



**RADYOKARBONLA (C-14) BENZİNDE FOSİL OLMAYAN KATKI
KONTROLÜ**

Gençay GÜNDOĞDU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

Gençay GÜNDOĞDU tarafından hazırlanan “RADYOKARBONLA (C-14) BENZİNDE FOSİL OLMAYAN KATKI KONTROLÜ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 26/07/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gençay GÜNDOĞDU

26/07/2019

RADYOKARBONLA (C-14) BENZİNDE FOSİL OLMAYAN KATKI KONTROLÜ
(Yüksek Lisans Tezi)

Gençay GÜNDOĞDU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2019

ÖZET

Günümüz ekonomisi fosil yakıt fiyatlarındaki değişikliklerden oldukça fazla etkilenmekte, bunun yanında fosil yakıtların yaygın kullanımı neticesinde atmosfere yüksek miktarda CO₂ salınmaktadır. Bu olumsuz etkileri azaltmak adına, biyoyakıtların kullanımı teşvik edilmekte, dünya, Avrupa ve ülkemizde benzine biyoetanol, dizel yakıtlara biyodizel harmanlanması vergi indirimleriyle desteklenmekte veya yasalarla zorunlu kılınmaktadır. Benzin-biyoetanol karışım oranının deneysel olarak tespit edilmesinde “Sıvı Sintilasyon Sayım Tekniği” (LSC) yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekniğin ana prensibi atmosferde doğal yollarla oluşan ve zamanla bütün canlıların vücudunda bir dengeye gelen ve yarı ömrü 5730 yıl olan karbon-14 (C-14) izotopunun radyoaktivite seviyesinin ölçülmesidir. Benzin, milyonlarca yıl önce ölüp toprak altında kalmış olan canlıların ısı ve basınç etkisiyle dönüşmüş olduğu petrolden üretilmektedir. Biyoetanol ise şeker pancarı, şeker kamışı, mısır, tatlı sorgum gibi bitkilerin fermente edilmesi ile üretilen bir çeşit biyoyakıttır. Benzinde bulunan C-14 radyoaktivite seviyesinin milyonlarca yıl içerisinde yarılanarak ölçülemeyecek seviyelere gerilemesi, biyoetanolün ise atmosferle denge halinde C-14 seviyesine sahip olması benzin-biyoetanol karışım oranlarının belirlenmesine olanak sağlamaktadır.

Bilim Kodu : 90305
Anahtar Kelimeler : C-14, radyokarbon, benzin, biyoetanol, sıvı sintilasyon sayım tekniği, LSC
Sayfa Adedi : 39
Danışman : Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ

INSPECTION OF NON-FOSSIL BLENDEINGS IN GASOLINE BY USE OF
RADIOCARBON (C-14)

(M. Sc. Thesis)

Gençay GÜNDOĞDU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

The world economy is strongly dependent on the price variations of fossil fuels, besides, widespread use of fossil fuels give rise to emission of very high amount of CO₂ to the atmosphere. In order to decrease these negative effects, the use of biofuels is encouraged, blending biodiesel to diesel fuel and bioethanol to gasoline are supported by tax reductions or specified by laws. "Liquid Scintillation Counting" technique is commonly applied in determining the fraction of bioethanol-gasoline blending. The basic principle of the technique is to measure the radioactivity level of Carbon-14 (C-14) isotope with the half-life of 5730 years, which is formed naturally and reaches to equilibrium in the bodies of all the living organisms. Gasoline is produced from petroleum, which is formed by the organisms that had died millions years ago and exposed to pressure and heat under the ground. Adding to that, bioethanol is a type of biofuel, obtained from fermentation of such crops like sugar beet, sugar cane, corn and sweet sorghum. Owing to the fact that the C-14 radioactivity level in gasoline becomes to the unmeasurable levels within millions years and the bioethanol has C-14 level in equilibrium with the atmosphere, it is possible to determine the blending ratios of gasoline and bioethanol.

Science Code : 90305

Key Words : C-14, radiocarbon gasoline, bioethanol, liquid scintillation counting,
LSC

Page Number : 39

Supervisor : Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın gerekleőtirilmesinde, değerli bilgilerini bizlerle paylaőan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ'e, çalıőmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaőım Doç. Dr. Aydın PARMAKSIZ ve çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan eőim Sena Özlem GÜNDOğDU'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOYAKITLAR.....	5
3. GENEL BİLGİLER	9
3.1. C-14 Yönteminin Temelleri	9
3.2. Radyokarbon Tarihleme Yönteminin Dayandığı Mekanizma ve Kinetik	10
3.3. Radyokarbon Tekniğinde Varsayımlar	11
3.4. Sıvı Sintilasyon Sayım Prensipleri	13
3.5. Sıvı Sintilasyon Sayacı.....	14
3.6. Sıvı Sintilasyon Sisteminde Enerji Transferi	15
3.7. Radyokarbon Tekniği ile Biyofraksiyon Belirlemede Uygulanan Yöntemler....	18
3.7.1 Benzen sentezleme yöntemi.....	18
3.7.2. Karbon absorplama tekniği	19
3.7.3. Hızlandırılmış kütle spektrometresi (AMS).....	20
3.7.4. Direkt ekleme yöntemi.....	21
4. DENEY METODU	23
5. TARTIŞMA	31

	Sayfa
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	35
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	39



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Biyofraksiyon belirleme yöntemlerinin karşılaştırılması	22
Çizelge 4.1. Kalibrasyon eğrisi bileşenlerinin hesaplanması.....	25
Çizelge 4.2. %5 fraksiyon ve altı için lineerite testi bileşenlerinin hesaplanması.....	27
Çizelge 4.3. Gerçek numunelerle yapılan deney sonuçları.....	28
Çizelge 5.1. Benzin ve Biyoetanolün ortalama yoğunluk seviyelerinin belirlenmesi	32
Çizelge 5.2. Hesaplanan kütleli orandan hacimsel oranın hesaplanması	33

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Küresel biyoyakıt üretimi, tahminler ve hedefler	3
Şekil 3.1. C-14 yüzdesinin zamana bağlı değişimi	11
Şekil 3.2. Kuzey ve yarım kürede C-14 yoğunluğunun yıllara göre değişimi	12
Şekil 3.3. Sıvı sintilasyon sayacının iç görünümü	15
Şekil 3.4. Vial içerisindeki çözeltilerde gerçekleşen enerji transferi	16
Şekil 3.5. Viallerden sinyal alımı.....	17
Şekil 4.1. Saf benzinden elde edilen enerji spektrumu	24
Şekil 4.2. Saf biyoetanolden elde edilen enerji spektrumu	24
Şekil 4.3. %10 oranında biyoetanol karıştırılmış benzinden elde edilen enerji spektrumu	25
Şekil 4.4. LSC’de 100 – 480 kanal numaraları arası okunan CPM/g - % Fraksiyon değerleri	26
Şekil 4.5. LSC’de 1 – 1024 kanal numaraları arası okunan CPM/g - % Fraksiyon değerleri	26

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Benzen sentezleme sistemi	19
Resim 3.2. Numune yakma ünitesi	20
Resim 3.3. AMS tesisinin şematik olarak görünümü	21
Resim 4.1. Sıvı sintilasyon sayım cihazı	23
Resim 4.2. Gerçek benzin numunelerinin ölçüme hazırlanması.....	28



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

Bq

Becquerel

Ci

Curie

CPM

Radyoaktif bozunma sayısı / dakika

m²

Metrekare

Kısaltmalar

Açıklamalar

C-14

Karbon atomunun 14 kütle numaralı radyoizotopu

CH₄

Metan gazı

CO₂

Karbondioksit

FTIR

Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre

GC

Gaz kromatografi

H

Hidrojen

He

Helyum

HPLC

Yüksek performans sıvı kromatografisi

LSC

Sıvı Sintilasyon Sayım

N₂O

Nitrozoksit

Radyokarbon

Radyoaktif karbon, Karbon-14

1. GİRİŞ

Dünyada enerji gereksiniminin %80'i kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil kaynaklı yakıtlarla karşılanmaktadır [1]. Yürütülen bazı çalışmalar petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil kökenli yakıtların yakın bir zamanda dünya nüfusu için yetersiz kalacağını göstermektedir. Ayrıca ham petrol fiyatlarındaki düzensiz artış, petrol rezervlerinde görülen azalış ve fosil yakıtların kullanımı dolayısıyla ortaya çıkan hava kirliliğinin tetiklediği iklim değişikliği konusunda duyulan endişeler alternatif yakıtlara duyulan ilgiyi arttırmıştır. Bu nedenle biyoyakıtların kullanımı dünya çapında artış göstermiştir. Özellikle Avrupa Birliği ülkeleri, biyoyakıt üretim maliyetinin fosil yakıt fiyatlarından yüksek olması nedeniyle yapılan yasal düzenlemeler ile biyoyakıt kullanımının desteklenmesine veya zorunlu kılınmasına zemin hazırlamışlardır. Ülkelerin biyoyakıt politikalarını belirlerken hedefleri yalnızca petrole olan bağımlılığı azaltmak değil aynı zamanda karbondioksit emisyonunu azaltmak ve tarımsal istihdamı arttırmaktır.

Canlı organizmalar radyokarbonu, fotosentez yoluyla atmosferden veya besin zinciri vasıtasıyla bünyelerine geçirmektedir. Bu canlı organizmanın hayatsal fonksiyonları durduktan sonra canlının vücudunda bulunan C-14 izotopu her 5730 yılda (Radyokarbon yarı ömrü) bir yarı seviyeye iner. Bu nedenle C-14 izotopu fosil numunelerde ölçülebilir seviyede bulunmazken genç organik maddelerde atmosfer C-14 seviyesiyle denge halinde bulunmaktadır. Sıvı biyoyakıtların radyokarbon miktarı ölçülerek, numunedeki biyolojik karbon fraksiyonunun hesaplanması ve sonuç olarak biyoyakıt – fosil yakıt karışım oranının belirlenmesi mümkündür. Tezin amacı, benzinde biyolojik fosil kökenli olmayan katkı kontrolünün sağlanmasına yönelik, şartlar dahilinde kullanılabilir metotların değerlendirilmesidir.

Bu metotların uygulanmasında anahtar rolü karbon elementinin radyoaktif bir izotopu olan C-14 üstlenmektedir. Günümüzde, kullanmakta olduğumuz yakıtlarda, biyolojik ve fosil kaynaklı katkıların ayırt edilmesine yönelik ilgi, CO₂ salınımının azaltılması ve fosil kaynaklı yakıtlara olan bağımlılığın azaltılmasına yönelik yapılan düzenlemeler nedeniyle daha da artmıştır. Örneğin, Avrupa Birliği'nin (AB) 2009/28/EC kodlu direktifi, yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla yararlanmasına yöneliktir. Fosil kaynaklı yakıtlara alternatif diğer yakıtların kullanımı veya bu yakıtların fosil yakıtlarla karıştırılarak tüketimi teşvik edilmekte ve finansal olarak da desteklenmektedir. Diğer bir açıdan da

bakılacak olursa, biyolojik kökenli ürünler, yeşil ürünler olarak sunulmakta ve bu ürünlerin çevrenin korunmasında faydalı oldukları vurgulanmaktadır. Hatta bazı tüketiciler ceplerinden daha fazla paralar çıktığı halde yeşil etiketli ürünleri tercih etmektedirler. Bu durum girişimciler için ayrı bir sektör olarak gündeme gelmektedir [2].

Uluslararası politikalar çerçevesinde fosil yakıt kaynaklı CO₂ salınımını düşürme isteği, geçtiğimiz yüzyılda atmosferdeki ortalama CO₂ seviyesindeki belirgin artıştan kaynaklanmaktadır. “Sera gazı” olarak da adlandırılmakta olan CO₂, dünya yüzeyinden yansıyan kızılötesi termal ışınların büyük bir bölümünün absorplanmasına yol açmaktadır. Sera gazı seviyesi arttıkça absorplanan ışın miktarı da artmaktadır. Bu durum, ışın aracılığı ile dünyaya ulaşan ve verilen enerji arasındaki dengeyi bozmakta, atmosferin en alt tabakasında ısı artışına neden olmaktadır. Sıklıkla gündeme getirilen “Küresel Isınma” bundan ibarettir. Özellikle geçtiğimiz yüzyılda başta CO₂, CH₄ ne N₂O olmak üzere sera gazı seviyesinde belirgin artışlar olmuş, uzun vade sıcaklık kayıtlarında yükselen bir eğilim gözlemlenmiştir. Yaşanan bu yükseliş ve iklim değişikliklerinin önümüzdeki yıllarda insan hayatı üzerinde olumsuz etkiler göstermesi beklenmektedir [3].

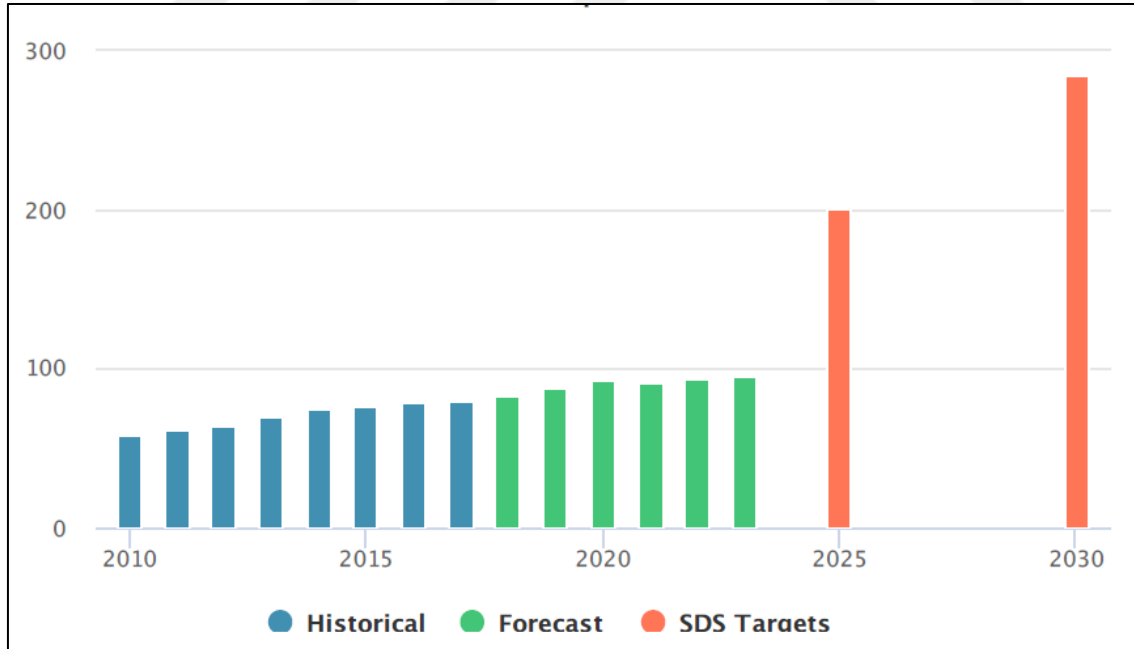
Fosil karbon içeren maddeler, yerkürenin oldukça derin kısımlarında yer almakta ve atmosfer, okyanuslar ve biyosfer gibi canlı ve cansız organizmalar arasında karbon alışverişini sağlayan ortamlarla etkileşim olmadan depolanmaktadırlar. Bu ortamlarda CO₂ molekülü çeşitli yollarla üretilip tekrar soğurulmak suretiyle bir denge oluşmuştur ve bu karbon döngüsüne yeraltında depolanmış halde bulunan karbon içerikli fosiller dahil değildir. Kömür ve petrol gibi fosil yakıtların yakılması atmosfere fazladan CO₂ salınmasına ve dolayısıyla karbon döngüsünün dengesinin bozulmasına yol açmaktadır. Son zamanlardaki araştırmalara göre ağırlıklı olarak fosil kaynaklı yakıtlardan olmak üzere atmosfere salınan CO₂, okyanuslar, ve biyosfer tarafından soğurulmaktadır. Sonuç olarak zamanla salınan toplam CO₂, döngüye dahil olmaktadır [4].

Biyolojik kökenli maddelerin kullanıldığı ve yakıldığı sonuç olarak da CO₂ nin salındığı antropolojik olaylar, fosil maddelerden gelen CO₂'ten farklı bir şekilde küresel ortalama CO₂ konsantrasyonuna etki etmektedir. Biyolojik karbon kaynaklarına örnek olarak bitkiler, ağaçlar, hayvanlar ve gübre verilebilir. Bu ürünlerden yapılan materyaller bazen biyolojik temelli karbon kaynakları olarak da adlandırılmaktadır. Söz konusu materyaller ve fotosentez yoluyla atmosferden CO₂ almış diğer karbon içeren maddeler, bitki kökenlidir.

Biyo-kökenli ürünlerin kullanıldığı antropolojik olaylar sırasında bozulma ve yanma gibi olaylar neticesinde atmosfere bir miktar CO₂ salınmaktadır. Bitkiler ve ağaçlar tarafında soğurulan yıllık ortalama CO₂ miktarının, biyolojik karbon materyallerin atmosfere saldığı CO₂ ile eşit olduğu durumlarda atmosferdeki ortalama CO₂ konsantrasyonu değişmemektedir. Bu nedenle bu konsantrasyonu değiştirmemek adına, fosil materyallerin yerine biyolojik kökenli maddelerin kullanımı teşvik edilmektedir [5].

İklim değişikliğini önleme amacının yanı sıra, jeopolitik ticaret alanında fosil materyallere olan bağımlılığı azaltmak adına biyo-kökenli maddeler alternatif olarak sunulmaktadır. Haliyle, özellikle gelişmiş ülkelerde biyo-kökenli materyallerin üretimi gelişmekte olan bir iş alanı olarak karşımıza çıkmaktadır ki bu durum tarımsal kuruluşlar ve çiftçiler için yeni kazanç perspektifi anlamına da gelmektedir.

Şekil 1.1’de biyo-kökenli biyoyakıtların kullanımındaki 2006 – 2018 yılları arasındaki yükselişi ve sonraki yıllarda yükseliş tahminleri yer almaktadır. Gelecek dönemde de artış trendinin sürmesi beklenmektedir [2].



Şekil 1.1. Küresel biyoyakıt üretimi, tahminler ve hedefler [6]

Biyo-kökenli karbona artan ilgi, üretilmiş bir maddedeki biyo-kökenli karbon fraksiyonunun belirlenmesine yönelik yöntem bulunmasına yönelik çalışmaların artmasına yol açmıştır. Piyasada “%100 biyolojik kökenli” etiketiyle sunulan ancak üretimi daha ucuzlatacak fosil

karbon içeren maddelerle yapılan birçok ürünün denetlenme ihtiyacı doğmuştur. Bunun için de üreticiden bağımsız analiz metotlarına ihtiyaç vardır. Kimyasal yöntem bazında bakıldığında HPLC, GC, FTIR gibi klasik analitik metotlar fosil olmayan katkı fraksiyonu belirlenmesinde yeterli değildir. Bunun belirlenmesinde başvurulacak tek yol, analizi yapılacak numunede C-14 radyoizotopunun seviyesinin belirlenmesidir.



2. BİYOYAKITLAR

Biyo-kökenli maddeler denince akla ilk gelenlerden biri de biyoyakıtlardır. Birinci nesil biyoyakıtlar olarak ifade edilen biyoyakıtlar tarımsal amaçlı ürünlerin bitkisel hammadde olarak kullanılması sonucu oluşur. Bunlar biyoetanol ve biyodizel olarak ikiye ayrılır. Bioetanol; benzinle çalışan taşıt motorlarında yakıt olarak kullanılabilen bir biyoyakıt iken biyodizel; yağlı tohumlu bitkilerden elde edilen bitkisel yağlar ile hayvansal yağların yanı sıra bitkisel ve hayvansal atık yağlar olan ve motorinle çalışan araçlarda yakıt maddesi olarak kullanılabilen bir biyoyakıt çeşididir [7].

Dünyadaki fosil yakıt kaynaklarının yetersiz olması, var olan kısmın da adaletsiz bir biçimde paylaşılmakta olması, sanayinin gelişimi ve nüfus artışının da etkisiyle alternatif enerji kaynaklarına ilgiyi arttırmaktadır. Küresel ısınma gibi iklim değişikliği sorunlarına çözüm getirme ve enerjinin dış ülkelere tedarik edilmesini azaltmak amacıyla zirai ürünlere ve evsel atıkların kimyasal ve biyolojik prosedürler uygulanarak biyoyakıtlar üretilmektedir. Bu şekilde üretilen biyoyakıtlar tükenmekte olan fosil yakıtlara dışı bir alternatif olarak betimlenmektedir.

Ülkelerin tamamına yakını, gerek doğrudan para yardımı yaparak gerekse vergi indirimi yaparak biyoyakıt üretimini teşvik etmektedir. Çıkarılan yasalar, akaryakıt şirketlerinin yerel ürünlerden biyoyakıt almasını zorunlu kılmakta ve bu şirketlerin ürünlerini belli oranda biyoyakıtle harmanlamak zorunda bırakmaktadır. Biyoyakıt sektörüne yapılan bu teşviklerle fosil kaynaklı yakıtlara bağımlılığı azaltmanın yanında, sanayi, tarım ve ulaştırma sektöründe de yeni iş alanları yaratmak amaçlanmaktadır.

Biyoetanol mısır, buğday, şeker pancarı gibi şekerli ve nişastalı bitkilerden fermentasyon yöntemi ile üretilebilen, benzinle farklı oranlarda harmanlanarak kullanılabilen bir biyoyakıt çeşididir. Dünyada en çok üretilen sıvı biyoyakıt türü biyoetanoldür.

Biyoetanol benzinle karıştırılabildiği gibi doğrudan yakıt olarak da kullanılabilir. Bir çok ülkede yasal uygulamalar ve zorunluluklar nedeniyle %2, %5,7, %7,7, %10 ve %15 oranlarında benzine, oktan Sayısını arttırmak, hava kirliliğini azaltmak ve emisyon kalitesini arttırmak amacıyla karıştırılmaktadır [8].

Bioyakıt ve fosil yakıtların karışım oranlarını ülkeler kendi koşullarına göre belirlemektedirler. Dolayısıyla her ülkede harmanlama oranı değişiklik göstermektedir. Bazı ülkeler azami karışım oranını tanımlayarak bunu kanunlarla zorunlu hale getirirken bazıları bunu isteğe bağlı olarak uygulamaktadırlar. Zorunlu uygulama yapan devletler genellikle Biyoyakıt kullanımını belli bir hedef doğrultusunda ivmelendirme politikasını gütmekte olanlardır. AB Komisyonu tarafından 2008 yılının başında hazırlanarak AB Konseyi'nin onayına sunulan “Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımının Teşviki” ne ilişkin direktifte, AB 2020 yılında ulaştırma sektöründe kullanılan toplam akaryakıtın yüzde 10'unu biyoyakıtlardan karşılamayı hedeflemektedir. AB Parlamentosu tarafından onaylanan söz konusu Tüzük 5 Haziran 2009 tarihinde AB resmi gazetesinde yayımlanarak yürürlüğe girmiştir [7].

A.B.D. Avustralya ve Kanada'da ise su kirliliğini önlemek için özellikle Sahil Güvenliğe ait gemilerde %100 yakıt etanolu kullanılmaya başlanmıştır. Bu konu ile ilgili ilk yasal düzenleme 1990 yılında Amerikan Temiz Hava Örgütü (Clean Air Act) tarafından ele alınıp uygulanmıştır. Bu uygulamadan sonra %85 biyoetanol ve %15 benzin ile çalışabilecek motorlara sahip araçlar (Flexible Fuel Vehicles [FFV]) üretilmeye başlanmıştır. Ayrıca benzin içerisine Oktan Sayısını arttırmak için katılan kurşun tetra etil yasaklandıktan sonra birçok ülkede kullanılmaya başlanan etil tersiyer bütil eter (ETBE) üretiminde de biyoetanol kullanılmaktadır. Buna ek olarak yine kurşun tetra etil yerine alternatif olarak kullanılan ve metanol (metil alkol) den elde edilen metil tersiyer bütil eter (MTBE) yeraltı sularını kirlettiği için birçok ülkede yasaklanmaya başlamış ve yerine biyoetanol kullanılmaya başlanmıştır. Benzine %10 etanol katkısı CO emisyonlarını %25–%30, CO₂ emisyonlarını %6–%10, uçucu organik bileşik emisyonlarını %7–%30, SOX emisyonlarını %30'a kadar azaltmaktadır. Benzinin içerisindeki benzen ve yanmamış hidrokarbon miktarını da oldukça azaltmaktadır [8].

Atatürk'ün de talimatıyla dönemin milletvekilleri ve ilgili kurumların yetkililerininin 1934 yılında imzaladığı belge, Türkiye'de biyoyakıtlara ilişkin ilk resmi belge olması açısından önemli olup Atatürk Orman Çiftliğinde (AOÇ) “Bitkisel Yağların Tarım Traktörlerinde Kullanımı” isimli çalışmanın devlet eliyle başlatıldığını göstermektedir. Bahse konu çalışma ile AOÇ'de tarımsal üretimde faaliyet gösteren traktörlerde bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı sağlanmıştır. Böylece, o zamanki adı bitkisel yağ da olsa, biodizelin araç motorlarında kullanımı gerçekleştirilmiştir. 1942 yılında Türk Silahlı Kuvvetleri'nde

kullanılan benzinin yüzde 20 oranında bioetanolle harmanlanarak kullanılması sağlanmıştır [7].

Petrol piyasasında son zamanlarda yapılan pek çok düzenleme gelecek nesillere sorumluluk ve çevresel hassasiyetler göz önünde bulundurularak yapılmaktadır. Petrol piyasasında süper benzin ve daha sonra da kırsal motorinin yasaklanması, biodizel ve bioetanol kullanımına ilişkin düzenlemeler, teknik kriterlere uygun olmayan akaryakıtta karşı alınan önlemler ve ulusal marker yoluyla kaçak petrolün takibi, zorunlu sigorta yöntemi ile çevreye verilebilecek zararların teminat altına alınması düşüncesi gibi uygulamalar, diğer kamusal amaçlar yanında çevrenin korunması ve sağlıklı bir çevrede yaşama hakkının sosyal regülasyona yönelik somut uygulamaları olarak sayılabilir.

Ülkemizde Petrol Piyasası 04.12.2003 tarihinde kabul edilen ve 20.12.2013 tarih ve 25322 sayılı ile T.C. Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren 5015 Sayılı Petrol Piyasası Kanunu’nu altında idare edilmektedir. Bu kanuna göre Ulusal Marker; “akaryakıtta rafineri çıkışında veya gümrük girişinde eklenecek katkı” olarak tanımlanmış ve yurt dahilinde piyasaya sürülecek akaryakıtta ve akaryakıtta harmanlanan katkı maddelerine rafineri çıkışında, gümrük girişinde veya ilk defa ticari faaliyet konu edileceği diğer tesislerde rafinerici, dağıtıcı ve işleme (biodizel) lisansı sahipleri rafineri çıkışında Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu’nun belirleyeceği şart ve özellikte Ulusal Marker eklenmesi zorunlu kılınmıştır. TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) tarafından üretilen ve tasarlanan markerin eklenmesindeki amaç Petrol piyasasında dolaşımda olan akaryakıtın, piyasaya yasal yollardan girip girmediğinin tespit edilerek kaçak ve nispeten standart dışı ürün satışının önlenmesi, bayiler tarafından satışa sunulan akaryakıtların rafineri çıkışındaki özelliklerinin bozulup bozulmadığının izlenebilirliğinin sağlanmasıdır. Ulusal Marker ölçümlerinde nihai karar ancak Ulusal Marker Referans Cihazı sonuçlarına göre verilmektedir. Ulusal Marker referans cihazları sıvı kromatografisi kütle spektrometrisi tekniğiyle çalışan sistemler olup ölçümlerin doğruluğu ışık, su, tortu, taşıyıcı maddesi gibi harici etmenlerden etkilenmez. Bütün sistemin metrolojik kurallara göre hesaplanmış ölçüm belirsizliği bütçesi daha düşüktür [9]. Marker kullanılmasıdaki ana amaç vergi kaçakçılığını önlemenin yanı sıra ülke kaynaklarının verimli kullanılması ve çevre kirliliğinin önlenmesidir. Lisans sahipleri, akaryakıtı teknik düzenlemelere uygun olarak arz etmekle yükümlüdür. Numunelerde yapılacak testlerde, ulusal markerin EPDK tarafından belirlenen şart ve seviyede bulunmadığı ve alınan numunelerin laboratuvar analizi ile teknik

düzenlenmelere uymadığı tespit edildiğinde ilgili mevzuat hükümleri çerçevesinde idari para cezasına ilişkin hükümler uygulanmaktadır.

Ülkemizde Bakanlar Kurulu kararıyla oluşturulan 7/7/2012 tarihli ve 28346 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Benzin Türlerine Etanol Harmanlanması Hakkında Tebliğe göre “Dağıtıcı lisansı sahipleri tarafından, bir takvim yılı içerisinde, kara tankeri dolun üniteleri hariç rafinericiden temin edilen ve ithal edilen benzin türlerinin toplamına, en az %3 (V/V), oranında yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanolün harmanlanmış olması zorunludur.” Ayrıca, Bakanlar Kurulu Kararı ile üretimi ülke sınırları içerisinde yapılan tarım ürünlerinden üretilen biyoetanolün benzinle karıştırılması durumunda; benzinden alınan Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) tutarının, en fazla % 2’lik kısmı olmak üzere biyoetanol miktarının toplam karışım miktarına oranı kadarki kısmı vergilendirmeden istisna tutulmuştur. Aynı şekilde biyodizelin de dizelle harmanlanması durumunda dizelden alınan ÖTV tutarının en çok % 2’lik kısmı olmak üzere biyodizel miktarının karışım miktarına oranı kadarki kısmı vergilendirmeden istisna tutulmuştur.

Devlet tarafından bu teşvik sağlanırken firmaların harmanladıkları biyoetanol miktarı fatura ve belgeler üzerinden kontrol edilmektedir. Ulusal marker uygulaması harmanlama işleminden sonra yetkilendirilmiş firmalar tarafından yapılmakta akaryakıtın satışa sunulması öncesi başka katkılarla karıştırmasını engellemek amacıyla yapılmaktadır.

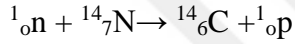
Burada vurgulanması gereken, piyasada bulunan biyoyakıt içerikli yakıtların benzin:biyoetanol karışım oranlarının belirlenmesinde uygulanabilecek tek yol radyokarbon tekniğidir. Radyokarbon ölçümleri biyofraksiyon oranı hesaplamalarını yüksek isabetle mümkün kılmaktadır.

Bu çalışmada saf benzin ve saf biyoetanol kullanılarak elde edilecek bir kalibrasyon eğrisinden yola çıkılarak piyasadaki temin edilen benzinlerin biyoetanol:benzin karışım oranları biyoetanol içeriğinde bulunan radyokarbon aktivitesinin sıvı sintilasyon sayacı ile ölçülerek hesaplanacaktır.

3. GENEL BİLGİLER

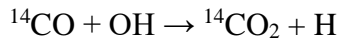
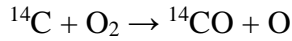
3.1. C-14 Yönteminin Temelleri

Karbon elementi doğada 2 kararlı ve 1 radyoaktif formda bulunur. Kararlı olan formlar C-12 ve C-13, radyoaktif olan form ise ‘‘Radyokarbon’’ olarak da adlandırılan C-14’dır. C-14’nin yarılanma süresi 5730 yıl olduğu için atmosferdeki konsantrasyonunun binlerce yıllık bir süre zarfında düşmesi beklenmektedir. Diğer taraftan, Stratosfer tabakasının altında ve Troposfer tabakasının hemen üstündeki bölümde kozmik ışınların etkisiyle sürekli üretilmektedir. Kozmik ışınlar tarafından üretilen nötronlar N-14 elementini vurmakta ve bu sayede C-14 oluşmaktadır. Bahsi geçen reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir:

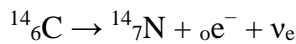


Burada ‘‘n’’ nötronu ve ‘‘p’’ protonu temsil etmektedir.

C-14 oluşuktan sonra atmosferde bulunan oksijen ile reaksiyona girerek önce karbonmonoksiti (CO) ardından yeni bir reaksiyonla CO₂’yi oluşturmaktadır.



Üretilen CO₂ bu şekilde atmosfere yayılmakta, okyanuslar içerisinde çözünmekte ve fotosentez yoluyla bitkilerin yapısına karışmaktadır. Hayvanlar bu bitkilerle beslenmekte ve dolayısıyla radyokarbon tüm biyosfere yayılmaktadır. C-14’nin radyoaktif bozunumunu gösteren reaksiyon şu şekildedir:



Bir beta parçacığı (1 adet elektron e⁻) ve 1 adet elektron antinötrino (ν_e) yayarak C-14 çekirdeğinde yer alan nötronlardan biri protona dönüşür ve C-14 kararlı N-14’e dönüşür.

Canlılar hayatta kaldıkları süre boyunca gerek beslenme gerekse solunum vasıtasıyla CO₂ konsantrasyonu açısından atmosferle bir denge haline gelirler. Dolayısıyla atmosfer, okyanus ve canlıların bünyesinde yer alan C-14 eşit konsantrasyondadır. Canlılar öldükten sonra vücutlarına yeni C-14 girişi durur ve öldükleri esnada vücutlarında bulunan C-14 yoğunluğu ve radyoaktivitesi bilinen bir hızda azalır. Bu demektir ki ölü bir dokuda yer alan C-14 ne kadar azsa doku da o kadar yaşlıdır [10].

3.2. Radyokarbon Tarihleme Yönteminin Dayandığı Mekanizma ve Kinetik

Bozunmayı gösteren denklem $N = N_0 e^{-\lambda t}$ şeklindedir. Burada N_0 $t=0$ anında yani numune alınan canlının öldüğü zamanki C-14 atom sayısını, N ölçümün yapıldığı zamanki C-14 atom sayısını, λ ise bozunun katsayısını ifade etmektedir. Birinci dereceden nükleer reaksiyon eşitliğine göre yarı ömür $N = N_0/2$ ve $t = t_{1/2}$ olarak adlandırıldığında;

$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$ denklemi elde edilir.

Buradan da belli bir atomun bozunmaya başlamadan önceki tahmini zamanını veren ortalama ömür kavramı hesaplanabilir:

$$\lambda = 1 / \tau$$

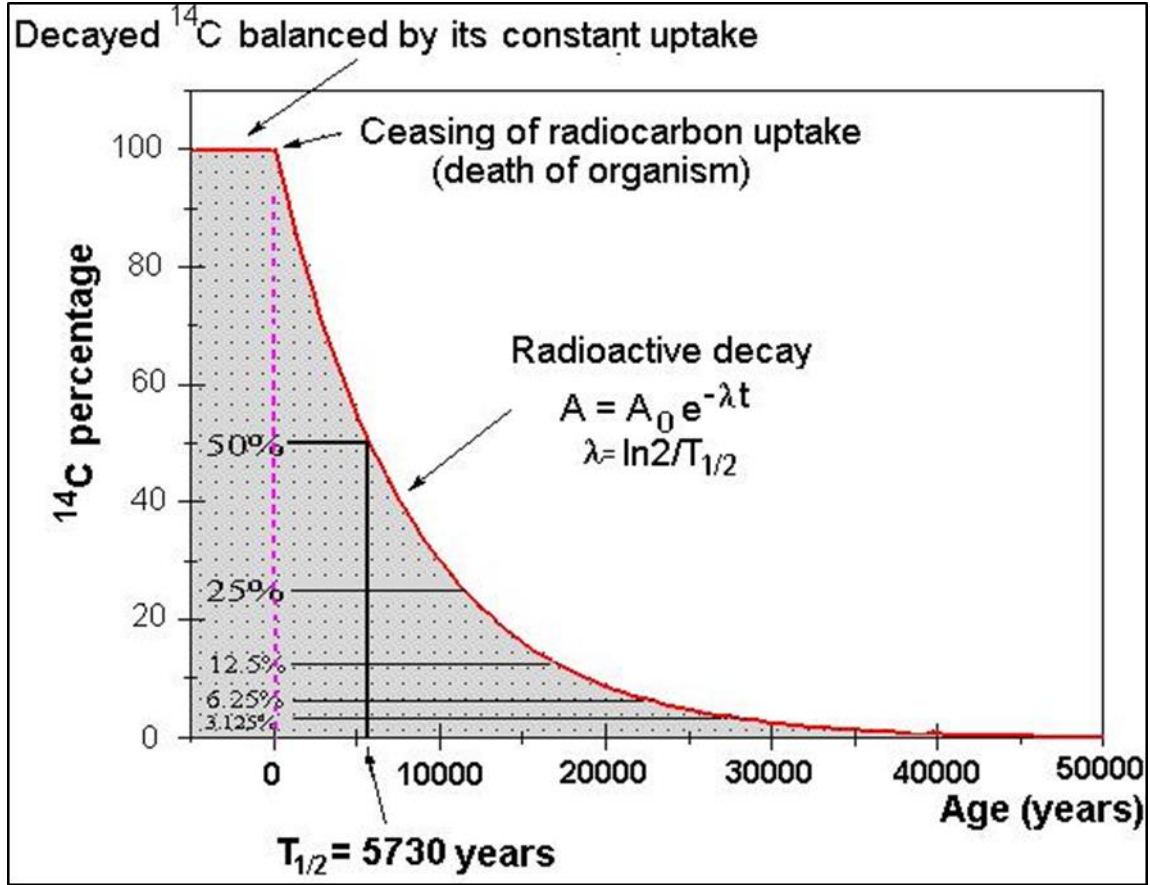
τ ile simgelenen ortalama ömür 14C için 8,267 yıl olduğu gerçeğinden yola çıkılarak

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = \tau \ln 2$$

$t_{1/2} = 5730$ yıl, $\tau = t_{1/2} / \ln 2 = 8267$ yıl, $N = N_0 e^{-\lambda t}$ eşitliği ile numunenin yaklaşık olarak yaşını hesaplayabiliriz:

$$t = (1 / \lambda) \ln(N_0 / N) = \tau \ln(N_0 / N)$$

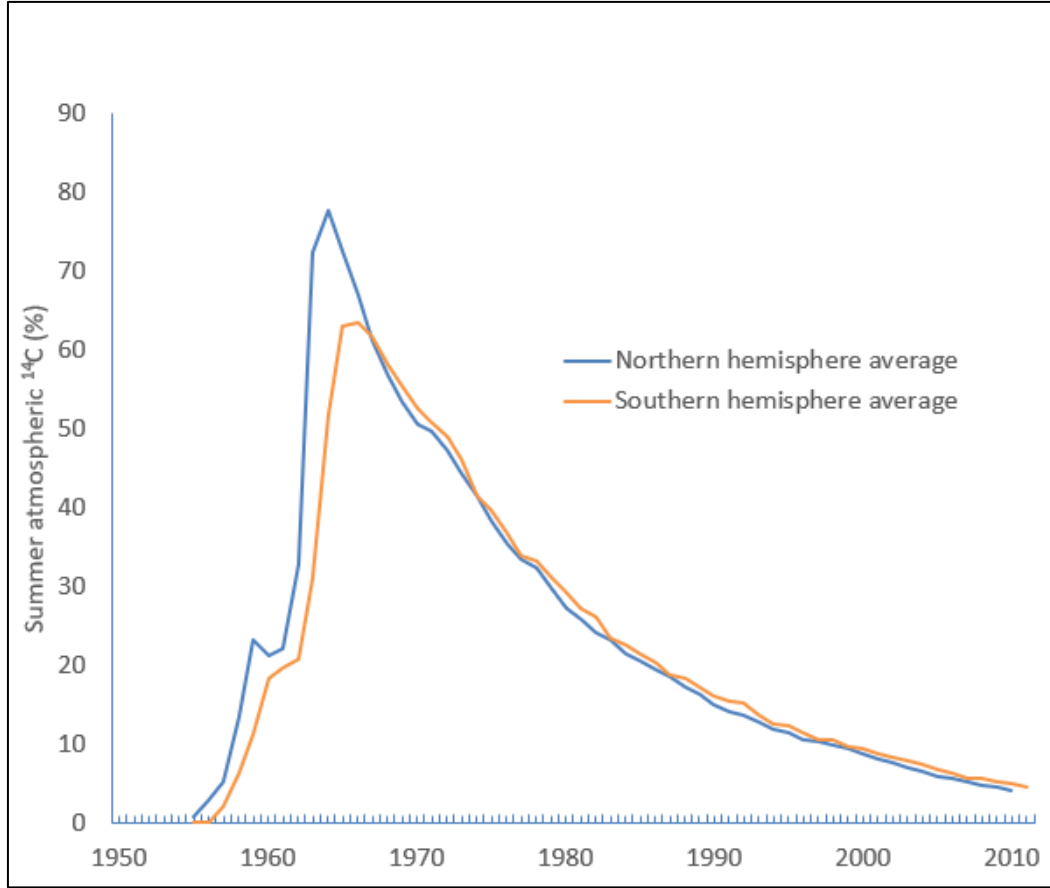
$$t = 8267 \ln(N_0 / N) \text{ yıl}$$



Şekil 3.1. C-14 yüzdesinin zamana bağlı değişimi [5]

3.3. Radyokarbon Tekniğinde Varsayımlar

Yukardaki hesaplamalar belli teorik değerlendirmeler esas alınarak yapılmıştır. Örneğin, C-14 aktivitesinin sürekli sabit kaldığı varsayılmaktadır. Aslında, C-14 yoğunluğu zaman içerisinde belli değişikliklere uğramıştır ve bu nedenle yapılan hesaplamalar değişik kaynaklardan elde edilen dataların kullanılmasıyla üretilmiş kalibrasyon eğrileri kullanılarak düzeltilmelere tabii tutulmalıdır. Bu hesaplamalar çeşitli aşamalar gözetilerek yapılır ve hesaplanan radyokarbon yaşı kalibrasyon eğrisinde hangi bölgeye denk geliyorsa numunenin tahmini yaşı bu noktaya göre rapor edilir.



Şekil 3.2. Kuzey ve güney yarımkürede C-14 yoğunluğunun yıllara göre değişimi [10]

Şekil 3.2’de görüldüğü üzere atmosferdeki C-14 yoğunluğunun belirgin derecede değişime uğradığı dönemler bulunmaktadır. 1950’li yıllar itibariyle başlatılan nükleer denemeler açıkça görüleceği üzere canlıların maruz kaldığı C-14 miktarını oldukça arttırmıştır.

Güneşten yerkürenin üst katmanlarına gelen kozmik radyasyonun her yöne eşit oranda geldiği bilinmektedir. Dolayısıyla C-14 radyoizotopunun üretilme hızı ve canlı organizmalardaki konsantrasyonunun hangi tarihte olursa olsun aynı olması gerektiği savunulur ve gerekli hesaplamalar da buna göre yapılır. Bu varsayım dikkate alındığında herhangi bir tarihi numunenin hayati fonksiyonlarının durduğu andaki C-14 aktivitesi A_0 günümüzdeki organizmalardaki C-14 aktivitesine denktir. Tarihleme çalışmalarında bu varsayımlar temel alınır. Tüm bu teori göz önüne alındığında her laboratuvarın bir A_0 aktivitesine ulaşmak için çevreden alacağı bir canlıdaki C-14 aktivitesini ölçmesi gerekeceği düşünülebilir. Ancak her bir laboratuvarın bunu uygulaması demek tarihleme işlemlerinde ulaşılan sonuçlarının laboratuvarlar arasında karşılaştırılmasının imkansız hale getirilmesi demektir.

Bu karışıklığın önüne geçmek amacıyla ABD'deki Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) özel olarak 1955 yılı ürünü şeker pancarı kullanarak *standart oksalik asit I* ($C_2H_2O_4$) adı verilen bir madde hazırlamış ve bu madde tüm radyokarbon laboratuvarlarına dağıtılmıştır. Her laboratuvar kendi koşullarında standart oksalik asit I maddesindeki C-14 aktivitesini ölçerek o laboratuvar için yaş bağıntısında kullanılacak A_0 değerini belirlemiştir. Laboratuvar sayısındaki artış nedeniyle bir süre sonra standart oksalik asit I maddesi tükenince aynı enstitü 1997 yılı Fransız ürünü pancar şırası kullanarak *standart oksalik asit II* maddesini hazırlayarak laboratuvarlara dağıtmıştır. Tüm laboratuvarlar radyokarbon yaşlarını ya doğrudan standart oksalik aside ya da buna dayandırılan kendi *ikincil standart* maddelerine göre vermekle yükümlüdür [11].

Libby tarafından radyokarbon yönteminin ilk bulunduğu yıllarda C-14 radyoizotopunun yarılanma süresi 5568 sene olarak kayıt altına alınmış ve tarihleme çalışmalarında bu değer dikkate alınmıştı. Teknolojinin de ilerlemesiyle daha hassas ölçüm yapan cihazlar geliştirilmiş ve söz konusu izotopun yarılanma süresi daha sonraki yıllarda 5730 yıl olarak hesaplanmıştır. Yine de günümüzde halen hesaplamalarda 5568 değeri dikkate alınmaktadır. Burada amaç yapılan tarihleme deneylerinin hepsinin aynı metotla hesaplanmasını sağlamaktır. Bu sayede kendi içinde karşılaştırılabilir ve dengeli bir kronoloji oluşturulabilmektedir. 5568 değeri baz alınarak hesaplanan yaşa *konvansiyonel radyokarbon yaşı* denir. Yarılanma ömrü değerlerinin birbirine oranlandığında $5730/5568 = 1.03$ bulunur. Bu nedenle bir konvansiyonel radyokarbon yaşı 1.03 sayısı ile çarpılırsa, 5730 yıl değerine göre radyokarbon yaşı bulunur [11].

3.4. Sıvı Sintilasyon Sayım Prensipleri

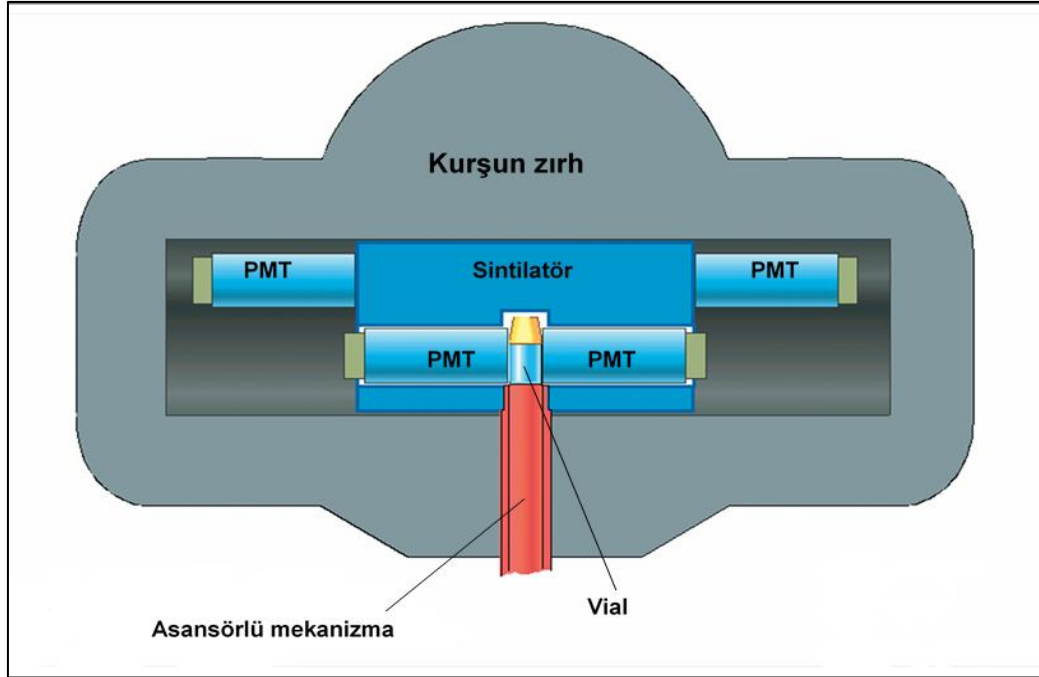
Sıvı sintilasyon (Parıltı) sayım sistemi, özellikle son 20 yıldır alfa ve beta radyasyonu yayan çeşitli radyonüklitlerin çok düşük seviye tayinlerinde kullanılmak üzere geliştirilmiş ve dünyada yaygın olarak kullanılmakta olan bir sistemdir. Radyonüklitlerin kısa sürede, çok düşük seviyede, güvenilir ve yüksek doğrulukla analiz edilebilmesi bu sistemin en önemli avantajlarından. Sistemin kullanıldığı belli başlı uygulama alanları arasında içme sularının güvenilirlik testleri, gıda kontrolleri, nükleer reaktörlerden kaynaklanan olası radyoaktif yayımların takibi ve çevresel radyoaktivitenin izlenmesi sayılabilir.

Bu teknik, basitçe, plastik veya camdan yapılmış, sintilasyon vialı denilen bir kaba radyoaktivite ölçümü yapılacak numunenin konulması ve var olan aktivitenin sayaç tarafından algılanmasını sağlamak üzere bir sintilasyon kokteyliyle karıştırılması esasına dayanmaktadır. Sintilasyon kokteyli DIN veya lineer alkyl benzene gibi bir çözücü ile beraber 2 – 10 g/L civarında bir yoğunluğa sahip 2,5-diphenyloxazole gibi flor elementini içeren bir maddeden oluşur. Ticari yollardan temin edilmesi mümkün olan bu kokteyl, radyoaktif maddeyi çözücü bir özellikte olmalıdır.

3.5. Sıvı Sintilasyon Sayacı

Sıvı sintilasyon sayacının ilk ve en önemli özelliği, sayımı yapılan vial içerisinde ortaya çıkan parıltı sayısının niteliğini ve buna eşdeğer ışık yoğunluğunu algılayabilmesidir. Şekil 1.1'de sıvı sintilasyon sayacının basit bir şeması gösterilmektedir. Bunlar photon çoğaltıcı tüpler (PMT), koincidans devresi ve sıralama devresidir.

Sayılmak üzere vialler içerisine hazırlanmış olan numuneler sayacın içerisinde bulunan vial yuvalarına yerleştirilir. Asansörlü yükleme mekanizması sayesinde, vialler bu yuvalardan alınıp sayım çemberinin içerisine ışığa maruz bırakılmadan ve el değmeden getirilir ve iki adet PMT tarafından analiz edilir. Ölçüm değerlerinin, olası vial harici radyasyon kaynaklarından etkilenmesini önlemek amacıyla sayım çemberi, yaklaşık 750 kg ağırlığında kurşun bir zırhla çevrelenmiştir. Ayrıca sayım çemberi içerisinde, bu zırhtan gelmesi muhtemel radyasyonun etkisini yok etmek amacıyla 2 adet daha PMT ve sintilatör bulunmaktadır.



Şekil 3.3. Sıvı sintilasyon sayacının iç görünümü [5]

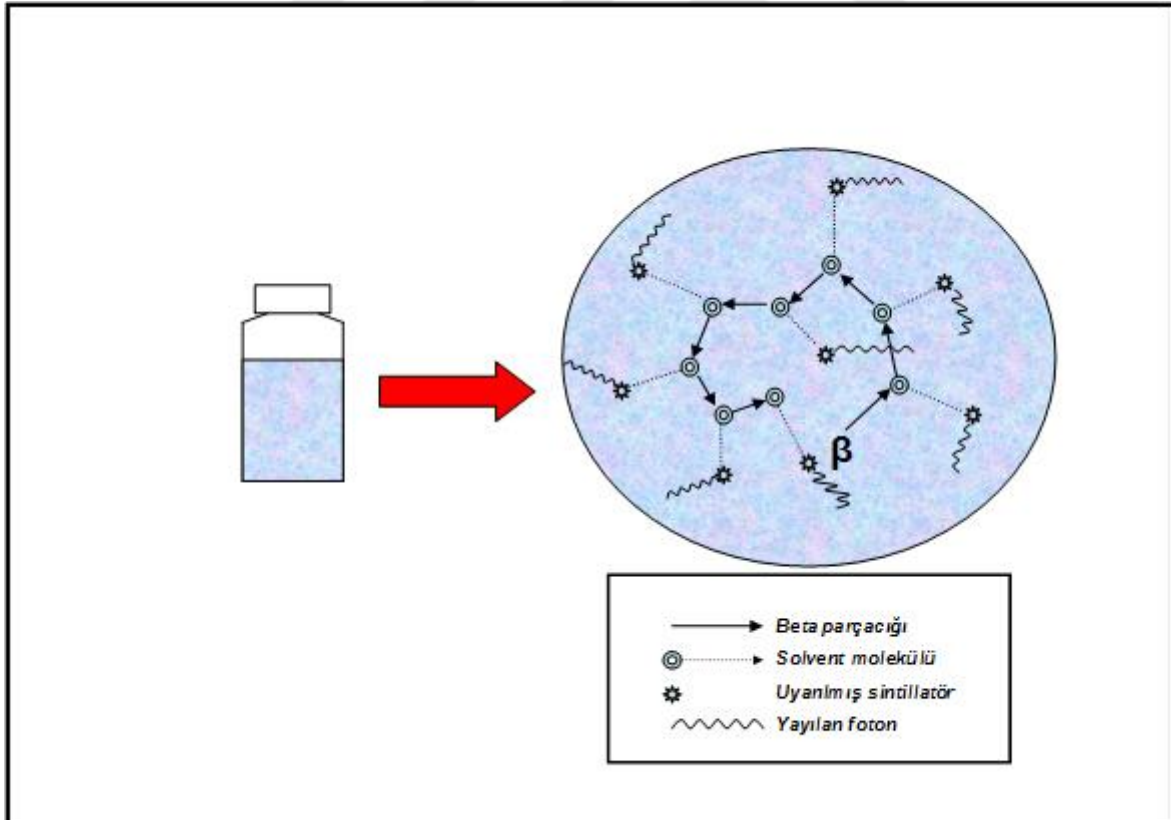
PMT'ler sıvı sintilasyon vialinden çıkan ışık fotonlarının PMT üzerinde bulunan bialkali 5katoda çarpmasıyla, ışık fotonlarını elektronlara çevrilir, bir sıra boyunca artan voltajla dizilmiş dinotlar sayesinde hızlandırılır ve yine bu dinotların oluşturduğu elektrik alanı vasıtasıyla yönlendirilirler. Bu sayede fotokatoda gelen ilk sinyal yükseltilmiş olur. Son çarpışmadan sonra elektronlar PMT anodunda toplanır. Standart bir sıvı sintilasyon PMT'sinin yükseltme katsayısı yaklaşık 10 milyondur.

3.6. Sıvı Sintilasyon Sisteminde Enerji Transferi

Sıvı sintilasyon sayımı, radyoaktif olarak etiketlenmiş bir numunenin, nükleer kinetik enerjisini ışık enerjisine çevirme niteliğinde olan bir sıvı kimyasalın (Sintilasyon kokteyli) içinde homojen olarak karıştırılması ile başlamaktadır. Numunenin kokteyllerle karıştırılmasından, sayım sonuçlarının elde edilmesine kadar olan aşamalar 6 kısımda özetlenebilmektedir:

1. Aşama: Numune kaynaklı radyonüklitten yayılan parçacık vialin içerisindeki çözelti ortamına doğru saçılır. Bu parçacıktan çözeltiye yeterli miktarda enerji transferinin olabilmesi için kokteyli oluşturan bileşenlerden olan solventin analizi yapılan numune ile uyumlu olması gerekir.

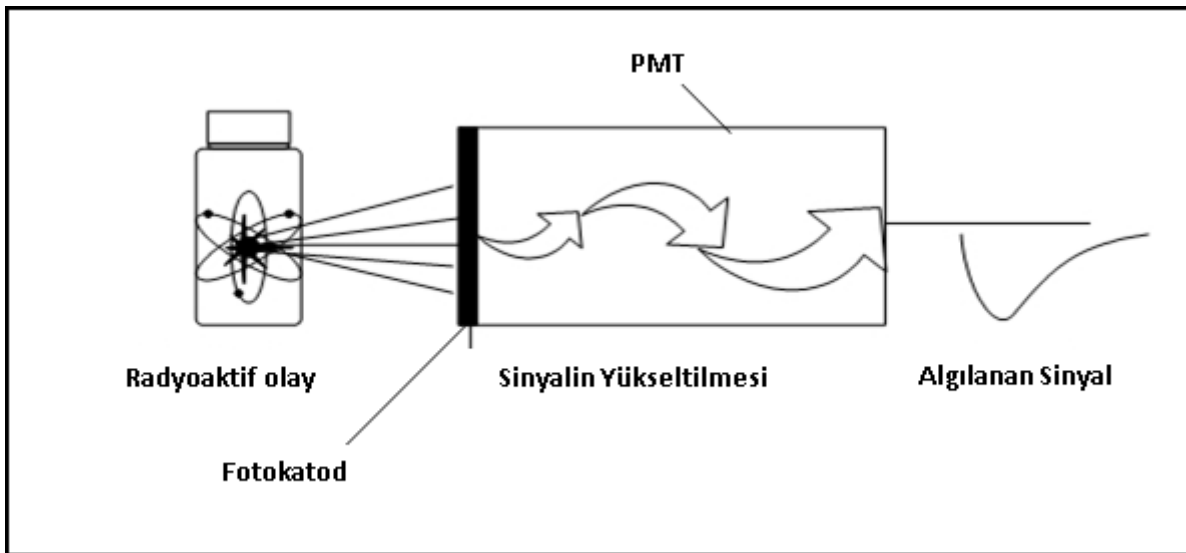
2. Aşama: Yoğun sayılabilecek bu çözelti içerisinde, parçacık bütün kinetik enerjisini kaybetmeden sadece birkaç nano saniye içerisinde çok kısa bir mesafe kat edebilmektedir. Bu enerji, ortamda, ısı, iyonizasyon ve uyarılma şeklinde emilmektedir. Kinetik enerjinin bir kısmı solvent molekülleri tarafından emilir ve böylece bu moleküller uyarılmış olur.
3. Aşama: Solvent molekülleri tarafından emilen enerji UV ışını olarak yayılır ve bu moleküller uyarılmış halden düşük enerji seviyesine geri dönmüş olurlar. Yayımlanan bu enerji şekil 3.4’de görüldüğü üzere solvent moleküllerine ya da solvent molekülleri içerisinde bulunan flora geçebilir. Bu geçiş sırasında florun orbital elektron bulutu uyarılır ve flor daha yüksek bir enerji seviyesine ulaşır. Bu uyarılmış orbital elektronları temel enerji düzeyine dönerken UV ışık fotonu halinde radyasyon ortaya çıkar ve bu enerji, temel enerji seviyesine dönerken mavi ışık yayan flor molekülleri tarafından emilir. Bu nükleer bozunma sırasında keV başına yaklaşık 10 adet foton yayımlanır. Uyarılmış flor molekülleri tarafından yayılan foton sayısı sintilasyonu oluşturur. Radyonüklitten yayılan parçacığın başlangıç enerjisi ışığın yoğunluğunda belirleyicidir.



Şekil 3.4. Vial içerisindeki çözeltide gerçekleşen enerji transferi

4. Aşama: Mavi parıltılardan gelen fotonlar PMT’lerin katoduna çarpar, mavi ışık puls sayısıyla orantılı sayıda elektronlar fırlatılır ve bu sayede yine mavi ışık fotonlarıyla

orantılı miktarda bir elektrik sinyali oluşur. Sıvı sintilasyonda genellikle numunedeki radyoaktiviteyi ölçmek üzere 2 adet PMT bulunur. Elde edilen sinyalin büyüklüğü, ışınım olayının vialin neresinde gerçekleştiğiyle de bağlantılıdır. Örneğin 100 foton gönderilmesine neden olan bir radyoaktif olay PMT katoduna ne kadar yakın bir mesafede gerçekleşirse sinyal şiddeti de o kadar büyük olur. PMT'lerin bağlı olduğu koincidans devresi, ancak iki dedektörden birden sinyal alınması durumunda veri gönderimi yapar. Her bir PMT'den gelen sinyallerin oluşturduğu değerler toplandığında sintilasyon yoğunluğuyla orantılı bir sonuç elde edilir. Bu birbirine benzer sinyaller en yüksek seviyeye ulaşmış tekrar sıfıra dönerler.



Şekil 3.5. Viallerden sinyal alımı

5. Aşama: Alınan elektriksel sinyaller dijital değerlere çevrilir ve parçacığın enerjisini ortaya koyan bu dijital değer, sıvı sintilasyon datalarının karşılaştırıldığı analizöre geçer. Spektrum analizörü, çeşitli enerjiye sahip radyonüklitlerin ürettiği darbelerin 0 keV ile 2000 keV arasındaki bölgede enerji darbe yüksekliği dağılımını inceleme olanağına sahip bir şekilde tasarlanan mikroişlemcili bir sistemdir.
6. Aşama: Algılanan sinyaller bilgisayar ortamına aktarılır. Bu bağlamda, numunenin analizi bitmiştir ve numunenin sahip olduğu radyasyon enerjisini ya da kokteyl içerisinde çözülmüş halde bulunan radyoaktif maddenin miktarını yansıtan bir spektrum çizilebilir [12].

Karbon 14 tekniği kullanılarak uygulanabilecek birkaç metot teorik olarak bulunmaktadır. Bu yöntemler benzen sentezleme yöntemi, AMS (Accelerated Mass Spectroscopy), Karbon

abzoplama tekniği ve direkt ekleme yöntemidir. AMS yöntemi dışında kalan diğer metotlar da C-14 radyoaktivite seviyesi üzerinden fraksiyon hesabı yapılmaktadır.

3.7. Radyokarbon Tekniği ile Biyofraksiyon Belirlemede Uygulanan Yöntemler

Biyofraksiyon ya da biyotemelli ürün tespiti deneylerinin tamamında ana amaç biyotemelli ürünün içeriğinde bulunan C-14 izotopunun maksimum düzeyde ölçülebilirliğinin sağlanmasıdır. Bunun için 4 ana metot kullanılmaktadır.

3.7.1 Benzen sentezleme yöntemi

Bu yöntemin temeli organik kökenli bir maddenin içerisinde var olan karbonun yakma reaksiyonu veya asit uygulamasıyla ortaya çıkarılması bu karbonun da bir dizi kimyasal işlemlerden geçirildikten sonra karbonca çok zengin olan ve sıvı sintilasyon yöntemi için uygun bir sıvı olan benzene dönüştürülmesine dayanmaktadır. Daha sonra elde edilen benzen uygun bir sintilasyon kokteyli ile karıştırılarak radyoaktivite seviyesi ölçülür ve ölçümler sonucunda elde edilen datalarla tarihleme ve benzin – biyoetanol fraksiyonu hesaplamaları yapılabilmektedir. Ülkemizde tek olan Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'na (TAEK) bağlı 1 adet karbon – 14 tarihleme laboratuvarı bulunmaktadır ve bu laboratuvarda çeşitli cam malzemelerin plastik borularla birleştirilmesi ve bunların bir vakum sistemine bağlanmasıyla üretilmiş kompakt bir benzen sentezleme sistemi bulunmaktadır. Şekilde görülen sistem organik kökenli olan odun, kenik, deri, yün, torf gibi malzemelerin tarihlenmesinde kullanılmaktadır. Deneysel kısımda bahsedilen yöntemi desteklemek amaçlı olarak, benzin – biyoetanol karışımının yakılması ile başlatılacak bir reaksiyon dizisi sonucunda benzen üretilerek fraksiyon yüzdesinin belirlenmesi düşünülmüş ancak laboratuvarın yoğunluğu ve gerçekleştirilmesi düşünülen reaksiyon tehlikesi açısından bu yöntem denenmemiştir. Literatüre bakıldığında bu yöntemle çalışıldığı takdirde sıvı sintilasyon sayımı sırasında sinyal söndürücü etkisi bulunan renk faktöründen uzaklaşılacağı ve ölçümü yapılacak numunenin karbonca zenginleştirileceği varsayımına dayanarak daha kesin ve deteksiyon limiti daha düşük sonuçlar alınabileceği düşünülmektedir.



Resim 3.1. Benzen sentezleme sistemi

3.7.2. Karbon absorplama tekniği

Bu yöntemde de başlangıç reaksiyonu yanma reaksiyonudur. Kapalı bir haznede yakılan numuneden çıkan CO₂, molekülleri %99'un üzerinde karbon tutucu verimi olan ve ticari yollardan temin edilebilen Carbosorb çözeltisinin içerisinde geçirilir ve maddede var olan karbon atomlarının tuzaklanması sağlanır. Daha sonra bu çözelti alınır ve uygun bir sintilasyon kokteyli ile karıştırıldıktan sonra sıvı sintilasyon sayım sisteminde radyoaktivite seviyesi ölçülür. Elde edilen datalarla fraksiyon seviyesi değerlendirilebilir. Söz konusu yöntemin el değmeden gerçekleştirilmesine imkan sağlayan ve yine TAEK laboratuvarlarında yer alan "Sample Oxidizer" cihazı bulunmaktadır. Bu cihazın ana kullanım alanı kan, tırnak ve besin maddeleri gibi biyolojik numuneleri kullanarak çevresel radyoaktivitenin izlenmesidir. Yakma hücresine yerleştirilen maksimum 1 cm³ hacmindeki numuneler pnömotik sistem vasıtasıyla uygun miktarda Oksijen gazıyla doldurulmuş yakma haznesine götürülür ve ateşleme gerçekleştirilir ve yanma reaksiyonu başlatılır. Reaksiyon sonucu açığa çıkan su, su buharıyla ve CO₂, Carbosorb ile tuzaklanarak ölçüm viallerine aktarılır. Uygun sintilasyon kokteylleriyle karıştırılan vialler sıvı sintilasyon sayım sistemi ile ölçülerek çevresel radyoaktivite ölçümü gerçekleştirilir.

Söz konusu sistemin, hızlı bir yöntem olması, renk faktörünü devreden çıkarması avantaj yaratsa da analizi hacimce yakma kapasitesinin düşük olması deteksiyon limitini yükseltmektedir. Ayrıca cihazın biyolojik numuneler için tasarlanmış olması ve benzin

numunelerinin denenmesi sırasında gerek cihaz gerekse analist için tehlike yaratması nedeniyle söz konusu teknik çalışılmamıştır.



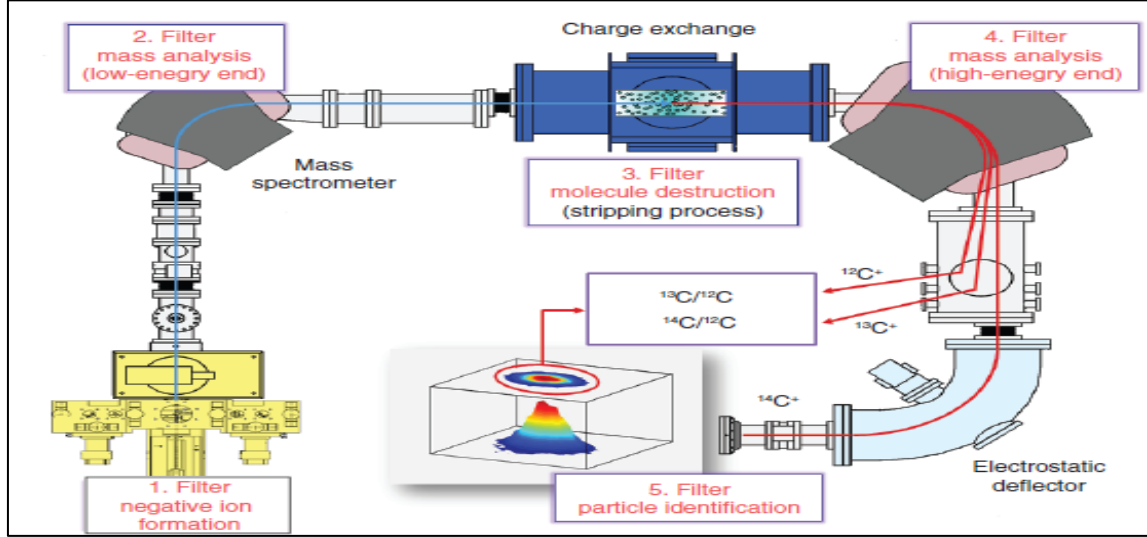
Resim 3.2. Numune yakma ünitesi

3.7.3. Hızlandırılmış kütle spektrometresi (AMS)

AMS metodunun diğer karbon-14 tarihlleme metotlarından en büyük farkı radyolojik bir teknik olmamasıdır. İyonlaştırıcı kaynak kullanılarak numuneden koparılarak, elektrostatik yöntemlerle hızlandırılan yüklü karbon izotopları, yük/kütle oranından faydalanılarak ayrılıp sayılır ve tarihlleme için yapılacak hesaplamalarda bu datalar kullanılır.

Ölçüm öncesi numunenin fiziksel ve kimyasal işlemler kullanılarak çok iyi bir şekilde temizlenmesi, ardından yakma suretiyle karbon atomlarının ayrılarak bir dizi kimyasal işlemden geçirildikten sonra grafitte çevrilmesi gerekmektedir. AMS, diğer yöntemlerle kıyaslandığında, hata oranı daha düşük, daha hızlı sonuç veren, daha az miktarda numuneye

ihtiyaç duyan ve deney aşaması daha az masraf gerektiren bir yöntemdir. Ancak, AMS için bir tesis kurmak oldukça masraflı bir işlemdir.



Resim 3.3. AMS tesisinin şematik olarak görünümü [13]

Burada yine vurgulanması gereken husus, benzin – biyoetanol fraksiyonunu belirlemek üzere AMS sisteminde ölçüm öncesi, benzin numuneleri grafitte dönüştürülmelidir. Bu yöntem de yine uygulamada tehlikeli olabilir. Ülkemizde AMS sistemi TÜBİTAK'ta 2017 yılında kurulmuştur ve bu tesiste de akredite yöntemlerle yaş tayini analizleri yapılmaktadır.

3.7.4. Direkt ekleme yöntemi

Numune hazırlama işleminin kolay ve tehlikesiz olması, bu işlem sırasında fazla kimyasala ihtiyaç duyulmaması nedeniyle deneysel kısımda bu yöntem tercih edilmiştir. Numunede bulunan karbon – 14 izotoplarının yaydığı beta enerjisi, benzin – kokteyl çözeltisi içerisinde ısı, iyonlaştırma ve uyarma olarak 3 şekilde yayılmaktadır. Sintilasyon kokteyli içerisinde bulunan flor moleküllerinin serbest elektronları beta enerjisi sayesinde uyarılarak enerji bandında üst seviyelere çıkarlar. Daha sonra temel enerji seviyesine dönerken de bu enerjiyi foton olarak yayarlar. Diğer yöntemlerde olduğu gibi analizi yapılacak numunede bulunan karbon atomları yakma ve ya kimyasal işlemler kullanılarak saflaştırılmadığı için söz konusu fotonların bir kısmı benzin içerisinde bulunan kimyasallar veya renk yüzünden kayba uğrayacağı için direkt ekleme yönteminin hassasiyeti nispeten daha azdır; dolayısıyla deteksiyon limiti daha yüksektir.

Çizelge 3.1. Biyofraksiyon belirleme yöntemlerinin karşılaştırılması [5]

YÖNTEM	AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
Benzen sentezleme tekniği	Yüksek hassasiyet, kesinlik yüksek, cihaz kolay temin edilebilir	Numune hazırlama işlemi uzun ve zor, çok az benzen elde edilebilmekte, benzene yanıcı ve kanserojen bir madde
Karbon absorplama tekniği	Numune hazırlama kolay, cihaz tedariki kolay, AMS ve benzen sentezleme yöntemine göre daha ucuz	Az numune kullanılabilmesi, Düşük C-14 aktivitelerinde hassas değil
AMS Tekniği	Yüksek hassasiyet, kesinlik yüksek	Yüksek maliyet, karbon oranı %10'un altında olan numuneler için uygun
Direkt ekleme tekniği	Çok hızlı numune hazırlayabilme, tatmin edici hassasiyet, ölçüm işlemi düşük maliyetli, cihaz tedariki kolay	Bu tekniğe ilişkin standart bir metot sunulamamış

4. DENEY METODU

Sıvı sintilasyon sayım tekniği, ^{14}C radyonüklidinin homojen olarak karışabileceği bir sintilasyon kokteyli ile numunenin direkt olarak karışımını ölçme niteliğine sahip bir tekniktir. ASTM – D6866 – 06 metodunda da önerildiği üzere piyasadan temin edilebilen Ultima Gold F marka bir kokteyl ile deneyler yürütülmüştür. Cihaz olarak ise TAEK Radyasyon ve Hızlandırıcı Teknolojileri Dairesi Başkanlığı yerleşkesinde bulunan Perkin Elmer Quantulus1220 marka sıvı sintilasyon sayım cihazı kullanılmıştır. Numune ve kokteyl 20 ml'lik cam sintilasyon viallerinde harmanlanmıştır. Her bir vial 6 saat boyunca sayımda tutulmuş, kokteyl numune kütle oranı ise 12:8 oranında ayarlanmıştır.

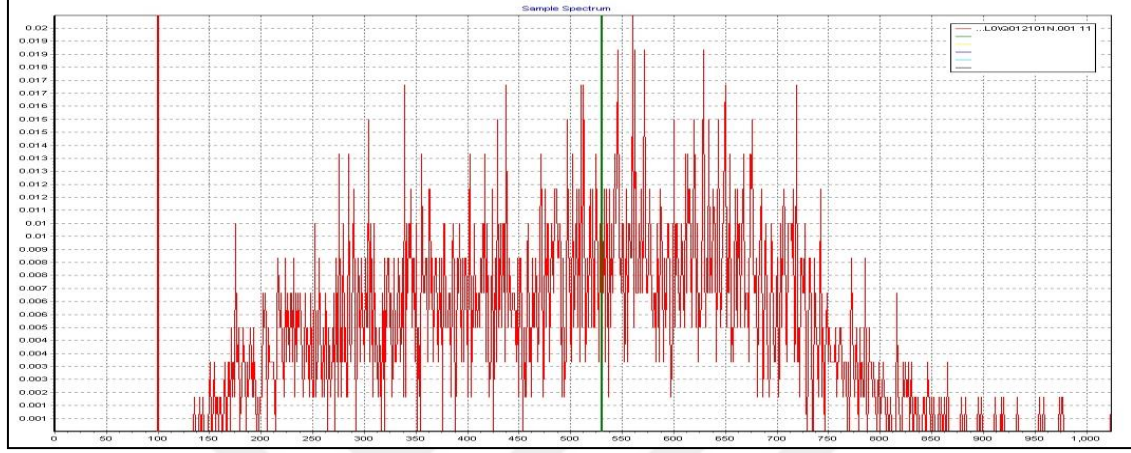


Resim 4.1. Sıvı sintilasyon sayım cihazı

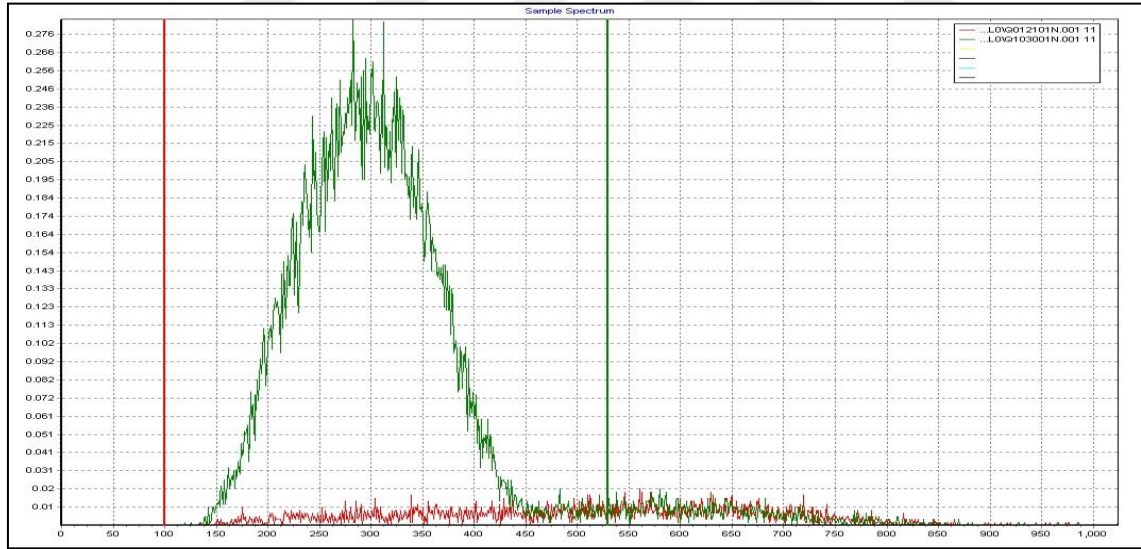
Piyasadan temin edilen benzin numunelerindeki biyoetanol fraksiyonunu belirlemede öncelikle yapılması gereken biyoetanol fraksiyonu bilinen numuneler kullanılarak bir kalibrasyon seti hazırlamaktır. Bunun için kütlece (m/m) yaklaşık yüzde 0,5, 1,2, 3, 5, 10, 50, 100'lük biyoetanol/benzin karışımları hazırlanmış ve bu karışımlar yaklaşık 12 ml sintilasyon kokteyli ile 20 ml'ye tamamlanmıştır. Söz konusu 8 adet çeşitli fraksiyonlarda

hazırlanmış vialller, sıvı sintilasyon sayacının sayım hücrelerinde yerleştirilerek karanlık ortamda altışar saat sayımları sağlanmıştır.

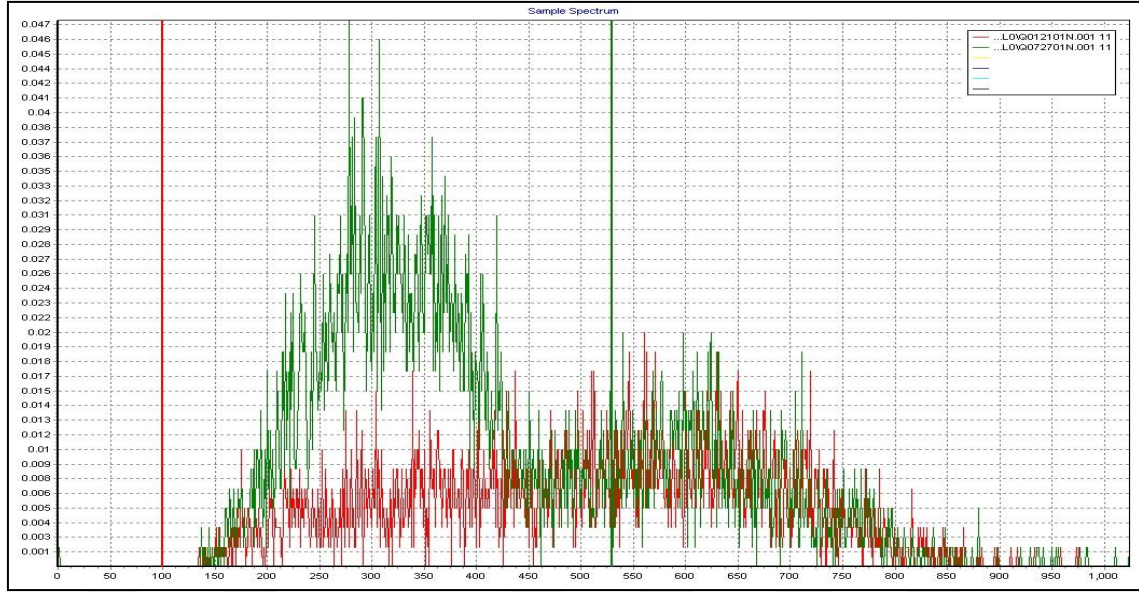
Sayım sonrasında elde edilen spektrumların bazıları aşağıda verilmiştir:



Şekil 4.1. Saf benzinden elde edilen enerji spektrumu



Şekil 4.2. Saf biyoetanolden elde edilen enerji spektrumu



Şekil 4.3. %10 oranında biyoetanol karıştırılmış benzinden elde edilen enerji spektrumu

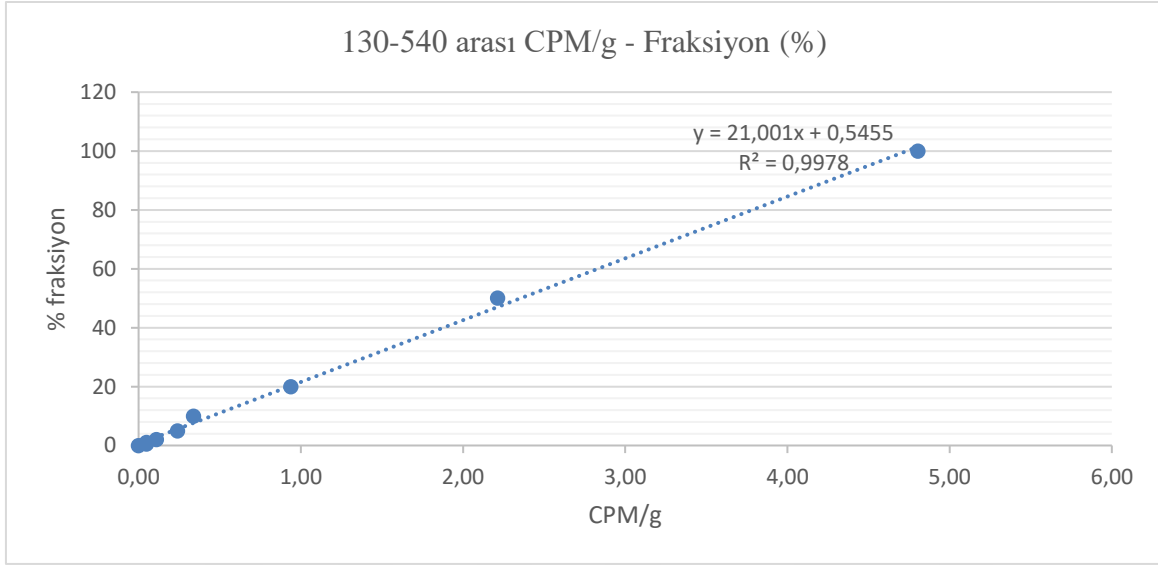
Cihaz tarafından her bir fraksiyon karşılık gelen dakikada görülen sinyal sayısından kör çözelti olarak belirlenen %100'lük benzin çözeltisinin sayım değerleri çıkarılarak net CPM değerleri belirlenmiştir. Ardından birim kütle başına aktivite değeri hesaplanması için elde edilen CPM değerleri eklenen yakıt kütesine bölünerek CPM/g cinsinden bir radyoaktivite değeri belirlenmiştir. (Çizelge 4.1)

Çizelge 4.1. Kalibrasyon eğrisi bileşenlerinin hesaplanması

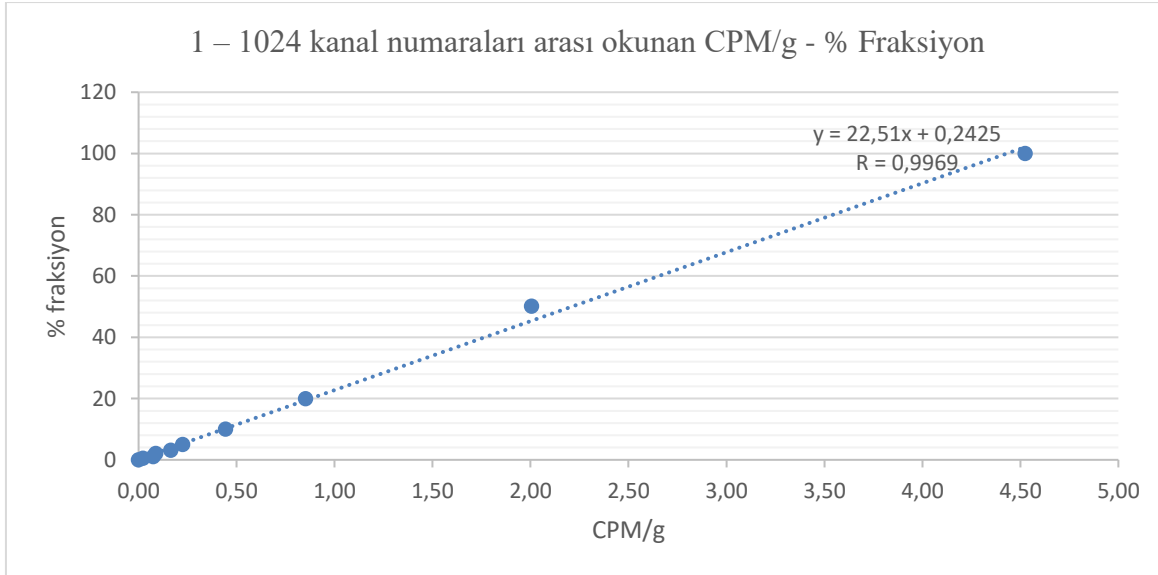
Numune	Biyoetanol Kütle (g)	Toplam Kütle (g)	Fraksiyon (%) (m/m)	CPM (130-540)	Net CPM (130-540)	CPM/g
E100	0,00	8,31	0,00	2,14	0,00	0,00
E99,5	0,04	8,33	0,47	2,55	0,40	0,05
E99	0,09	8,32	1,06	2,56	0,41	0,05
E98	0,17	8,32	2,02	3,05	0,91	0,11
E95	0,41	8,31	4,94	4,14	2,00	0,24
E90	0,83	8,31	10,00	4,96	2,82	0,34
E80	1,67	8,37	19,96	10,01	7,86	0,94
E50	4,16	8,30	50,12	20,52	18,38	2,21
E0	8,32	8,32	100,00	42,12	39,98	4,81

Ardından Net CPM/g değerleri ve fraksiyon oranı kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi çizilir ve eğri denklemini hesaplanır.

Yukardaki spektrumlardan da görüleceği üzere biyoetanol 130 – 540 kanal numaraları arasında peak vermektedir. Bu noktada spektrumun tamamını temsil eden 1 – 1024 ve biyoetanolün peak verdiği 130 – 540 arası sayımları baz alan iki ayrı kalibrasyon eğrisi çizilmesi ve karşılaştırılması düşünülmüş R^2 değeri 1'e daha yakın olan eğri kalibrasyon eğrisi olarak seçilmiştir.



Şekil 4.4. LSC'de 100 – 480 kanal numaraları arası okunan CPM/g - % Fraksiyon değerleri



Şekil 4.5. LSC'de 1 – 1024 kanal numaraları arası okunan CPM/g - % Fraksiyon değerleri

Görüldüğü üzere 130 – 540 kanal numaraları arası CPM/g değerleri temel alınarak elde edilen eğrinin korelasyon değeri R^2 , 1'e daha yakın olduğu için hesaplamalar bu grafiğin denklemi kullanılarak yapılmıştır.

Şekil:12'de görüleceği üzere elde edilen eğrinin denklemi $y=21,001-0,5455$ olarak bulunmuştur. Buradan yola çıkılarak; “% fraksiyon= $21,001(\text{Net CPM}) - 0,5455$ ” eşitliği elde edilir.

Uygulanan deney metodunu valide etmek amacıyla, piyasadan referans benzin-biyometanol karışımının tedarik edilip edilemeyeceği araştırılmış ancak bulunamaması üzerine 5 adet fraksiyon değeri bilinen benzin-biyometanol karışımını içeren vialler hazırlanmış ve kalibrasyon setinin saydırılmasında sırasındaki malzemeler kullanılarak ve aynı koşullar gözetilerek yeni bir sintilasyon sayım işlemi yapılmıştır. Daha önce de belirtildiği üzere Türkiye’de benzin satışı yapılan firmaların maksimum %3 seviyesinde Biyometanol harmanlama işlemi yapabileceği gerçeğinden yola çıkılarak karışım oranları düşük tutulmuş ve sırasıyla yüzde 0, 1,51, 2,22, 3,12 ve 5,17 oranında vialler ile deneme işlemi yürütülmüştür. Bahsi geçen viallerin ölçümlerinden elde edilen CPM değerleri kalibrasyon eğrisi denklemindeki “x”in yerine konularak deneysel fraksiyon hesaplanmış, elde edilen sonuçlar ve teorik sonuçlar karşılaştırılarak aşağıdaki çizelge oluşturulmuştur.

Çizelge 4.2. %5 fraksiyon ve altı için lineerite testi bileşenlerinin hesaplanması

Numune	Toplam Kütle (g)	Teorik Fraksiyon (%)	CPM (130-540)	Net CPM (130-540)	Deneysel Fraksiyon (%)	Düzeltilme	%Hata
BKG	8,31	0,00	1,63	0,00	0,49	0,00	
1	8,31	1,51	2,19	0,56	2,00	1,50	0,67
2	8,31	2,22	2,57	0,94	3,03	2,54	14,42
3	8,32	3,12	2,98	1,35	4,12	3,63	16,45
4	8,31	5,17	3,53	1,90	5,61	5,12	0,88

Çizelge 4.2’de hesaplanan hata oranından da anlaşılacağı üzere %5’in altındaki karışım oranlarının sıvı sintilasyon tekniği ile hesaplamalarında algılanan radyoaktivite seviyesi dolayısıyla dakikada algılanan sayım sayısı düşeceği için fraksiyon hesaplamalarındaki isabet oranı da düşmektedir.

Ülkemizde faaliyet gösteren akaryakıt firmalarının benzinlerini test etmek adına 4 farklı firmadan 95 oktan benzin temin edilmiş ve bahsi geçen iki farklı çalışma ile aynı koşullar ve aynı cihaz kullanılarak yeni bir sayım işlemi yapılmıştır.



Resim 4.2. Gerçek benzin numunelerinin ölçüme hazırlanması

Hesaplama işlemlerinde ilk çalışmada elde edilen kalibrasyon eğrisi denkleminde “x” yerine ticari yollarla elde edilebilen benzinlerin sayımlarından elde edilen CPM değerleri koyulmuş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Bu noktada gizlilik açısından benzin firmalarının orijinal isimleri yerine A, B, C ve D harfleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. Gerçek numunelerle yapılan deney sonuçları

Numune	Biyoetanol Kütle (g)	CPM (130-540)	Net CPM (130-540)	Aktivite CPM/g	Deneysel Fraksiyon (%)
BKG	8,33	2,41	0,00	0,00	0,55
A	8,33	4,31	1,89	0,23	5,32
B	8,35	3,94	1,53	0,18	4,39
C	8,32	3,38	0,97	0,12	2,99
D	8,33	3,57	1,15	0,14	3,45

Deneysel fraksiyon hesaplanırken 12:8 numune/kokteyl karışımının ölçüleriyle hazırlanmış kalibrasyon eğrisinin denklemi olan $y=21,001-0,5455$ denklemi esas alınmıştır. Tekrar edilecek olunursa “% fraksiyon= $21,001(\text{Net CPM/g}) - 0,5455$ ” denkleminde yukardaki sonuçlar elde edilmiştir.





5. TARTIŞMA

Daha önce de belirtildiği Ülkemizde Bakanlar Kurulu kararıyla oluşturulan 7/7/2012 tarihli ve 28346 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Benzin Türlerine Etanol Harmanlanması Hakkında Tebliğe göre “Dağıtıcı lisansı sahipleri tarafından, bir takvim yılı içerisinde, kara tankeri dolun üniteleri hariç rafinericiden temin edilen ve ithal edilen benzin türlerinin toplamına, en az %3 (V/V), oranında yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanolün harmanlanmış olması zorunludur.” Ayrıca, Bakanlar Kurulu Kararı ile üretimi ülke sınırları içerisinde yapılan tarım ürünlerinden üretilen biyoetanolün benzinle karıştırılması durumunda; benzinden alınan Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) tutarının, en fazla % 2’lik kısmı olmak üzere biyoetanol miktarının toplam karışım miktarına oranı kadarki kısmı vergilendirmeden istisna tutulmuştur. Aynı şekilde biyodizelin de dizelle harmanlanması durumunda dizelden alınan ÖTV tutarının en çok % 2’lik kısmı olmak üzere biyodizel miktarının karışım miktarına oranı kadarki kısmı vergilendirmeden istisna tutulmuştur.

Denetlenmeye ilişkin hususlar konusunda herhangi bir teknik ölçüm yönteminin kullanıldığına dair bir tespit bulunulamamıştır. Söz konusu tebliğin “Belgelendirme ve Bildirim” başlığı altında aşağıdaki ifadeler yer almaktadır:

“MADDE 6 – (1) Etanol üreticileri, yerli tarım ürünlerinden imal ederek bu Tebliğ hükümleri gereği teslim ettikleri etanole ilişkin olarak yeminli malî müşavir (YMM) tarafından her takvim yılına ilişkin düzenlenen raporlarını Şubat ayı sonuna kadar Kuruma sunar.”

(2) Rafinerici ve dağıtıcı lisansı sahipleri, bu Tebliğ hükümleri gereği teslim aldıkları ve teslim ettikleri yerli tarım ürünlerinden imal edilmiş etanol ile bu Tebliğ hükümleri gereği teslim aldıkları ve teslim ettikleri harmanlanmış benzin miktarlarına ilişkin olarak yeminli malî müşavir (YMM) tarafından her takvim yılına ilişkin düzenlenen raporlarını Şubat ayı sonuna kadar Kuruma sunar.”

Bu ifadelerden de anlaşılacağı üzere karışım oranlarını denetleyici herhangi bir analitik yöntem uygulanmamaktadır. Bildirimler ve kontroller fatura ve benzeri belgeler üzerinden yapılmakta konuyla ilgili çalışan, denetleyici rolü bulunan bir laboratuvar bulunmamaktadır.

Daha önce de vurgulandığı üzere benzin – biyoetanol karışım oranını tespit edebilecek tek yöntem karbon – 14 yöntemidir. Bu yöntemin özü ayrıntılı bir şekilde açıklandığı üzere doğal yollarla oluşarak biyoetanolün yapısına katılmış olan henüz yarılanmaya uğramamış C-14 izotopunun sayılmasına veya radyoaktivite seviyesinin ölçülmesine dayanmaktadır [14]. Benzin, milyonlarca yıl öncesinde hayati fonksiyonlarını yitirerek yer altında kalan canlı organizmaların, ısı ve basınca uğramasıyla oluşan petrolden üretildiğine göre benzinin yapısında bulunan C-14'ün zaman içinde yarılanarak sıfırlanmıştır. Sonuç olarak benzin – biyoetanol karışımında biyoetanolün oranı arttıkça radyoaktivite seviyesi de artacaktır.

Sintilasyon kokteyli – benzin karışım oranı belirlenmesinde mümkün olduğu kadar çok benzin kullanma yolu tercih edilmiştir. Ölçüm verimi kıyaslaması, karışım homojenitesi ve çözelti renginin gözlemi yapıldığında 12:8 oranı ideal olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi hazırlanması sırasında hacimsel olarak oranlar ayarlanmak istenmiş ancak benzin, pipet içerisinde durmamış, iki ayrı pipetleme sonucunda çok farklı miktarlar kullanıldığı görülmüştür. Bunun önüne geçebilmek için kütleli orandan sonuca gidilmiştir. 12 ml'lik benzin ve ya benzin – biyoetanol karışımlarının 8,31 – 8,34 grama denk geldiği deneysel olarak tespit edilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında ve numune hazırlama işlemlerinde 8,30 – 8,34 gram aralığında numune kullanılmış bu sayede pipetleme sırasında ortaya çıkabilecek analiste bağlı miktar ayarlama hatalarının önüne geçilmiştir.

Deneysel işlemlerde kullanılan 95 oktan benzin ve biyoetanolün yoğunluk seviyeleri çizelgedeki gibi ölçülmüştür.

Çizelge 5.1. Benzin ve Biyoetanolün ortalama yoğunluk seviyelerinin belirlenmesi

	95 OKTAN BENZİN (g/ml)	BİYOETANOL (%99,98) (g/ml)
1. Ölçüm	0,69	0,79
2. Ölçüm	0,71	0,81
3. Ölçüm	0,70	0,79
Ortalama	0,70	0,79

Buradan yola çıkarak izlenen metot sonucu kütleli olarak belirlenen oranlar hacimsel olarak yeniden düzenlenebilir.

Çizelge 5.2. Hesaplanan kütleli orandan hacimsel oranın hesaplanması

	Benzin kütlesi (g)	Biyoetanol kütlesi (g)	Benzin hacmi (ml)	BioEtOH hacmi (ml)	Toplam Hacim (ml)	Hacimsel oran (v/v)
BKG	8,32	0,02	11,84	0,06	11,90	0,48
A	7,90	0,43	11,27	0,56	11,83	4,74
B	8,00	0,35	11,40	0,46	11,86	3,91
C	8,09	0,23	11,54	0,31	11,85	2,65
D	8,11	0,23	11,50	0,36	11,86	3,07

Benzin Türlerine Etanol Harmanlanması Hakkında Tebliğinde “Dağıtıcı lisansı sahipleri tarafından, bir takvim yılı içerisinde, kara tankeri dolum üniteleri hariç rafinericiden temin edilen ve ithal edilen benzin türlerinin toplamına, en az %3 (V/V), oranında yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanolün harmanlanmış olması zorunludur.” ibaresi yer almakta olduğu ve kontrollerin evrak üzerinden yapıldığına daha önceden değinilmişti. Çizelge 5.2’ye bakıldığında C numunesinin deneysel ölçümlerde hacimce %3’lük zorunluluğa tam anlamıyla uyumluluk göstermediği anlaşılmaktadır.

Ancak, söz konusu numunenin mevzuatta belirtilen şartlara uyup uymadığı hakkında daha kesin bir yargıya varabilmek için daha kesin sonuç verebilen AMS ve benzen sentezleme teknikleri uygulanabilir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, piyasada artık sıklıkla gördüğümüz “%100 Biyolojik Kökenlidir” ibaresini taşıyan ürünleri üreticiden bağımsız olarak test etmenin en iyi yolunun C-14 tekniği olduğu gerçeğinden yola çıkılarak piyasadaki temin edilen benzin numunelerinin içeriğinde en az %3 (v/v) oranında bulunması gereken yerli tarımsal ürünlerden üretilmiş biyoetanol katkısının sıvı sintilasyon metodu ile ölçülmesi amaçlanmıştır.

Sıvı sintilasyon tekniği ağırlıklı olarak beta radyasyonu yayan numunelerin radyoaktivite seviyesini belirlemeye yarayan bir yöntemdir. Atmosferin üst tabakalarından azot elementinin kozmik radyasyonla etkileşmesi sonucu oluşan C-14 izotopu da beta yayarak kararlı hale geçen bir radyonüklittir. Yarılma ömrü yaklaşık 5700 yıl olan C-14 izotopu yeryüzündeki bütün canlıların yapısında bulunduğu için tarımsal ürünlerden elde edilen biyoetanolün de içeriğinde yer almaktadır. C-14 saf benzinde bulunmadığı için benzine biyoetanol harmanlama oranı arttıkça radyoaktivite seviyesi de artacağı gerçeğinden yola çıkılarak kalibrasyon eğrileri hazırlanmış ve elde edilen eğrilerin denklemi kullanılarak piyasadaki temin edilen 4 ayrı marka benzin numunelerinin benzin – biyoetanol karışım oranları deneysel olarak tespit edilmiştir.

Deneysel işlemler süresince yapılan çalışmalarda numune hazırlama işlemleri sırasında analist kaynaklı olabilecek hataları azaltmak amacıyla kütle üzerinden ilerlenmiş en son hesaplamalarla hacimsel oran bulunmuştur. Elde edilen sonuçların benzin firmaları arasında değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. Kullanılan background numunesi deney için çok büyük önem arz etmektedir. Temin zorluğu nedeniyle background numunesi olarak tek bir firmadan elde edilen %100'lük benzin kullanılmış ve numunedeki gelen sayım sonuçları bütün numunelere uygulanmıştır. Her bir firmadan biyoetanol katkısız benzin elde edilmesi daha güvenilir sonuçlar elde etmede yardımcı olacaktır.

Tüm dünyada biyoetanol benzine %2 - %85 arasında karıştırılarak kullanılmaktadır. Avrupa Birliği ülkelerinde bu oran ortalama %10'dur. Hatta Avrupa Komisyonu alacağı bir kararla bunu %15'e çıkarma yetkisine sahiptir [15]. Özellikle taşıt yakıtları konusunda dışa bağımlı olan ülkeler tarımsal dengeyi göz ardı etmeden yerli tarımsal biyoetanol karışım oranını arttıracak tedbirler getirmelidir. Denetleyici mekanizmalara destek olmak amaçlı olarak C-

14 tekniğini AMS ve LSC cihazlarını kullanarak yapabilecek laboratuvarlar yetkilendirilebilir.



KAYNAKLAR

1. Alptekin, E., Çanakçı, M. (2006). Biyodizel ve Türkiye'deki durumu. *Mühendis ve Makine*, 47, 57-64.
2. Palstra, S. W. L. (2016). *On 14C-based methods for measuring the biogenic carbon fraction in fuels and flue gases*. Groningen: University of Groningen.
3. Alexander, L.V. (2016). Global observed long-term changes in temperature and precipitation extremes: A review of progress and limitations in IPCC Assessments and beyond, *Weather and Climate Extremes*, 11, 4-16.
4. Edler, R. and Kaihola, L. (2010). Differentiation between fossil and biofuels by liquid scintillation beta spectrometry -direct method. *Nukleonika*, 55(1), 127-131.
5. Edler, R. (2007). Determination of the C-14 Content in fuels containing bioethanol and other biogenic materials with liquid scintillation counting, *LSC Application Note*, 43, 1-11.
6. İnternet URL: <https://www.iea.org/tcep/transport/biofuels/>, Son Erişim Tarihi: 20.05.2019
7. Demircioğlu, M. Y. (2012). *Petrol ürünleri piyasasında devlet kontrolü ve idari müdahaleler*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Konya.
8. Gizlenci, Ş. ve Acar, M. (2008). *Enerji bitkileri tarımı ve biyoyakıtlar*. Samsun: T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı.
9. İnternet: Gören, A. C. (2016). Türkiye'de ulusal marker uygulaması: 10. Yıl. URL: <https://anahtar.sanayi.gov.tr/tr/news/turkiyede-ulusal-marker-uygulamasi-10-yil/2221>, Son Erişim Tarihi: 25.05.2019
10. Christie, M. (2018). Radiocarbon dating. *WikiJournal of Science*, 1(1), 1.
11. Özbakan, M. (1983). *Radyokarbon tarihleme*. Ankara : TÜBİTAK Yayınları, 167-176.
12. İnternet: Radiation Safety Program, Department of Environmental Health, Safety and Risk Management, University of Wisconsin, Milwaukee, 1997, URL: https://ehs.psu.edu/sites/ehs/files/lsc_theory_part_2.pdf, Son Erişim Tarihi: 07.08.2019
13. Vuong, L. T., Song, Q., Lee, H. J., Roffel, A. F., Shin, S. H., Shin, Y. G. and Dueker, S. R. (2016). Opportunities in low-level radiocarbon microtracing: applications and new technology. *Future Science OA*, 2(1), FSO74
14. Mook, W.G. and Waterbolk, H.T. (1985). *Handbooks for archaeologists*. Strasbourg : European Science Foundation.
15. Ar, F. (2008). *Biyoeanol kullanım zorunluluğunun Türkiye ekonomisinde yaratacağı etkiler*. Ankara: PANKOBİRLİK.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜNDOĞDU, Gençay
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.02.1981, Konya
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 810 15 01
 Faks : 0 (312) 815 43 70
 e-mail : gencaygundogdu@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Çevre Bilimleri ABD	Devam Ediyor
Lisans	ODTÜ / Kimya Bölümü	2008
Lise	Konya Meram Anadolu Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017 – Devam	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu	Şube Müdürü
2010 – 2017	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu	Kimyager
2008 – 2010	Pankobirlik	APK Memuru

Yabancı Dil

İngilizce,
 Almanca

Yayımlar

1. Tükenmez, İ., Gündoğdu, G. Determination of the bioethanol ratio in gasoline from C-14 activity concentration by liquid scintillation counting in Turkey. *Turkish Journal of Nuclear Sciences*, 31(1), 49-59.

Hobiler

Kitap okumak, spor yapmak



GAZİ GELECEKTİR..