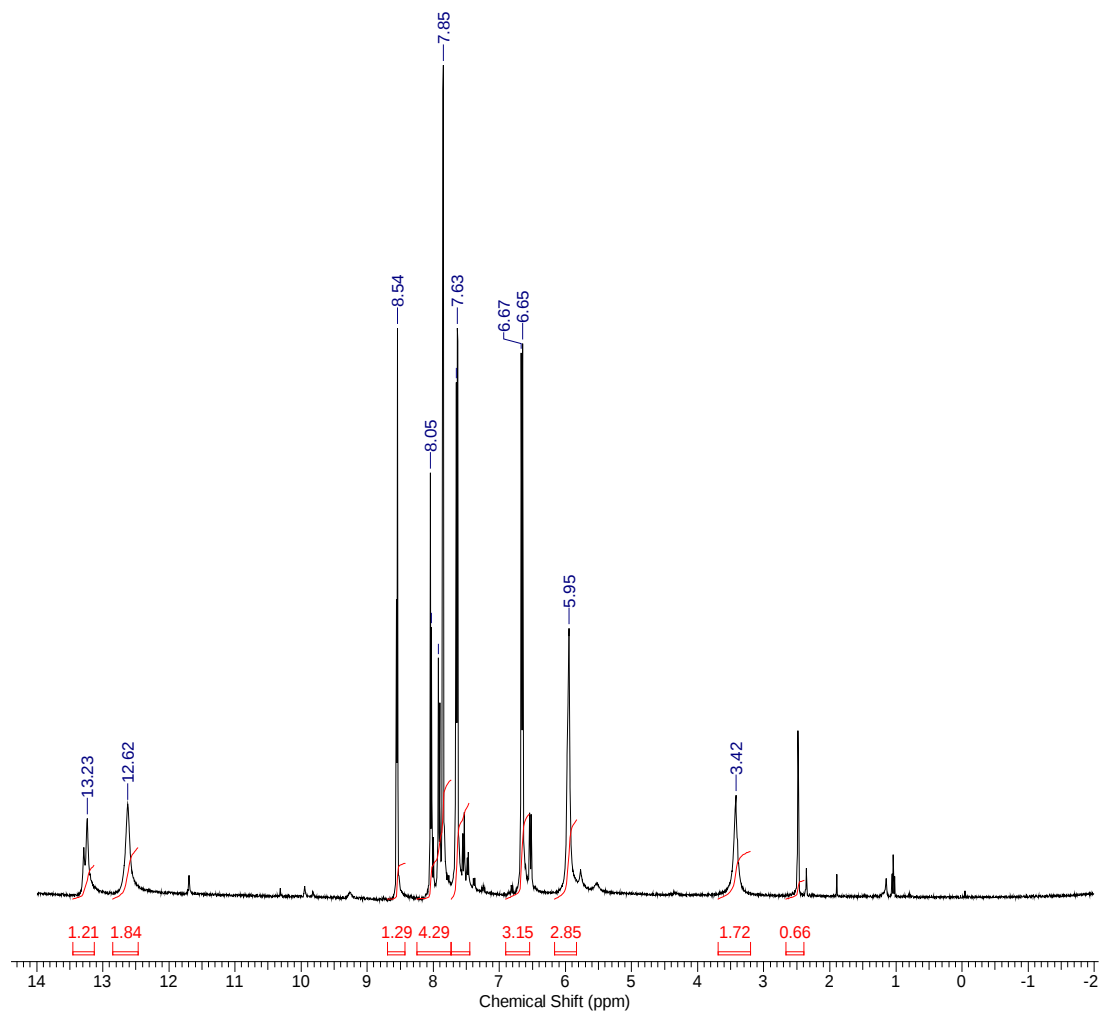
**EK 5. S Kül Örneği XRD Spektrumu**



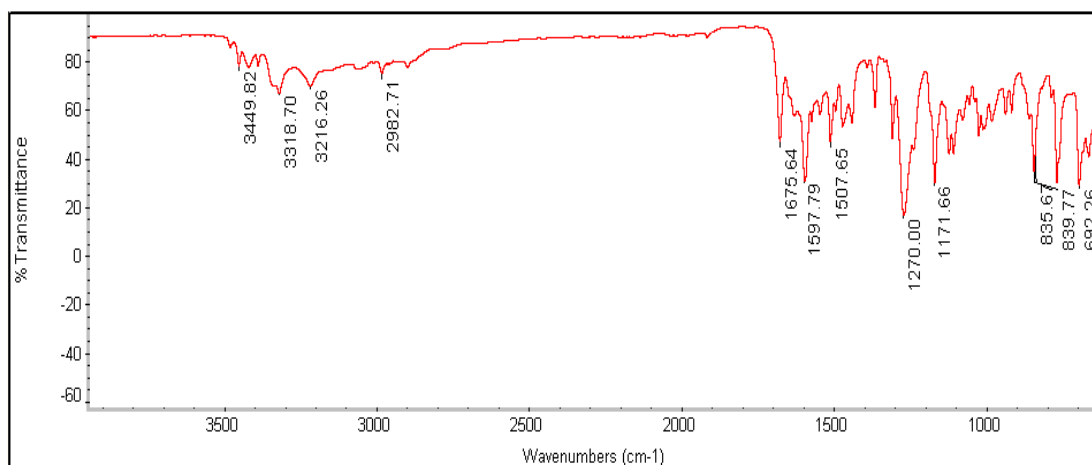
**EK 6. HL1 Ligandının FTIR Spektrumu**



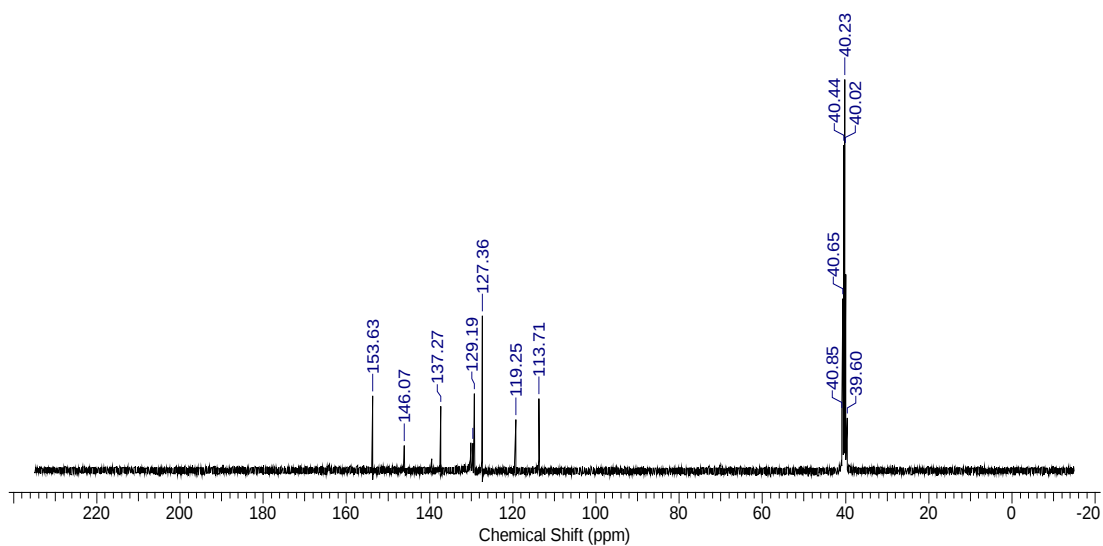
**EK 7. HL1 Ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu**



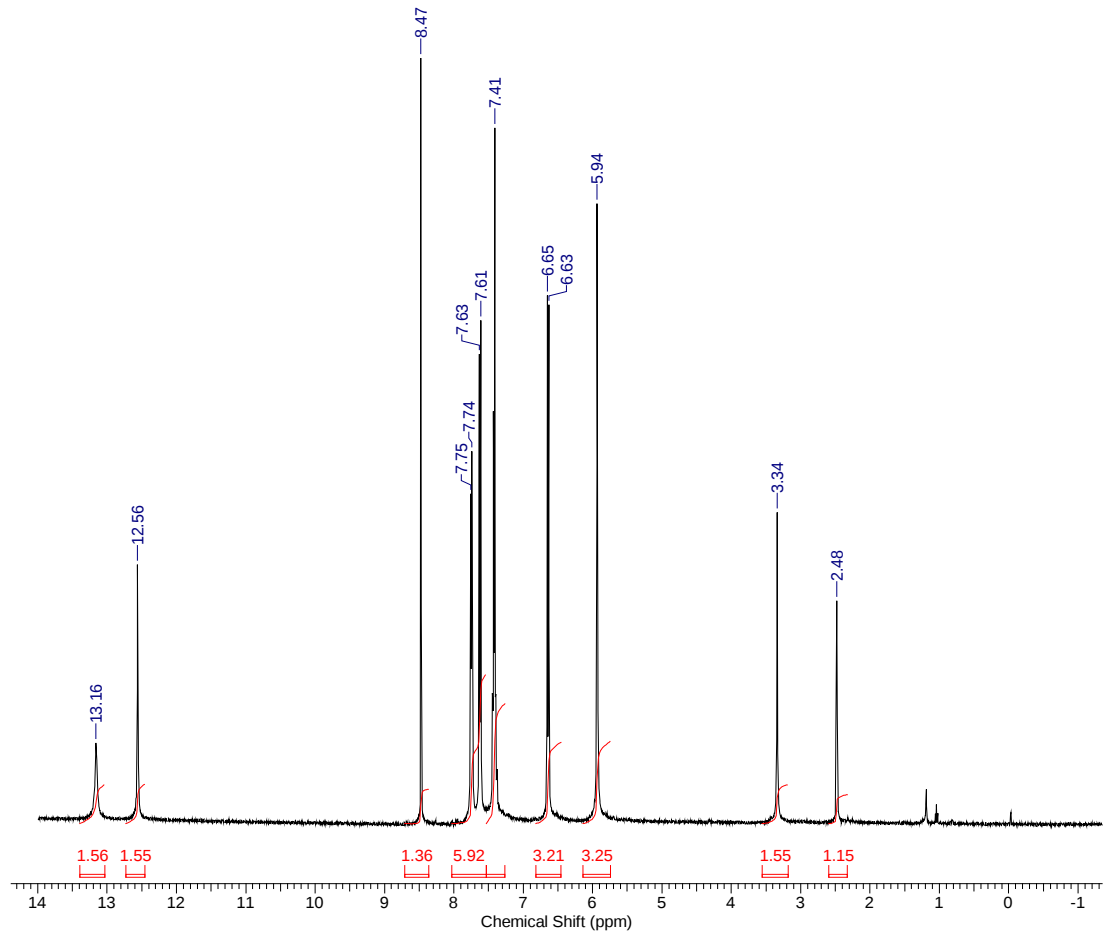
**EK 8. HL1 Ligandının  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu**



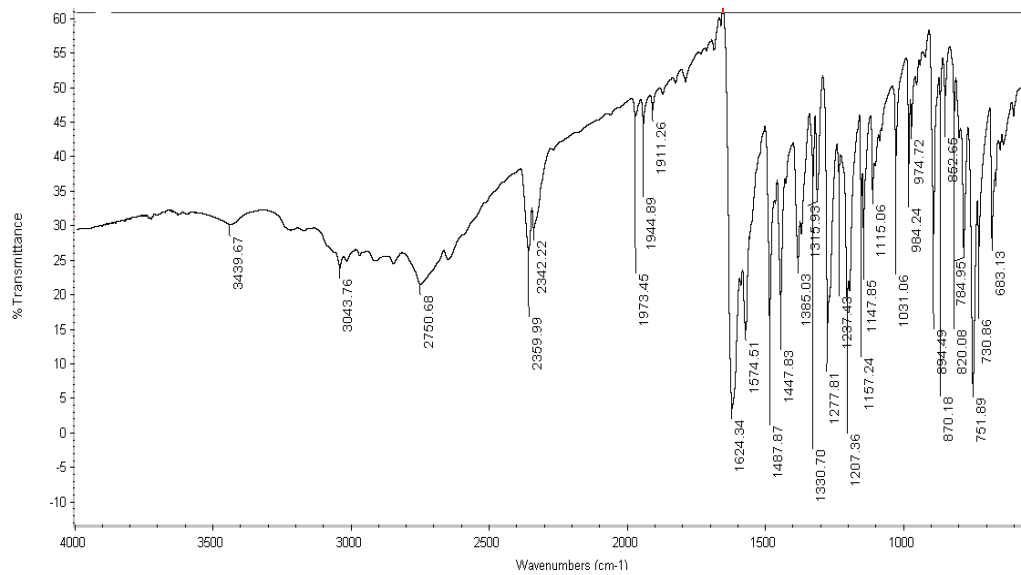
**EK 9.** HL2 Ligandının FTIR Spektrumu



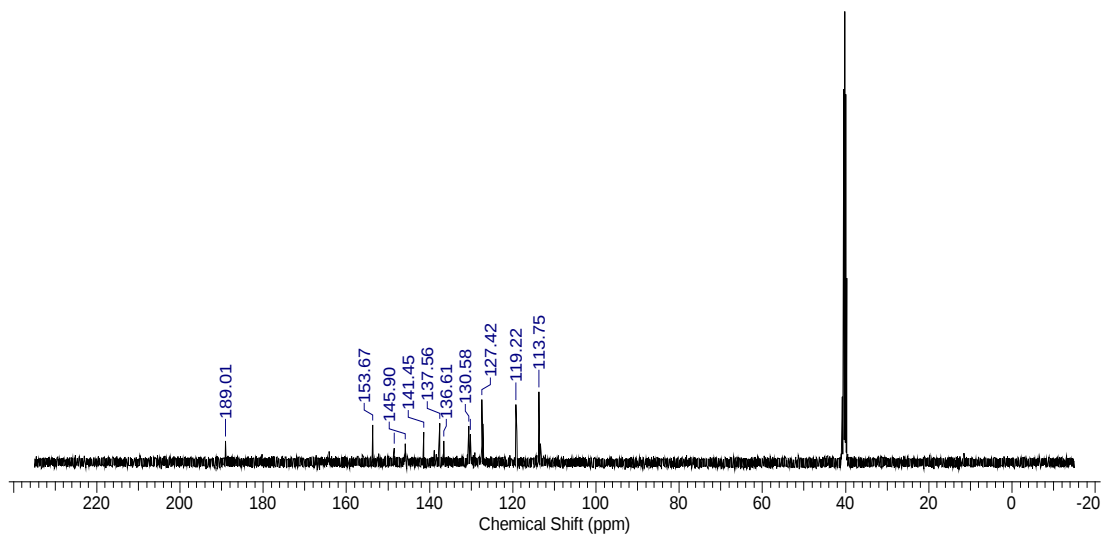
**EK 10.** HL2 Ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



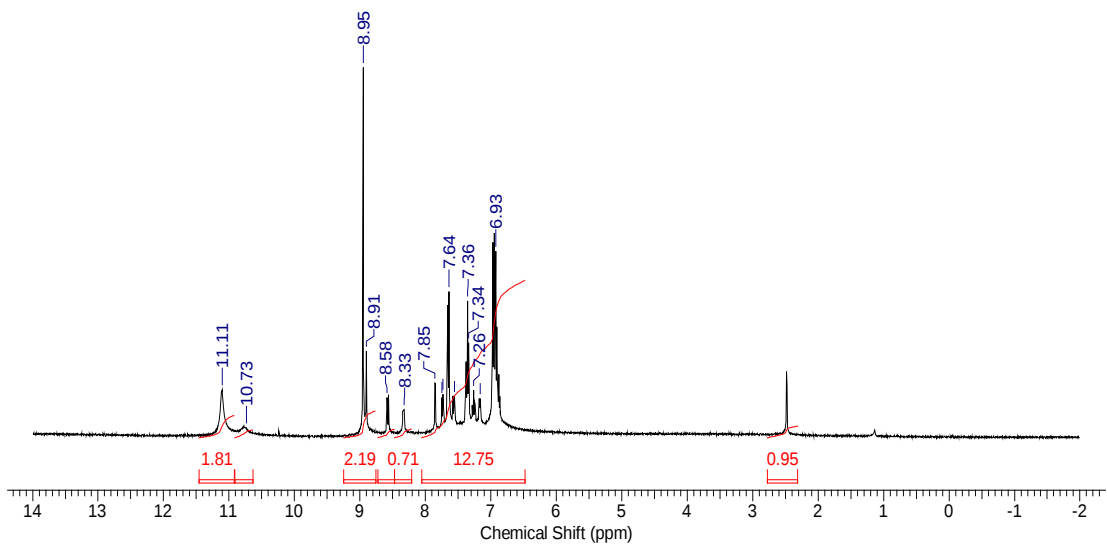
**EK 11. HL2 Ligandının 1H-NMR Spektrumu**



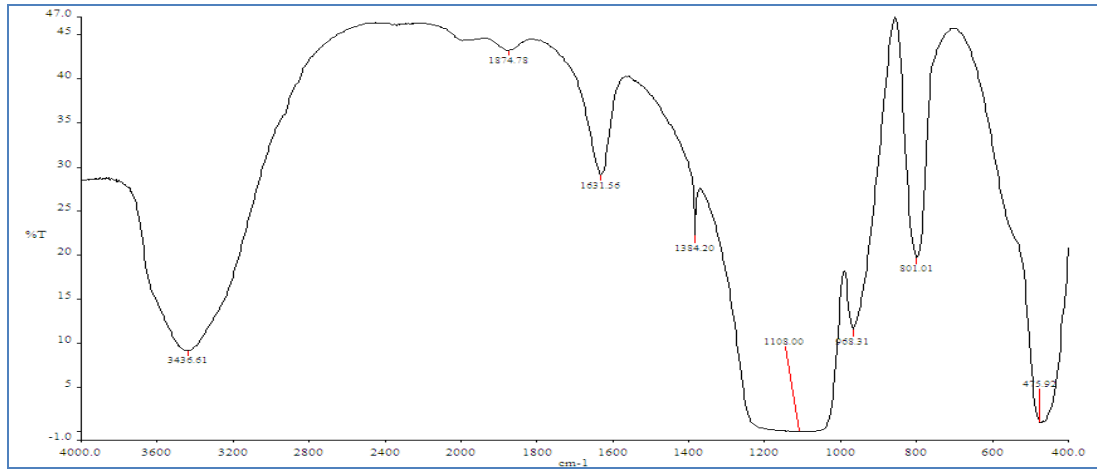
**EK 12. HL3 Ligandının FTIR Spektrumu**



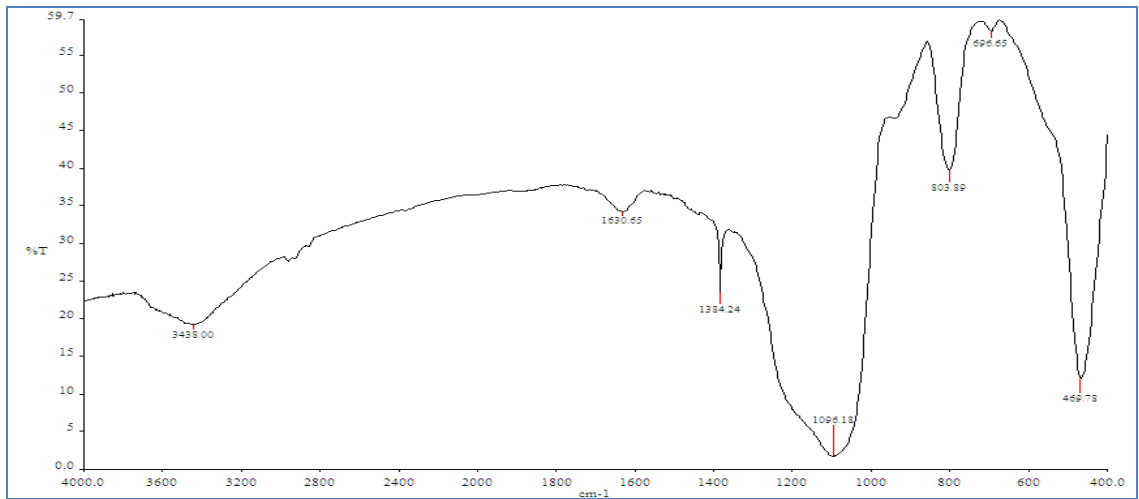
**EK 13.** HL3 Ligandının <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



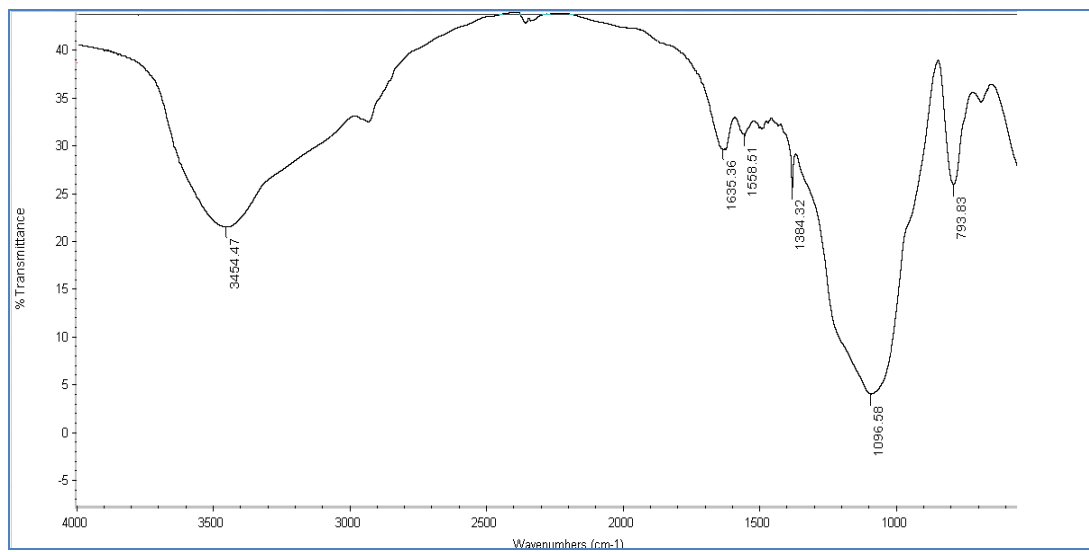
**EK 14.** HL3 Ligandının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



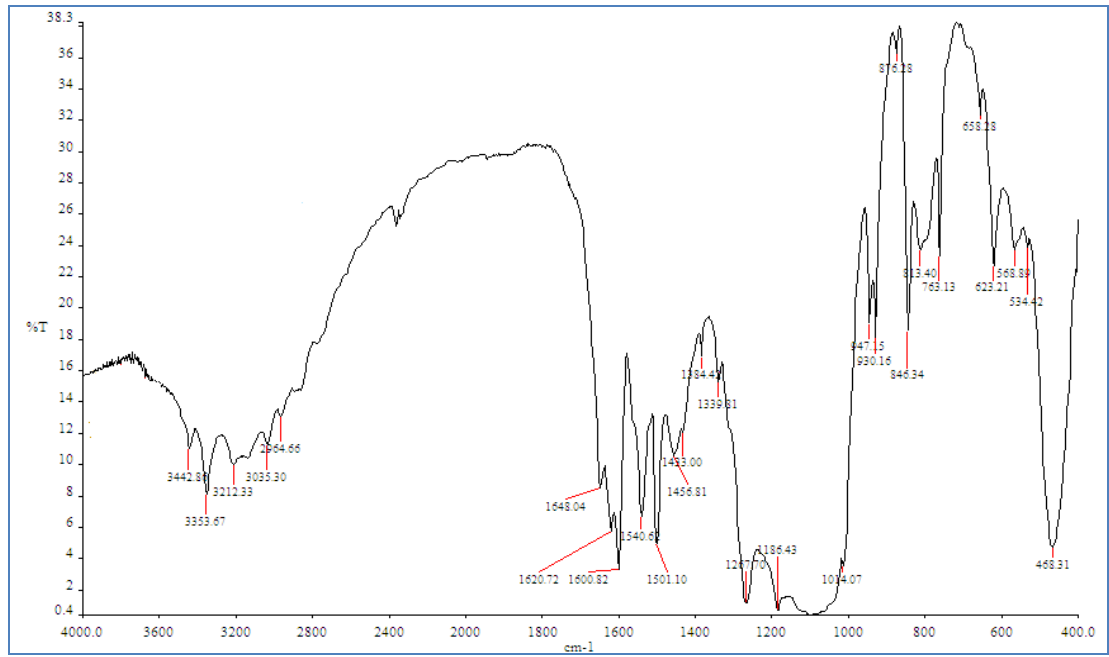
**EK 15. Ham Silikajelin FT-IR Spektrumu**



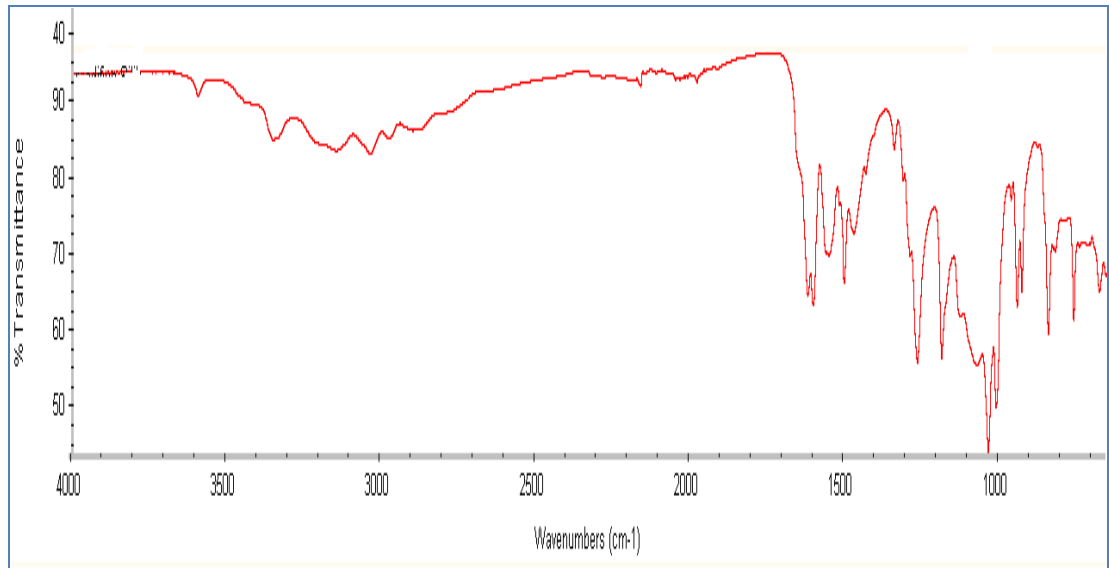
**EK 16. SİCPMS'in FT-IR Spektrumu**



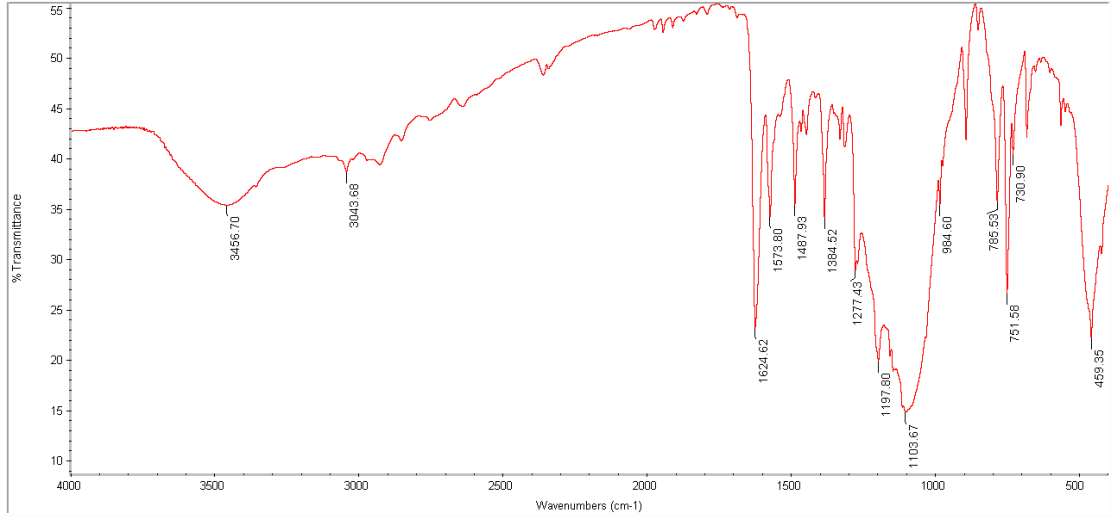
**EK 17. SİAPMS'in FT-IR Spektrumu**



**EK 18. SiCPMS-HL1 FT-IR Spektrumu**



**EK 19. SiCPMS-HL2 Katı Sorbentinin FT-IR Spektrumu**



**EK 20. SIAPMS-HL3 Katı Sorbentinin FT-IR Spektrumu**

## ÖZGEÇMİŞ

1. **Adı Soyadı:** Gamze KARAYEL İNCİLİ
2. **Doğum Tarihi:** 22 Ağustos 1981/İzmir
3. **Unvanı:** Araştırma Görevlisi
4. **Öğrenim Durumu:**

| Derece    | Alan  | Üniversite                      | Yıl  |
|-----------|-------|---------------------------------|------|
| Lisans    | Kimya | Muğla Üniversitesi              | 2004 |
| Y. Lisans | Kimya | Muğla Üniversitesi              | 2007 |
| Doktora   | Kimya | Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi | 2013 |

5. **Akademik Unvanlar:** Arş. Gör. 2005-

6. **Yabancı Dil:** İngilizce

ÜDS- 68.75

7. **Yönetilen Yüksek Lisans ve Doktora Tezleri**

7.1 **Yüksek Lisans Tezi**

Bis(açıl hidrazonmonooksim) ligandlarının Cu(II) polynükleer Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Muğla-2007

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜP

8. **Yayınlar**

8.1 **Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler**

**Gamze KARAYEL**, Ramazan GÜP ve Metisan SERİN

Homo and Heteronuclear Complexes of a New Vicinal Dioxime Ligand  
Chem.Pap.61(4)286-291 (2007)

## **8.2 .Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler**

Kırkan B., **Karayel G.**, Belgin, E., Ayçık G.A., Determination of Am-241 in Enriched Sea Sediments by Gamma Spectroscopy, The 5th Eurasian Conference on Nuclear Science and Its Application, Ankara Turkey 14-17 October 2008

**Karayel G.**, Kırkan, B., Belgin E., Ayçık G.A., Gul, M., Natural Radioactivity in Beach Sands from Muğla Coast: Gokova, Marmaris and Turgutreis Beaches, The 5th Eurasian Conference on Nuclear Science and Its Application, Ankara -Turkey 14-17 October 2008

## **8.3. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler**

**Gamze KARAYEL**, Ramazan GÜP ,

Üç dişli 1,4-bis(arilhidrazonoksim)lerin Bakır (II) komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, I.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi,20-23 Nisan 2007-Adana

**Gamze KARAYEL**, Sultan KULAKSIZ, Ramazan GÜP

4-Nitroasetofenon p-Aminobenzoilhidrazon ve Salisilaldehit içeren Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi, I.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 20–23 Nisan 2007-Adana.

**Gamze KARAYEL**, Ramazan GÜP, Bülent KIRKAN, Özlem USLUER

(p-Substitüe Fenilazo) Barbitürik Asit Türevlerinin Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi XX. Ulusal Kimya Kongresi, 4–8 Eylül 2006-Kayseri

**Gamze KARAYEL**, Ramazan GÜP, Bülent KIRKAN, Özlem USLUER

Dört Dişli N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Donör Bis-açilhidrazon ve 1,10-Fenonthrolin içeren Mixed-Ligand Bakır(II) ve Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, XX. Ulusal Kimya Kongresi, 4–8 Eylül 2006- Kayseri

**Gamze KARAYEL**, Bülent KIRKAN, Ezgi EREN BELGİN, Gül Asiye AYÇIK, Murat GÜL

Bodrum-Turgutreis Sahilinin Doğal Radyoaktivite Seviyesinin Belirlenmesi ve Bölgenin Jeolojik Yapısıya İlişkilendirilmesi, X.Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, 6-9 Ekim 2009-Muğla

Ezgi EREN BELGİN, Bülent KIRKAN, **Gamze KARAYEL**, Gül Asiye AYÇIK, Potasyum Bileşiklerinin Gama Spektrometresinde Verim Kalibratörü Olarak Kullanılabilirliği, X. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, Muğla, Cilt,II,syf 71-83, 2009

Bülent KIRKAN, **Gamze KARAYEL**, Ezgi EREN BELGİN, Gül Asiye AYÇIK, Birlikte Çöktürme Yöntemi Kullanılarak Amerisyum Bakımından Zenginleştirilen Deniz Sedimentlerinde Gama Spektroskopisi ile Am-241 Belirlenmesi, X. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, Muğla, Cilt II, 320-326, 2009.

**Gamze KARAYEL İNCİLİ**, Bülent KIRKAN, Ezgi EREN BELGİN, Gül Asiye AYÇIK, Yatağan Termik Santrali Kül Dağı ve Toprak Örneklerindeki Uranyumun Aktivite Derişimi ve Topraktaki Hareketliliğinin İncelenmesi, Yer altı sularına Geçiş ve Aktivite Değerinin Belirlenmesi, XXV. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, 2011, syf 69.

Ezgi EREN BELGİN, Bülent KIRKAN, **Gamze KARAYEL İNCİLİ**, Gül Asiye AYÇIK, Monte Carlo Simülasyonu ve Matematiksel Modelleme Yöntemleri Kullanılarak Kuyu Tipi HPGe Dedektörün Verim Kalibrasyonu, 25. Ulusal Kimya Kongresi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2011, syf 62.

Bülent KIRKAN, **Gamze KARAYEL İNCİLİ**, Ezgi EREN BELGİN, Gül Asiye AYÇIK, Yatağan Termik Santrali Kül Dağındaki Toryumun Kül ve Topraktaki Davranışının ve Yeraltı Sularına Geçişinin İncelenmesi, 25. Ulusal Kimya Kongresi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2011.

**Gamze KARAYEL İNCİLİ**, Gül Asiye AYÇIK, Aktive Edilmiş Çam Kozalağının Sulu Ortamlardan Uranyum (VI) İyonunun Uzaklaştırılmasında Biosorbent Olarak Kullanılması, 26. Uluslararası katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, Fethiye-Ölüdeniz, 2012.

**Gamze KARAYEL İNCİLİ**, Gül Asiye AYÇIK, Silikajelin Diizonitrosoasetil -1-4 benzen bis(4-aminobenzoilhidrazon) ile Modifiye Edilerek U (VI) iyonunun Sulu Ortamlardan Adsorpsiyonunda Kullanılması: Kinetik ve Termodinamik çalışmalar, 26. Uluslararası katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, Fethiye-Ölüdeniz, 2012

Zeynep TAŞCI, **Gamze (KARAYEL) İNCİLİ**, Bekir ÇETİNKAYA, Heterojen Katalizör Varlığında Karbon Dioksitin Organik Ürünler Dönüşümü, 26. Uluslararası katılımlı, Ulusal Kimya Kongresi, Fethiye-Ölüdeniz, 2012.

## **8.6 Yazılan uluslararası kitaplar veya kitaplarda bölümler**

## **9. Projeler**

Yatağan Termik Santrali Uçucu Kül Dağındaki Uranyumun Kül ve Topraktaki Davranışının ve Yer altı Sularına Geçişinin Deriştirilerek İncelenmesi, **BAP**, Muğla Üniversitesi, 2010 Mart-devam ediyor.

Katı Desteğe Tutturulmuş Schiff Bazı Bileşiklerinin Uranyum ve Toryum Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, **BAP**, Muğla Üniversitesi, 2011Eylül-devam ediyor.

Monte Carlo Similasyonu Kullanarak Kuyu Tipi HpGe Dedektörde Yarı Ampirik Verim Kalibrasyonu Eşitliğinin Elde Edilmesi, **BAP**, Muğla Üniversitesi, 2010, Tamamlandı.



MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Başkanlığına

Tarih:

Kimya Anabilim Dalı Kimya Programı Doktora öğrencisi Gamze KARAYEL İNCİLİ'nin hazırladığı "YATAĞAN TERMİK SANTRALİ KÜL DAĞINDAKİ URANYUMUN KÜL VE TOPRAKTAKİ DAVRANIŞININ VE YERALTI SULARINA GEÇİŞİNİN DERİŞTİRİLEREK İNCELENMESİ" adlı tez tarafımdan incelenmiştir. Tezin lisansüstü yönetmeliği ile Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri lisansüstü tezleri için belirlenen yazım kurallarına uygun olduğunu onaylarım.

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK



## MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Başkanlığına

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kimya Programında hazırlamış olduğum "YATAĞAN TERMİK SANTRALİ KÜL DAĞINDAKİ URANYUMUN KÜL VE TOPRAKTAKİ DAVRANIŞININ VE YERALTI SULARINA GEÇİŞİNİN DERİŞTİRİLEREK İNCELENMESİ" isimli Doktora tezim hakkında Enstitü Yönetim kurulunda görüşölüp, uygun kararı verilerek, jürü davetiyeleri Enstitü tarafından hazırlandıktan sonra, en geç üç iş günü içerisinde jüri üyelerine tezlerimi ve yazıları ulaştıracığıma taahhüt ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Gamze KARAYEL İNCİLİ

Numarası: 0742280001

Adresi: Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü