

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
NÜKLEER BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**RADYOKİMYASAL AYIRMA TEKNİKLERİ KULLANILARAK
SEDİMENTLERDE ^{210}Pb VE ^{210}Po AKTİVİTE DERİŞİMLERİNİN
BELİRLENMESİ**

SEZEN LİMON

MEDİKAL FİZİK ANABİLİM DALI
SAĞLIK FİZİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

ANKARA
2016

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
NÜKLEER BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**RADYOKİMYASAL AYIRMA TEKNİKLERİ KULLANILARAK
SEDİMENTLERDE ²¹⁰Pb VE ²¹⁰Po AKTİVİTE DERİŞİMLERİNİN
BELİRLENMESİ**

SEZEN LİMON

MEDİKAL FİZİK ANABİLİM DALI

SAĞLIK FİZİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

ANKARA
2016

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Sezen LİMON tarafından hazırlanan “Radyokimyasal Ayırma Teknikleri Kullanılarak Sedimentlerde ^{210}Pb ve ^{210}Po Aktivite Değişimlerinin Belirlenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Medikal Fizik Anabilim Dalı Sağlık Fiziği Programı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Haluk YÜCEL
(Ankara Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü)



Prof. Dr. Mustafa KARADAĞ
(Gazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Bölümü)



Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU
(Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü)



Prof. Dr. Ayşe KAŞKAŞ
(Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü)



Yrd. Doç. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL
(Ankara Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü)



Yukarıdaki sonucu onaylayan



Prof. Dr. Niyazi MERİÇ

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RADYOKİMYASAL AYIRMA TEKNİKLERİ KULLANILARAK
SEDİMENTLERDE ^{210}Pb VE ^{210}Po AKTİVİTE DERİŞİMLERİNİN BELİRLENMESİ

Sezen LİMON

Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü

Medikal Fizik Anabilim Dalı

Sağlık Fiziği Yüksek Lisans Programı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL

^{210}Pb ve ^{210}Po gibi radyonüklitler, sediment, toprak, bitki gibi çevresel örneklerde, belirli düzeylerde bulunabilen uranyumun bozunma zincirinden ileri gelen gösterge (indikatör) izotoplardır. Doğal fon radyasyonunun önemli bileşenlerinden olan bu radyonüklitler, radyotoksik olmaları nedeniyle gıda ve içme suyu yoluyla vücuda alınmaları halinde neden olacakları iç ışınlama sebebiyle iç doz bakımından önem arz ederler. Bu nedenle, radyonüklite özgü teknikler kullanılarak, ^{210}Pb ve ^{210}Po analizleri yapılmalıdır.

Bu tez çalışmasında sertifikalı referans malzemeler olan gölet sedimenti (IAEA-384) ve yosun toprağı (IAEA-447) örnekleri kullanılarak, ^{210}Po ve ^{210}Pb aktivite derişimleri belirlenmiştir. Bu amaçla sediment ve toprak örneklerine önce liç işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen çözelti, ekstraksiyon kromatografik kolona yerleştirilen Sr/Pb reçinelerden geçirilmiştir. Uygun miktar ve derişimlerdeki asit yardımıyla, ^{210}Po ve ^{210}Pb radyonüklitleri ayrı ayrı çözeltiler halinde toplanmıştır. Daha sonra polonyum, spontan biriktirme yöntemi ile gümüş diske alınmış ve önceden kalibre edilmiş yüksek enerji ayırma güçlü alfa spektrometresi (HRAS) ile aktivite derişimi belirlenmiştir. Kurşun ise, PbC_2O_4 veya PbSO_4 olarak çöktürüldükten sonra cam vialde sıvı sintilasyon kokteyliyle (Optiphase Hisafe-3) karıştırılarak çok düşük doğal fona sahip Quantulus 1220 sıvı

sintilasyon sayım sistemi (LSC) ile aktivite derişimleri belirlenmiştir. LSC tekniğinde, alfa-beta pik şekli ayırma (PSA) protokolüne göre beta spektrumları elde edilmiştir. Ortalama kimyasal verimler, polonyum için ^{209}Po izleyicisi kullanarak %23-26 ve kurşun için ise kararlı kurşun taşıyıcısı kullanılarak %66-72 olarak belirlenmiştir.

^{210}Po 'un ortalama aktivite derişimi IAEA-447 için 416 ± 31 Bq/kg, IAEA-384 için 23 ± 3 Bq/kg olarak ölçülmüştür. ^{210}Pb 'nin ortalama aktivite derişimi ise IAEA-447 için 418 ± 54 Bq/kg ve IAEA-384 için ise 23 ± 3 Bq/kg'dır. Bu değerler, sertifika değerleri ile karşılaştırıldığında, ^{210}Po aktivite derişimleri %0,5-4,5, ^{210}Pb aktivite derişimleri ise %1,7-4,5 sertifika değerlerinden farklı bulunmuştur. Sırasıyla HRAS ve LSC ölçüm teknikleri ile elde edilen sonuçlar, sediment ve toprak örneklerinde ^{210}Po ve ^{210}Pb aktivite derişimlerini belirlemek için uygulanan radyokimyasal ayırma yöntemlerinin geçerliliği kanıtlanmıştır. Bu tez, gerçekliği kanıtlanan bu yöntemlerin, bazı ilave modifikasyon yapılarak başka türdeki numunelerin analizine de uygulanabileceğini göstermektedir.

2016, 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: LSC, alfa spektrometresi, radyokimyasal ayırma yöntemleri, ^{210}Pb , ^{210}Po

ABSTRACT

Masters Thesis

DETERMINATION OF ^{210}Pb AND ^{210}Po ACTIVITY CONCENTRATIONS IN
SEDIMENTS BY USING RADIOCHEMICAL SEPARATION TECHNIQUES

Sezen LİMON

Ankara University Institute of Nuclear Sciences
Health Physics Master Degree Program

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL

Radionuclides like ^{210}Pb and ^{210}Po , can be found at a certain level in environmental samples such as sediment, soil and plant. Therefore they are indicator isotopes coming from the decay chain of uranium. They are the main components of background radiation have significant importance in terms of internal dose due to their radiotoxicity when taken into body via food and drinking. Therefore, ^{210}Pb and ^{210}Po analysis should be done by using radionuclide-specific techniques.

In this study, activity concentrations of ^{210}Pb and ^{210}Po were determined in lagoon sediment (IAEA-384) and moss soil (IAEA-447), which are certified reference materials. For this purpose, first a leaching process was applied to the sediment and soil samples. The obtained solution was passed through Sr/Pb resins placed in extraction chromatography columns. ^{210}Pb and ^{210}Po radionuclides were eluated from the column seperately by using suitable amount and concentration of acids. After then, polonium was deposited spontaneously on to silver disc and its activity concentration was determined with pre-calibrated high resolution alpha spectrometry (HRAS). After the precipitation of lead as PbC_2O_4 or PbSO_4 , it was mixed with liquid scintillation coctail (Optiphase Hisafe-3) in glass vial and its activity concentration was determined with Quantulus 1220, very low background liquid scintillation counting system (LSC). In this LSC technique, beta

spectrums were obtained by using alpha-beta puls shape analysis (PSA) protocols. Mean chemical yields were determined as 23-26% by using ^{209}Po tracer for polonium and 66-72% by using stable lead carrier for lead.

Mean activity concentration of ^{210}Po was found as 416 ± 31 Bq/kg for IAEA-447 and 23 ± 3 Bq/kg for IAEA-384. Mean activity concentration of ^{210}Pb was found as 418 ± 54 Bq/kg for IAEA-447 and 23 ± 3 Bq/kg for IAEA-384. ^{210}Po activity concentration was found to agreed with the certified value by 0.5-4.5 % and ^{210}Pb activity concentration was found to agreed with the certified value by 1.7-4.5 %. The obtained results using HRAS and LSC techniques respectively, demonstrate the validity of the radiochemical separation procedure used to determine ^{210}Po and ^{210}Pb activity concentrations in sediment and soil samples. This thesis shows that this verified radiochemical procedure can also be applied to the analysis of other kinds of samples with some additional modifications.

2016, 65 pages

Key words: LSC, alpha spectrometry, radiochemical separation methods, ^{210}Pb , ^{210}Po

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, hoşgörölü tutumuyla bana her zaman yol gösteren ve yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç.Dr. Gaye Özgür ÇAKAL'a,

Derin bilgisini ve tecrübelerini özveri ile aktaran, önerilerini ve desteğini benden esirgemeyen, çalışmam boyunca beni cesaretlendiren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Haluk YÜCEL'e,

Bu tezin deney aşamasında tecrübelerini benimle paylaşan, beni yönlendiren Sayın Kimyager Rufiyet GÜVEN'e, dostluğunu ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Engin AŞLAR'a, Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nün bütün idari ve akademik personeline,

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi manevi yanımda olan, hayattaki en büyük desteğim değerli annem Neşe LİMON'a ve babam Ersan LİMON'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sezen LİMON

Ankara, Haziran 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Çevresel Doğal Radyoaktivite.....	4
2.1.1 Uranyum-Radyum bozunma zinciri.....	4
2.1.2 Kurşun.....	5
2.1.3 Polonyum	7
2.2 Radyokimyasal Yöntem ile ^{210}Po ve ^{210}Pb 'nin Belirlenmesi.....	8
2.3 Sıvı Sintilasyon Sayım (LSC) Sistemi Çalışma Prensibi.....	13
2.3.1 Sintilasyon kokteylinin bileşenleri.....	14
2.3.1.1 Çözücü (Solvent).....	14
2.3.1.2 Sintilatör	14
2.3.2 Sintilasyon süreci.....	15
2.4 Alfa Spektrometresi Çalışma Prensibi.....	17
3. MATERYAL VE METOD.....	19
3.1 Materyal.....	19
3.2 Radyokimyasal Yöntem.....	20
3.2.1 Sedimentin/Toprağın çözeltiye alınması	21
3.2.2 Pb/Sr Reçine kolonunun ön şartlandırılması	21
3.2.3 ^{210}Po 'un ayrılması	21
3.2.3.1 Reçinesiz yöntem	21
3.2.3.2 6M HNO_3 ile kolondan ^{210}Po 'un ayrılması.....	22
3.2.3.3 0,1 M HNO_3 ile kolondan ^{210}Po 'un ayrılması.....	22
3.2.4 ^{210}Pb Kolondan ayrılması	22
3.2.4.1 6M HCl ile kolondan ^{210}Pb 'un ayrılması	23
3.2.4.2 0,05 M $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8$ ile kolondan ^{210}Pb 'un ayrılması	23
3.2.5 ^{210}Po 'un spontan biriktirilmesi	23
3.2.6 ^{210}Pb 'un çöktürülmesi.....	25
3.2.6.1 Kurşun sülfat çöktürmesi	25
3.2.6.2 Kurşun oksalat çöktürmesi	25

3.2.7 Örnek koduna göre uygulanan radyokimyasal işlemler	26
3.2.8 Alfa spektrometrik yöntem ile ^{210}Po ' un aktivite derişiminin belirlenmesi....	29
3.2.8.1 Alfa spektrometresi	29
3.2.8.2 Enerji ve verim kalibrasyonu.....	30
3.2.8.3 Aktivite derişiminin hesaplanması	31
3.2.9 Sıvı sintilasyon sayım (LSC) sistemi ile ^{210}Pb aktivite derişiminin belirlenmesi	35
3.2.9.1 Sıvı sintilasyon cihazı	35
3.2.9.2 LSC Kalibrasyonları.....	36
3.2.9.3 LSC ile beta aktivite derişimi hesabı.....	37
4. BULGULAR	40
4.1 Alfa Spektrometresi ile Elde Edilen Bulgular	40
4.1.1 Alfa spektrometresi kalibrasyonları.....	40
4.1.2 Alfa spektrometresi ile elde edilen aktivite derişimleri	42
4.2 Sıvı Sintilasyon Sayacı ile Elde Edilen Bulgular	46
4.2.1 Sıvı sintilasyon cihazı kalibrasyonları.....	46
4.2.2 LSC Sayım sistemi ile elde edilen ^{210}Pb aktivite derişimleri	47
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	53
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGELER DİZİNİ

DIPN	di-izopropilnaftalen
PXE	fenilksiletan
LAB	dodesilbenzen
PPO	2,5-difeniloksazol
bis-MSB	p-bis-(o-metilsitril)benzen

KISALTMALAR

ADC	Analog Sinyal Dönüştürücü (Analog to digital converter)
CRM	Sertifikalı Referans Malzeme (Certified Reference Material)
HRAS	Yüksek Çözünürlüklü Alfa Spektrometresi (High Resolution Alpha Spectrometry)
IAEA	Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu (International Atomic Energy Agency)
MCA	Çoklu Kanal Analizörü (Multi Channel Analyzer)
LSC	Sıvı Sintilasyon Sayacı (Liquid Scintillation Counter)
PMT	Fotoçoğaltıcı Tüp (Photomultiplier Tube)
PSA	Puls Şekil Analizi (Pulse Shape Analysis)
ROI	İlgilenilen Bölge (Region of Interest)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.5 23-25°C’de çeşitli iyonların Sr reçinede nitrik asit derişimine bağlı kapasite faktörleri (Eichrom 2014)	11
Şekil 2.6 Pb reçine’de kurşunun asit derişimine bağlı kapasite faktörü (Eichrom 2014)	12
Şekil 2.7 Sıvı sintilasyon sayımında salınan radyasyonun kaydedilmesi	16
Şekil 2.8 Çift PMT’lü LSC’de sinyal toplanması	17
Şekil 2.9 PIPS dedektörlü alfa spektrometresinin prensip şeması	18
Şekil 3.1 Ekstraksiyon kromotografik kolonlar (Bio-Rad Lab.).....	19
Şekil 3.2 Kullanılan radyokimyasal yöntemlerin akış şeması	20
Şekil 3.3. a) 25,4 mm çaplı, b)19 mm çaplı gümüş disk örnekleri	24
Şekil 3.4. Spontan biriktirme düzeneği	24
Şekil 3.5 Alfa spektrometresi (Ortec Alpha Duo).....	29
Şekil 3.6 a)Alfa spektrometresinde sayıma hazırlanan numune b) Alfa spektrometresinin vakum odası	30
Şekil 3.7 Örnek ya da kalibrasyon kaynağı - dedektör geometrisi	33
Şekil 3.8 Quantulus 1220 Ultra Düşük Seviye Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi.....	36
Şekil 4.1. Sertifikalı referans alfa kaynağı kullanılarak alfa spektrometresinde elde edilen spektrum.....	40
Şekil 4.2 450 mm ² ve 600 mm ² ’lik PIPS dedektörlerinin verimlerinin rafların konumuna göre değişimi (Raflar arası mesafe 4 mm’dir)	42
Şekil 4.3 Alfa spektrometresinde analiz edilmek üzere hazırlanan örnek gümüş diskler	42
Şekil 4.4 IAEA-384 örneğinin alfa spektrumu (Dedektör: 600mm ² PIPS, Sayım süresi: 345600s).....	43
Şekil 4.5 IAEA-447 örneğinin alfa spektrumu (Dedektör: 600mm ² PIPS, Sayım süresi: 345600s).....	44
Şekil 4.6 Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi kullanılarak elde edilen alfa yayınlayıcı ²⁴¹ Am ve beta yayınlayıcı ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y radyonüklitlerinin spektrumları (Güven 2015)	47
Şekil 4.7 ²¹⁰ Pb örneklerinin sayıma hazır hali	48

Şekil 4.9 IAEA-384-B12 kodlu örneğin vialle alındıktan sonra ^{210}Pb ve ^{210}Bi spektrumlarının zamanla değişimi	49
Şekil 4.10 IAEA 447 örneği için Easy View yazılımından alınan LSC spektrum örneği	49
Şekil 4.11 IAEA 384 örneği için Easy View yazılımından alınan LSC spektrum örneği	50
Şekil 5.1 IAEA-447 örneklerinde ^{210}Po ve ^{210}Pb aktivite deşişimleri.....	54
Şekil 5.2 IAEA-384 örneklerinde ^{210}Po ve ^{210}Pb aktivite deşişimleri.....	55
Şekil 5.3 IAEA-447 örneklerin ^{210}Po aktivite deşişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırılması (sertifika değeri düz çizgi, belirsizliği ise noktalı çizgi ile gösterilmiştir)	55
Şekil 5.4 IAEA-384 örneklerin ^{210}Po aktivite deşişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırılması (sertifika değeri düz çizgi, belirsizliği ise noktalı çizgi ile gösterilmiştir)	56
Şekil 5.5 IAEA-447 örneklerin ^{210}Pb aktivite deşişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırılması (sertifika değeri düz çizgi, belirsizliği ise noktalı çizgi ile gösterilmiştir)	57
Şekil 5.6 IAEA-384 örneklerin ^{210}Pb aktivite deşişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırılması (sertifika değeri düz çizgi, belirsizliği ise noktalı çizgi ile gösterilmiştir)	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 IAEA-447 yosun toprağı örneklerinin radyokimyasal sürecinde uygulanan parametreler.....	27
Çizelge 3.2 IAEA-384 gölet sedimenti örneklerinin radyokimyasal sürecinde uygulanan parametreler.....	28
Çizelge 3.3 Çoklu alfa kalibrasyon kaynağının sertifika aktiviteleri (Seri no: 85886-443)	30
Çizelge 4.1 Standart kalibrasyon kaynağı kullanılarak 2. rafta 450 mm ² ve 600 mm ² 'lik PIPS dedektörlerde elde edilen verim değerleri (ölçüm süresi = 252000 s)	41
Çizelge 4.2. Alfa aktivite derişimi için kullanılan belirsizlik kaynakları ve yüzdeleri...	45
Çizelge 4.3 IAEA-447 yosun toprağı örneğı için elde edilen ²¹⁰ Po aktivite derişimleri.	45
Çizelge 4.4 IAEA-384 gölet sedimenti örneğı için elde edilen ²¹⁰ Po aktivite derişimleri	46
Çizelge 4.5. Beta aktivite derişimi için kullanılan belirsizlik kaynakları ve yüzdeleri...	50
Çizelge 4.6 IAEA-447 yosun toprağı örneğı için elde edilen ²¹⁰ Pb aktivite derişimleri.	51
Çizelge 4.7 IAEA-384 gölet sediment örneğı için elde edilen ²¹⁰ Pb aktivite derişimleri	52
Çizelge 5.1 ²¹⁰ Po aktivite derişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırması	56
Çizelge 5.2 ²¹⁰ Pb aktivite derişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırması	58

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle birlikte, radyonüklit metrolojisinde kullanılan teknikler geliştirilerek daha hassas sonuçlar elde edilmektedir. Bu bağlamda, ekolojik ve çevresel izlemelerde ^{210}Pb ve ^{210}Po radyonüklitlerinin ölçülmesiyle, jeolojik oluşumların, deniz, göl ve nehirde sedimantasyonun oluşum hızı, değişimler ve bunların radyometrik tarihlendirilmesi yapılabilmektedir. Özellikle uranyumun bozunma zincirindeki radon (^{222}Rn) gazı, toprak yüzeylerinden sızarak serbest kalır. ^{222}Rn (3,8 gün) bir soy (inert) gazdır ve uzun ömürlü ^{226}Ra ürünlerinin çözünebildiği yeraltı su tabakalarından çatlaklar yoluyla dağılır. Bozunma zincirinin en sonunda ^{210}Pb (22 yıl) ve ^{210}Po (138 gün) çözünerek suya ve toprağa karışırlar (Johansson 2008). Bu radyonüklitler, yağış olduğunda havada asılı kalan (aerosol) parçacıklarla birlikte atmosferden toprağa çökeler veya kuru halde birikir. Bu doğal radyoaktif serpentinin bir kısmı göl suları, akarsu ve denizlerdeki sediment (çökelti) parçacıkların üzerinde soğurulur, deniz ve göl yataklarında birikir ve ard arda olan birikmeler sonrasında toprakta gömülü kalır (Persson ve Holm 2011). Buna ek olarak, parçacıkların üzerinde ve okyanusların yüzey tabakasındaki mikroorganizmalarda ^{210}Po 'un, ^{210}Pb 'dan daha kolay yüzey tutunumu (adsorption) olur. ^{210}Po , tütüne fosfat gübrelemesi ile toprağa geçebilir. ^{210}Pb ve ^{210}Po , radyotoksik olmaları nedeniyle de, gıda ve içme suyu yoluyla vücuda alınması halinde, verecekleri iç doz bakımından radyasyondan korunma açısından önemlidir. ^{210}Pb ve ^{210}Po bazı gıdalarda da birikebilir. Ancak, biyolojik ve çevresel örneklerde bu radyonüklitlerin arasında çoğu durumda radyoaktif denge görülmez (Vajda vd. 1997). Bu nedenle, uygun teknikler kullanılarak ^{210}Pb ve ^{210}Po ayrı ayrı analiz edilmelidir.

Uranyumun bozunma zincirine göre ^{210}Pb 'nin ölçülebilmesi, ^{210}Po 'un alfa spektrometresi ile belirlenmesi ile ya da ^{210}Pb 'nin direkt olarak gama spektrometresiyle veya sıvı sintilasyon tekniği ile mümkündür. Bu teknikler basit ve yaygın olarak uygulanabilir olsa da, ^{210}Po ve ^{210}Pb arasında sürekli denge olmasını gerektirir (Villa vd. 2003, Al-Masri vd. 2010). ^{210}Pb , ayrıca ^{210}Pb ve ^{210}Bi arasında sürekli dengeye ulaşıldığında ^{210}Bi 'un Çerenkov sayımı ile de belirlenebilir (Villa vd. 2003, Hurtado vd. 2003). Çevresel örneklerde ^{210}Pb 'un belirlenmesi için yüksek sayım verimi, hassasiyeti ve düşük seviye doğal fon değerine sahip olan sıvı sintilasyon sayım sisteminin (LSC) kullanılması da son yıllarda yaygınlaşmış alternatif bir tekniktir. En önemli avantajı, LSC tekniğinde ^{210}Pb -

^{210}Po ölçülmesi için sürekli dengeye ulaşmak için beklenilmesi gerekmez (Villa vd. 2007). Bu tekniğin diğer bir avantajı ise, gama spektrometresinde var olan öz soğurma probleminin neden olduğu öz-soğurma düzeltilmesine ihtiyaç olmamasıdır (Blanco vd. 2004).

Bu çalışmanın amacı, göl ve nehir sediment örneklerinden kurşun ve polonyum elementleri için geliştirilen uygun radyokimyasal ayırma yöntemleri sonucunda, numunelerdeki beta yayınlayıcı ^{210}Pb (22,23 yıl) ve alfa yayınlayıcı ^{210}Po (138,4 gün) radyonüklitlerinin aktivite derişimlerini (Bq/kg) belirlemektir. Bu amaçla, kromatografik reçine kolonu kullanılarak bu radyonüklitlere özgü kimyasal ayırma yöntemleri ve radyoaktivite analiz yöntemleri uygulanmıştır. ^{210}Po gümüş disk üzerine spontan biriktirildikten sonra aktivite derişimi, yüksek enerji ayırma güçlü 450 mm^2 ve 600 mm^2 PIPS silikon dedektörleri ile belirlenmiştir. ^{210}Pb 'a ise farklı çöktürme yöntemleri uygulandıktan sonra aktivite derişimini belirlemek için puls şekil ayırımı (PSA) esasına uygun olarak Sıvı Sintilasyon Sayacı (LSC) tekniği kullanılmıştır. Sonuçlar iki yöntem arasında ve referans değerleriyle karşılaştırılmıştır.

^{210}Po düşük şiddetli gama ışınları $803,1\text{ keV}$ (%0,0011) yayınlaması yanısıra gerçekte $5,30433\text{ (7) MeV}$ (%99,99876 (4)) enerjili bir alfa yayınlayıcıdır ve özellikle yarıiletken silikon dedektörlü alfa spektrometresinde veya sıvı sintilasyon sayacı ile (LSC) α/β ayırımına dayanan bir yöntemle uygun sintilatör kokteyli kullanılarak ölçülebilir (Matthews vd. 2007).

^{210}Pb düşük enerjili beta parçacıkları ($E_{\text{max}}=20\text{ keV}$ (%81), 61 keV (%19)) ve gama ışınları ($46,539\text{ (1) keV}$ (% 4,252 (40)) yayınlamaları. Her iki durumda da düşük sayım etkinliğinden, kaynaktaki öz soğurmadan, ve dedektörün yüzeyine tutunmasından dolayı ölçüm zordur. Bu yüzden dolaylı ölçümler daha yaygındır. Örneğin alfa spektrometresinde ^{210}Po aracılığıyla yapılan dolaylı tayinler daha çok önerilmektedir. (Kim vd. 2001). ^{210}Pb 'u belirlemek için diğer dolaylı yöntemler, orantılı sayaç kullanılarak, %100 beta bozunumuyla anlık ürün olan ^{210}Bi (5,02 gün)'un oluşmasına (Peck ve Smith 2000), ya da sıvı sintilasyon sayacı (LSC) tekniğine dayanır (Wallner, 1997).

Bu tezin birinci bölümünde; ^{210}Po ve ^{210}Pb için radyokimyasal ayırma yöntemleri ile ilgili kuramsal temeller açıklanmıştır. İkinci bölümünde; materyal ve kullanılan deneysel

yöntemler verilmiştir. Tezin üçüncü bölümünde elde edilen bulgular sunulmuştur. Tartışma ve sonuç bölümünde ise uygulanan kimyasal ayırma yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları yönünden bir karşılaştırma için LSC ve alfa spektrometrisi teknikleri, elde edilen aktivite derişimleri esas alınarak yorumlanmıştır.



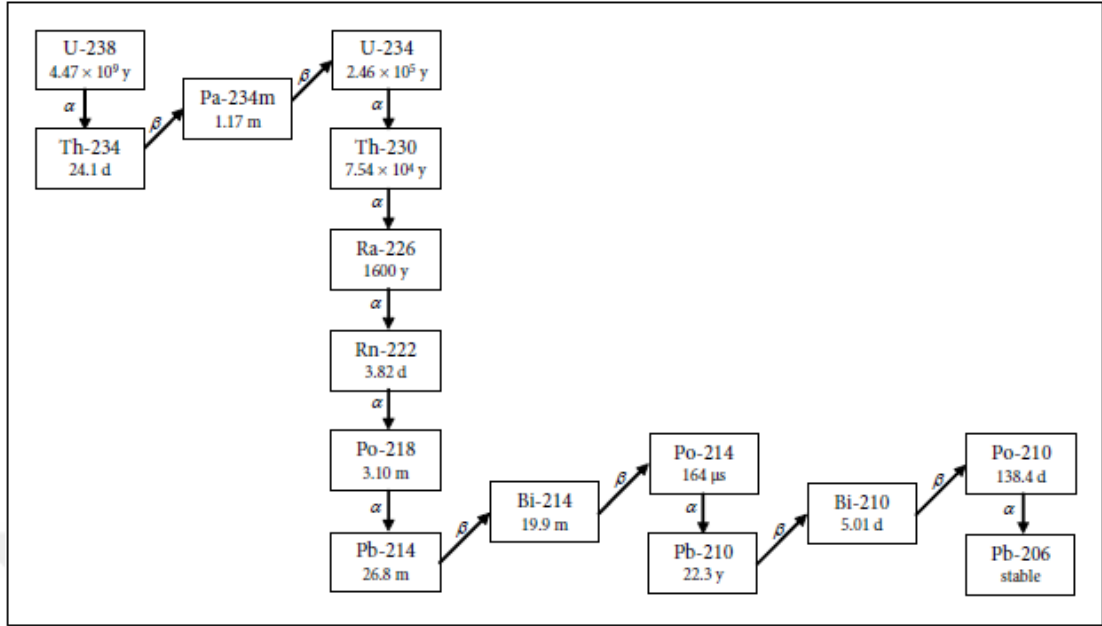
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Çevresel Doğal Radyoaktivite

Radyoaktif maddeler kaynağına bağlı olarak iki gruba ayrılır; doğal ve insan kaynaklı (antropojenik). Nükleer güç istasyonlarında yapay radyonüklitler, genellikle fisyon ürünleri ve transuranyum elementleri üretilir. Nükleer silah testleri veya nükleer kazalar nedeni ile kaydadeğer miktardaki fisyon ürünleri serbest kalıp, atmosfer üzerinden radyoaktif serpinti yoluyla geniş alanlara dağılır (Johansson 2008). Çevrede, ölçülebilir miktarda, yaklaşık 80 tane, doğal radyonüklit vardır. Kaynağına göre bu radyonüklitler dört gruba ayrılmıştır. Bunlar; ^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U ve ^{238}U gibi doğanın oluşumundan beri var olan en eski radyonüklitler ve bunların doğal bozunma zincirlerinden oluşmuş radyonüklitler, atmosferdeki nükleer reaksiyonlardan oluşan kozmik kaynaklı radyonüklitler ve nükleojenik radyonüklitlerdir (Johansson 2008). Doğal radyonüklitler, daha çok volkanik, fosfatlı, granit kayalarında yüksek derişimlerde bulunurlar. Bu kayalar ayrışmaya bağlı olarak zamanla ufalanarak çok küçük parçalar halinde yağmur veya sel sularıyla toprağına karışırlar ve böylece toprağın doğal radyoaktivitesini arttırlar. Suni tohumlama ve gübreleme (suni gübreler radyoaktif ^{32}P içermektedir) gibi bazı insan aktiviteleri de yerel toprağın yüzey radyoaktivitesini arttırır (Atabey 2013).

2.1.1 Uranyum-Radyum bozunma zinciri

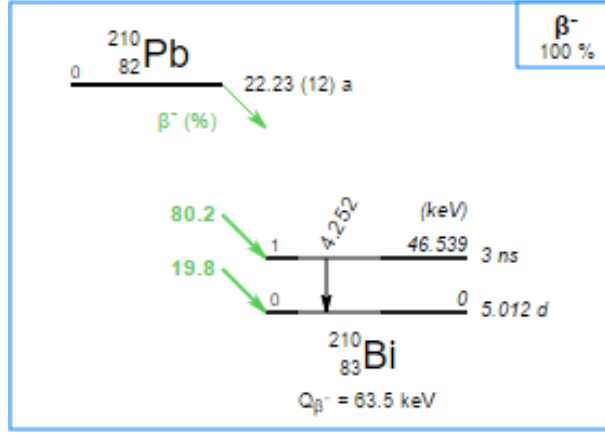
Uranyum-Radyum bozunma zinciri ^{238}U ile başlar, bu esnada ^{226}Ra ^{222}Rn 'ye, o da ^{210}Pb ve ^{210}Po 'a bozunur. Uranyum-Radyum bozunma zinciri Şekil 2.1'de verilmektedir. ^{238}U ana nüklitinin ($4,468 \times 10^9$ yıl), alfa ve beta bozunumu sonucu iki kısa ömürlü izotopu toryum ve protaktinyum oluşur. $2,455 \times 10^5$ yıl yarı ömürlü diğer uranyum izotopu, ^{234}U ise, protaktinyumun beta bozunumu sonucu oluşur. Daha sonra, sırasıyla ^{230}Th ($7,54 \times 10^4$ yıl), ^{226}Ra (1600 yıl), ve bir soy gaz olan ^{222}Rn (3,825 gün) alfa bozunumları ile oluşur. Bu nüklitlerin bozunma ürünleri arasında polonyum, bizmut ve ^{214}Po 'a kadar olan kurşun izotopları yer alır. Bunların her biri kısa yarı ömürlüdür (30 dakikadan az). Bir sonraki izotop ^{210}Pb 'dir ve yarı ömrü 22,3 yıldır. ^{210}Bi (5,013 gün) beta bozunumuyla oluşurken, diğer bir beta bozunumuyla da alfa yayıcı olan ^{210}Po (138,38 gün) ve nihayetinde de kararlı ^{206}Pb oluşur (Johansson 2008).



Şekil 2.1 ^{238}U bozunum zinciri (Lehto ve Hou 2011)

2.1.2 Kurşun

Doğal kurşun, dört kararlı izotopun karışımıdır. Bunlar ^{204}Pb (%1,4), ^{206}Pb (%24,1), ^{207}Pb (%22,1) ve ^{208}Pb (%5,4)'dur. Bu izotoplar, uranyum serisindeki ^{206}Pb , aktinyum serisindeki ^{207}Pb ve toryum serisindeki ^{208}Pb olmak üzere bozunma serilerindeki doğal radyoaktif elementlerin son ürünleridir. Kütleleri 183'den 214'e kadar olan (204, 206, 207 ve 208 hariç), diğer toplam 27 kurşun izotopunun hepsi radyoaktiftir (Gibson 1961). Uranyum, toryum ve aktinyum serilerindeki dört radyoaktif kurşun izotopu içerisinde sadece ^{210}Pb uzun ömürlüdür ($t_{1/2}=22,3$ yıl), diğer kurşun izotoplarının yarı ömrü ise 0,5-11 saat aralığındadır. ^{210}Pb beta bozunumuyla, önce ^{210}Bi 'a (5 gün) sonra da ^{210}Po 'a bozunur (Şekil 2.2). ^{210}Pb 'un maksimum beta enerjisi 63,5 keV'dir (şiddeti %16). Beta bozunmalarının çoğu (şiddeti %84, maksimum enerji 17 keV) ürün nükleit ^{210}Bi 'un uyarılmış durumu 46,5 keV'den geçer. İç dönüşümle son bulan bu uyarılmış durumlar çoğunlukla 46,5 keV'ik gama ışınlarının %4,3'üdür.



Şekil 2.2 ^{210}Pb bozunma şeması (<http://laraweb.free.fr/>)

Örnekteki ^{210}Pb 'un içeriği yeterince yüksekse ve ince pencereci yarı iletken dedektör 100 keV'den daha düşük gama ışınlarını dedekte edebiliyorsa, katı örnekten direkt olarak gama spektrometrisiyle ^{210}Pb ölçülebilir (Lehto ve Hou 2011). Bu yöntem, Villa ve arkadaşlarının (2007) ^{210}Pb 'u belirlemek için kullandıkları iki yöntemden birisidir. ^{210}Pb genelde sedimentasyon çalışmalarında ve sedimentlerin tarihlendirilmesinde kullanılır (Gibson 1961). Sediment yaşını belirlemek için yapılan çalışmalarda, gama spektrometresi analizinin kısa sürede yapılmasına olanak sağlar (Lehto ve Hou 2011).

Radyoaktif kurşun izotoplarının doğal serilerdeki varlığı onların izleyici olarak da kullanılmasını sağlar. Bilinen miktar kararlı kurşunun analizler öncesinde örneğe taşıyıcı olarak eklenmesi de gravimetrik olarak kimyasal verim hesaplanmasına olanak sağlar (Gibson 1961).

Radyoaktif kurşunun (radiolead) aktivitesi iki farklı yöntemle belirlenebilir. Bu yöntemlerden biri ürün nüklit olan ^{210}Po 'u ^{210}Pb 'dan ayırıp, ^{210}Pb 'un bozunmasından ^{210}Po 'un yeniden oluşmasını beklemektir. ^{210}Po ile dengede olan ^{210}Pb örnekteki başlangıç ^{210}Pb aktivitesini temsil eder (Hurtado vd. 2003, Vesterbacka ve Ikäheimonen 2005). Tam dengenin oluşmasını beklemek uzun zaman gerektirdiğinden alışlagelmiş bir durum değildir (Lehto ve Hou 2011).

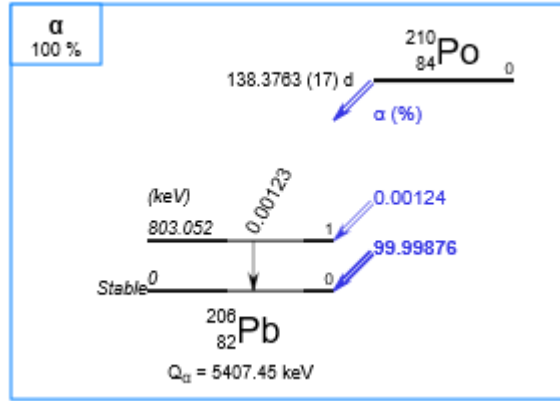
^{210}Pb 'u belirlemenin diğer bir yolu da kurşunu polonyumdan ve diğer radyonüklitlerden ayırdıktan sonra beta aktivitesinin belirlenmesidir. Bunun için de iki alternatif vardır. Birincisi; ayırmadan hemen sonra ^{210}Pb 'dan yayımlanan 64 keV'lik beta enerjisinin

(Auger elektronları ve X-ışınlarıyla birlikte) sıvı sintilasyon cihazı veya ince pencereci orantılı sayaçta ölçülmesidir (Villa vd. 2005). Burada ölçümün ayırmadan hemen sonra yapılması önemlidir çünkü ürün nüklit ^{210}Bi 'un oluşması hemen başlar ve fazladan pulsların oluşmasına sebebiyet verir.

İkinci alternatifte ise ^{210}Bi 'un oluşması beklenir ve ardından sıvı sintilasyon sayacı veya orantılı sayaçta ölçülür (Hurtado vd. 2003, Sirelkhatim vd. 2008). ^{210}Pb ve ^{210}Bi arasındaki tam dengenin oluşması için 2 ay beklemek yerine, ^{210}Bi 'u ^{210}Pb 'dan ayırıp ^{210}Bi 'u ayrıca ölçmek de mümkündür (Nevissi 1991). ^{210}Bi 'un yarı ömrü 5 gün olduğundan büyümesi için 2 hafta süre başarılı bir ölçüm için yeterlidir. ^{210}Bi 'un yardımıyla gerçekleştirilen ölçümlerin avantajı, ölçümün ^{210}Pb 'un ayırımından hemen sonra yapılmasının gerekmemesi ve ayrıca ^{210}Bi 'un beta enerjisinin (1164 keV), ^{210}Pb 'unkinden (63,5 keV) fazla olmasıdır (Lehto ve Hou 2011).

2.1.3 Polonyum

Polonyumun herhangi bir kararlı izotopu yoktur. ^{210}Po doğadaki polonyumun en uzun ömre sahip olan izotopudur ve yarı ömrü 138 gündür. Polonyumun diğer doğal izotopları 0,3 ps ile 3 dakika arasındaki yarı ömürlere sahiptir. Ana nüklit olan ^{210}Pb 'un bozunması sonucu, yarı ömrü kısa olsa da, ^{210}Po 'un doğada varlığı devamlı korunur. ^{210}Pb beta bozunumu yaparak ^{210}Bi ve ^{210}Po 'a bozunur. ^{209}Bi 'den üretilen diğer iki polonyum izotopu ^{209}Po ve ^{208}Po , ^{210}Po analizlerinde kimyasal verimi belirlemek için izleyici olarak kullanılırlar. Bu nedenle diğer radyoaktif polonyum izotopları verim belirlemek için kullanılabilir. Gama yayınlama olasılıkları çok düşük olduğundan bu üç izotop ^{208}Po , ^{209}Po ve ^{210}Po pratikte saf alfa yayıcılarıdır (Lehto ve Hou 2011). ^{210}Po bozunma şeması Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 ^{210}Po bozunma şeması (<http://laraweb.free.fr/>)

Pratikte ^{210}Po 'un belirlenebilmesi için kullanılan en yaygın yöntem spontan biriktirmedir. Sediment tabakalarının yaş tayinleri genelde ana nükleit ^{210}Pb yerine ^{210}Po 'un aktivitesi ölçülerek gerçekleştirilir çünkü polonyumun ölçümü daha doğru sonuçlara ulaştırır. ^{210}Po ve ^{210}Pb izotoplarının radyokimyasal dengede oldukları varsayılır. Direkt olarak atmosferden gelen ^{210}Po , kısa yarı ömrü nedeniyle birkaç yılda bozunur ve sadece sedimentin yüzey katmanında ^{210}Pb 'ye göre daha yüksek derişimde olabilir. ^{210}Po 'un birikmesi, ^{210}Pb 'un birikmesinin sadece %10-30'udur. Bu nedenle yüzey katmanında bile, denge değeri ile karşılaştırıldığında ^{210}Po fazlaca mevcut değildir (Lehto ve Hou 2011).

2.2 Radyokimyasal Yöntem ile ^{210}Po ve ^{210}Pb 'nin Belirlenmesi

^{210}Po 'un radyokimyasal ayrımı, ilk olarak numuneye izleyici (^{208}Po veya ^{209}Po) eklenmesiyle başlar. Güçlü nitrik asit ya da kral suyu (aqua regia) ile sediment/toprağın çözeltiye alınması ve hidrojen peroksit ile içindeki organik maddelerin elimine edilmesiyle devam eder. Örneğin çözünmesi ve organik maddelerin parçalanması için literatürde üç yöntem yaygındır; açık sistemlerde ıslak küllendirme, basınçlı kaplarda asitle parçalama ve mikrodalga ile parçalama (Mathews vd. 2007, Lehto ve Hou 2011). Ancak bu işlemler esnasında ^{210}Po , buharlaşma nedeni ile kaybolabilir (Svetlik vd. 2010, Mathews vd. 2007). Özellikle, analiz edilen örnekteki organik maddenin yanmasının polonyum kayıpları üzerinde büyük bir etkisi olması muhtemeldir (Svetlik vd. 2010). Bu nedenle, ^{210}Po örneklerinin hazırlanması ve analizinde buharlaşma nedeni ile olabilecek kayıplar için önlem alınmalıdır. Mathews vd. (2007)'in araştırmasında, biyolojik

materyallerin analizi esnasında sıcaklık 100°C'nin üzerine çıkmaya başladığında kayıpların olmaya başladığı ve sıcaklık 300°C'ye yükseldiğinde ise ^{210}Po 'un %90'ından fazlasının buharlaşmaya bağlı olarak kaybolabileceği belirtilmiştir. ^{210}Po kayıplarını önlemek için asitle soğuk liç işlemi de tercih edilebilir (Vreček vd. 2004). Soğuk liç işlemi için Vreček vd. (2004), derişik HF ve HNO_3 (4:1) ya da 150 mL 8M HNO_3 ve 40–50 ml of 30%'luk hidrojen peroksit kullanmıştır. Vajda (1995) ve Jia vd. (2000) ise sediment ve toprak örnekleri için farklı miktarlarda ve derişimlerde HF, HNO_3 ve HCl ile teflon beherde kuruyuncaya buharlaştırarak asitle parçalama yapmıştır. Blanco vd. (2004) ve Shakhashiro vd. (2012) ise asitle parçalanma işlemini basınç altında mikrodalga fırın ile yapmışlardır.

Toprak/sediment örneğine uygulanan asitle liç işleminden sonra ^{210}Pb , çöktürme (ör. PbSO_4 , PbCrO_4 , veya PbC_2O_4 ile çöktürme) (Jia vd. 2000, Vreček ve Benedik 2003, Blanco vd. 2004, Villa vd. 2007, Şimşek ve Çağatay 2014;), katı faz ekstraksiyonu (ör. Sr ve Pb reçine) (Vajda vd. 1997, Vreček vd 2004, Shakhashiro vd. 2012), sıvı faz ekstraksiyonu (ör. Porex) (Wallner 1997, Peck ve Smith 2000), iyon değişimi (Jia vd. 2000, Jia vd. 2001) ya da bu tekniklerin kombinasyonları şeklinde ayrılabilir.

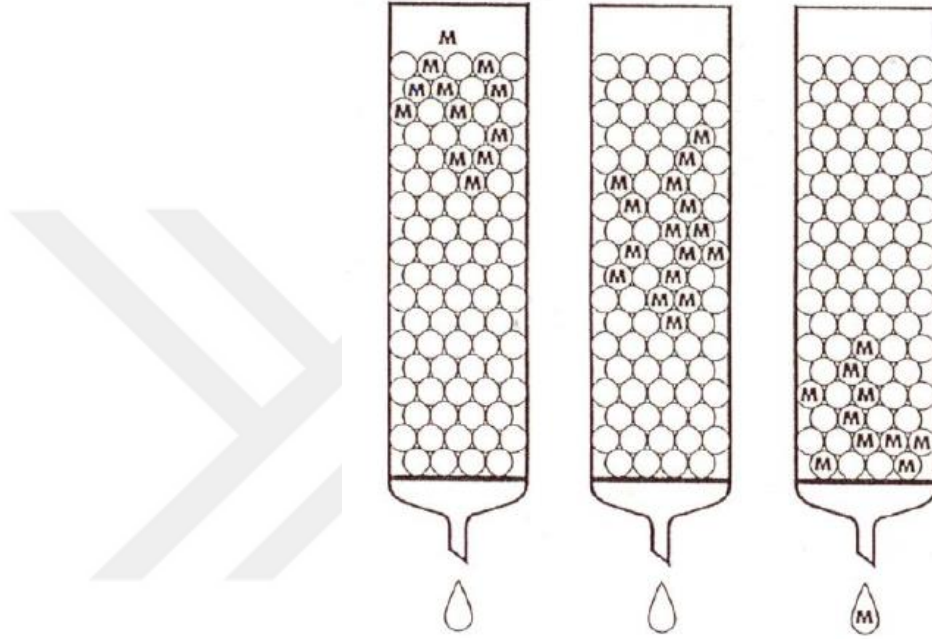
^{210}Pb 'un İyon Değişirme Kromotografisi ve Çöktürme ile Ayrılması

Polonyumun ayrılmasından sonra, polonyumun büyümesini beklemeye gerek kalmadan kurşun, kurşun sülfid (PbS) ya da kurşun sülfatta (PbSO_4) kısmi miktarda çözünür halde, çöktürme yoluyla ayrılabilir. Sülfid ya da sülfat şeklinde çöktürmeden önce iyon değişimi kromotografisi ile bizmut çözeltiden ayrılır. Bu yöntemde ^{210}Po ve ^{210}Pb 'nin kimyasal verimini belirleyebilmek için sırasıyla ^{209}Po izleyici ve kararlı kurşun toprak numunesine başlangıçta eklenir. Toprak örneği asitle parçalanır ve ^{210}Po örnekten Ag diske spontan biriktirme yoluyla çöktürülür. Daha sonra ^{210}Pb 'un beta yayınlayan ürünü ^{210}Bi , iyon değişimi kromotografisi ile çözeltiden ayrılır (Lehto ve Hou 2011).

^{210}Pb 'un Ekstraksiyon Kromotografisi ile Ayrılması

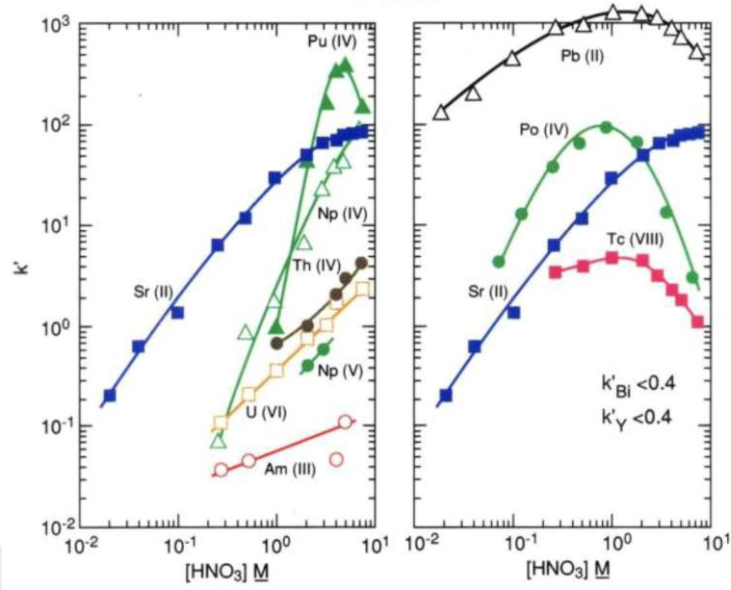
^{210}Pb 'nin ekstraksiyon kromotografisi yöntemi ile ayrılması Eichrom/Triksem'in Pb reçinesi ya da hemen hemen aynı özellikteki Sr reçinesi kullanılarak gerçekleştirilebilir. Sr reçinede de Pb reçine gibi inert (etkisiz) organik polimere emdirilmiş 18-taç-6 taç eter

bulunur. Pb'un reçineden sıyrılmasına yardımcı olan reçinedeki çözücü, 1oktanol yerine Pb reçinede izodekanoldur (Eicrom 2014). Şekil 2.4'te reçine doldurulmuş kromotografik kolondan kurşunun yıkanarak alınması gösterilmektedir. Burada M, kurşun elementini temsil eder. Bu reçinelerin oldukça benzer olmalarının yanında Sr reçine kurşunun ayrılmasında da yaygın olarak kullanılır. 18-taç-6 taç eter, kurşun ile stronsiyumla olduğundan bile güçlü bir kompleks oluşturur (Vajda 1997, Lehto ve Hou 2011).



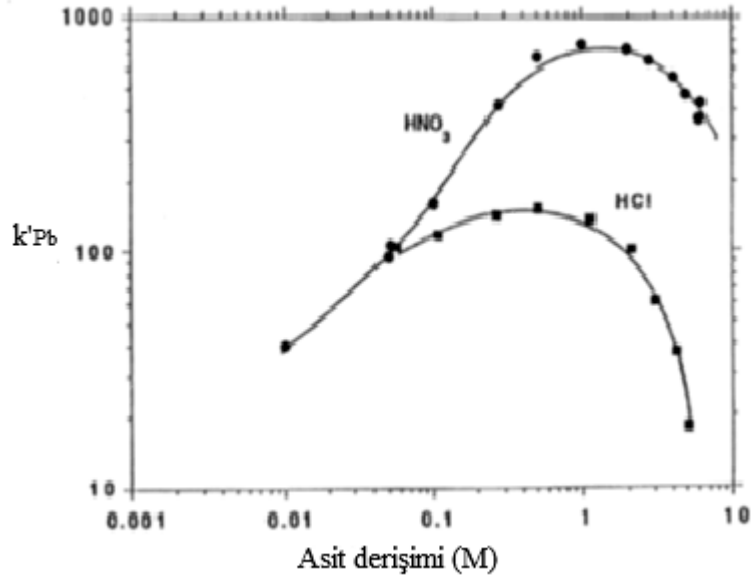
Şekil 2.4 Reçine oldurulmuş kromotografik kolondan kurşunun yıkanarak alınması (Eichrom 2014)

Literatürde elementlerin kolonda farklı reçineler tarafından tutulmaları üzerine veriler bulunmaktadır (Horwitz vd. 1992,1994). Bu çalışmalar kullanılarak, elementi kolonda tutmak ve ayırmak için ihtiyaç duyulan asit çeşidi ve derişimine karar verilebilir. Bu veri, üreticinin kapasite faktörü grafikleri ile sağlanabilir. Kapasite faktörü (k') element yıkantıda maksimum derişime ulaştığı zaman hedef elementi kolondan yıkamak için kullanılan kolon hacimlerinin sayısıdır. k' değeri 100'den büyük ise, element kolonda tutulurken, k' değeri 10'un altına düştüğünde elementin kolondan daha kolay yıkandığı bu grafiklerden anlaşılır. Sr reçinede kapasite faktörünün (k') nitrik asit konsantrasyonuna bağlı grafikleri Şekil 2.5'te verilmiştir. Burada Sr reçinede bütün nitrik asit derişimlerinde kurşunun tutulduğu, ancak 0,1 M'dan düşük ve 5M'dan yüksek nitrik asit derişimlerinde polonyumun kolondan yıkandığı görülmektedir.



Şekil 2.5 23-25°C’de çeşitli iyonların Sr reçinede nitrik asit derişimine bağı kapasite faktörleri (Eichrom 2014)

Kurşunun Pb reçinede farklı derişimlerdeki nitrik asit ve hidroklorik asitte tutulmasına ait kapasite faktörü grafiğı Şekil 2.6’da verilmiştir. Asit olarak HCl kullanıldığında, maksimum tutulma 0,05M ile 2M HCl aralığında gözlenir. Bu değerlerin altında ve üstündeki derişimlerde reçinede tutulum azalım gösterir. 0,05M ve üzeri nitrik asit derişimlerinde ise kurşun reçinede daha yüksek miktarda tutulur ($100 < k'_{Pb} < 800$). Bu da kurşunun aynı derişimdeki hidroklorik asite göre nitrik asitte daha iyi tutunduğunu göstermektedir (Vajda vd. 1997).



Şekil 2.6 Pb reçine’de kurşunun asit derişimine bağı kapasite faktörü (Eichrom 2014)

Araştırmalarda, ekstraksiyon kromatografik kolondan ilk sıyrılan ²¹⁰Po’dur. Ardından da ²¹⁰Pb farklı derişim ve hacimlerdeki asitler kullanılarak kolondan yıkanır. Vrecek ve Benedik (2003), Vrecek ve arkadaşları (2004), Shakashiro (2012), çalışmalarında 6M HNO₃ ile ²¹⁰Po’u ve ardından 6M HCl ile de ²¹⁰Pb’u ayırmışlardır. Kolondan ayrılan kurşun daha sonra sülfat ya da oksalat olarak çöktürülür. Bu sayede gravimetrik olarak verim belirlenir. Bu işlemin ardından çökelti çözünür, sintilasyon kokteyli ile karıştırılarak sıvı sintilasyon sayım sisteminde (LSC) analiz edilmek üzere bekletilir. Kolondan ayrılan polonyum ise spontan biriktirme işlemiyle disk üzerine alınır.

Polonyum bu şekilde kolondan ayrılıp analiz edilebileceği gibi, kolondan ayırma işlemi yapılmadan da çözeltiliye alınmış örnekten ayrılabilir. ²¹⁰Po’un ayrılması için standart yöntem, ²¹⁰Po’un metal (gümüş, bakır veya nikel) disk üzerine spontan biriktirilmesidir (Hurtado vd. 2003, Vreček vd. 2004, Vesterbacka ve Ikaheimonen 2005, Benedik vd. 2009). Bu yöntemde spontan biriktirme öncesinde asit çözeltisine, ortamdaki Fe⁺³ iyonlarının Fe⁺²’ye indirgenmesi için, askorbik asit eklenir çünkü ortamda Fe⁺³ iyonları var ise, polonyumun birikme etkinliğini düşürür (Clayton 1995). Askorbik asit eklenmesi sayesinde biriktirme daha etkin ve yüksek verimli olur. Askorbik asit, sadece ortamdaki Fe⁺³ iyonlarının indirgenmesini değil, polonyum iyonlarının da indirgenmesini desteklediği düşünülmektedir (Johansson, 2008). Vajda (1995) çözeltiyi 80°C’de 90 dakika boyunca karıştırarak polonyumu spontan biriktirirken, Ehinger (1986) polonyum

biriktirmek için optimum parametreleri 90 - 100°C'de 3 saat olarak olmasının uygun olduğunu ifade etmiştir. Vesterbacka ve Ikaheimonen (2005) gümüş diske 60°C'de polonyumu 4 saat spontan biriktirerek %76,5 verim elde etmiştir. Bu süre 7 saate uzatıldığında sadece %6'lık bir verim artışı gözlemlenmiştir. Smith ve Hamilton (1984) ise, polonyumu 19 mm yarıçaplı dönen (100–150 radyan⁻¹) gümüş diske pH 1,5–2 ve 80°C'de 2 saat spontan biriktirerek %95'den yüksek verim elde etmiştir. Benedik vd. (2009) polonyumu bakır diske pH 1 ve 90°C de 4 saat spontan biriktirerek yaklaşık %78 verim elde etmiştir. Diğer yandan nikel veya paslanmaz çelik diske elektrobiriktirme yöntemi (Cowen vd. 1977, Johansson, 2008, Uesugi vd. 2010) de kullanılabilir. Uesugi vd. (2010) askorbik asidi elektrolit çözeltisine ekleyerek, 0,2 A akımda 2 saat polonyumu elektroliz yöntemiyle biriktirmiştir. Bu çalışmada, Pt tel anot ve paslanmaz çelik disk katot olarak kullanılmıştır. Johansson (2008) hem gümüş ve nikel diske polonyumu spontan biriktirmiş hem de paslanmaz çelik diske 0,2 A akım uygulayarak 5 saat süre ile polonyumu elektroliz yöntemiyle biriktirmiştir. Nikele 5 saat spontan biriktirme ile verim %76, gümüşte ise %80 elde edilmişken, paslanmaz çeliğe elektro biriktirme verimi %56 bulunmuştur.

2.3 Sıvı Sintilasyon Sayım (LSC) Sistemi Çalışma Prensipleri

Sıvı sintilasyon sayım sistemi (LSC) çevredeki hem doğal hem de insan kaynaklı (antropojenik) radyonüklitlerin ölçümünde kullanılır. LSC ölçüm tekniği, çevre radyoaktivitesinin izlenmesi (< 1Bq/L), herhangi bir nükleer kaza anında radyoaktif kirlenmenin boyutunun tespit edilmesi ve halk sağlığı için gerekli önlemlerin alınması amacıyla beta yayınlı belirli radyoizotopların nitel ve nicel analizinde kullanılan geçerli bir yöntemdir. Nükleer adli bilimlerde de faydalanılan bir tekniktir. Bu teknik, PMT'nin yüksek sintilasyon verimi nedeniyle daha kısa sayım süresinde yüksek sayım istatistiği vermesi sonucu kesinliği ve doğruluğu daha yüksek, tekrarlanabilir sonuçların elde edildiği güvenilir bir tekniktir (Yücel vd. 2013). Ayrıca bu yöntem, suda çözülmemiş çevresel numunelerin sıvı faza alınarak sayılmasına da olanak sağlar (Güven 2015, Salolen vd. 2012). LSC tekniği, radyoaktivite içeren örneğin çok az miktarının (7-15 ml) cam veya plastik vialle sintilasyon kokteyli adı verilen bir çözücü ekleyerek uygulanır.

2.3.1 Sintilasyon kokteylinin bileşenleri

Sintilasyon kokteyli temelde sıvı sintilatörler ve çözücülerden oluşur. Sintilatör, radyonüklitin yayınladığı enerjiyi soğurarak bir sintilasyon ışığı yayarlar. Sintilasyon kokteylleri iki ana gruba ayrılır: emülgatör ve organik kokteyller. Organik kokteyl bileşenleri organik aromatik çözücü ve sintilatördür. Emülgatör kokteyl bileşenleri ise organik aromatik çözücü, emülgatör ve sintilatördür.

2.3.1.1 Çözücü (Solvent)

Kokteyllerde çözücü kullanılmasının amacı, örnek ile sintilatörü çözmek ve radyoizotoptan sintilatöre enerji transferini sağlamaktır. LSC’de kullanılan geleneksel aromatik çözücülerini toluen, ksilen ve psödokümen (1,2,4-trimetilbenzen)dir. Bunlar, çözücü içindeki π elektronlarının yüksek yoğunluğu nedeni ile etkin çözücülerdir ve yüksek sayım verimi elde edilmesini sağlarlar. Bu kokteyller toksik, yanıcı, buhar basıncı, kokusu ve plastiklerden geçmesi problemleri nedeni ile yerini daha güvenli yeni nesil kokteyllere bırakmıştır (Thomson 2003). Bu kokteyller DIPN (di-izopropilnaftalen), PXE (fenilsililetan) ve LAB (dodesilbenzen)dir. Bu çözücüler yüksek tutuşma derecesi ($>145^{\circ}\text{C}$), düşük buhar basıncı (20°C ’de <1 mm Hg), düşük toksisite ($\text{LD}_{50} > 3000$ mg/kg), düşük koku seviyesi ve plastiklerden geçmemesi ile karakterize edilir. Ayrıca DIPN ve PXE klasik çözücülere kıyasla daha yüksek sayım verimine olanak sağlar (Thomson 2003, Edler 2006). Bu tez çalışmasında DIPN çözücüsü içeren Optiphase Hisafe 3 kullanılmıştır.

2.3.1.2 Sintilatör

Fluor ya da sintilatör, nükleer enerjiyi ışık fotonlarına dönüştürür. Tüm LSC kokteylleri genelde iki sintilatör içerir. Birincil sintilatör parçacığın başlangıç enerjisini soğurur. Ancak, salınan ışığın dalga boyu (<400 nm) fotoçoğaltıcı tüpün optimum dedeksiyon dalgaboyu (yaklaşık 420 nm) ile eşleşmez. Bu nedenle, ikincil sintilatör ya da dalga boyu kaydırıcı kullanılır. İkincil sintilatörler ayrıca elektronca zengin bileşenler olup, kolayca uyarılabilirler. Etkin bir sintilatörün yüksek fluoresans kuantum etkinliği (ya da yüksek foton verimi), kısa fluoresans bozunma süresi, yeterli çözünürlüğü ve sönmeme ajanlarına karşı düşük hassasiyete sahip olmalıdır (Thomson 2003, Edler 2006).

Oksazoller, oksadiazoller, fenilenler, p-oligofenilenler, stilbenzenler, benzooksazoller, benzooksazolil tiyofenler, pirazolinler ve nitriller potansiyel sintilatörlerdir. En yaygın kullanılan birincil sintilatör PPO (2,5-difeniloksazol)dur. İkincil sintilatör olarak da birçok sintilatör mevcuttur ancak en yaygın kullanılan ikincil sintilatör *bis*-MSB (*p-bis*-(*o*-metilsitril)benzen)dir. Ticari olarak piyasada bulunan LSC kokteylleri PPO ve *bis*-MSB bileşimine dayanır (Thomson 2003, Edler 2006).

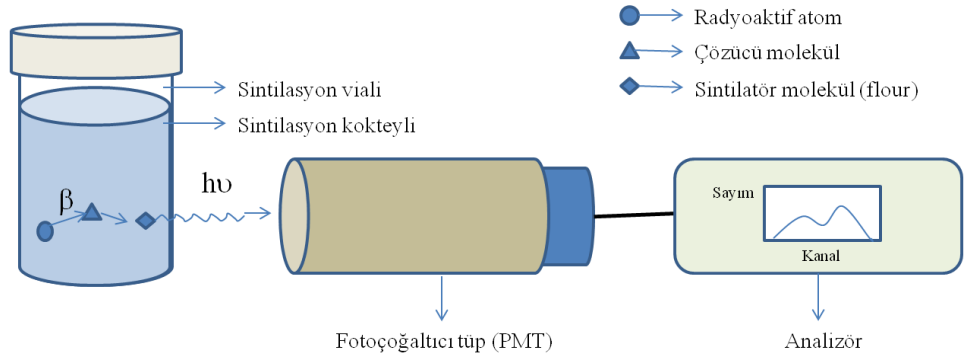
2.3.2 Sintilasyon süreci

Sıvı sintilatör içindeki yüklü parçacıklar veya fotonlar, fotofiziksel ve fotokimyasal değişiklikleri içeren dört süreci içerir. Bunlar,

1. Çözücünün (solvent) enerjisi soğurması
2. Çözücünün uyarılması
3. Çözücüden çözünen (solute) enerji transferi
4. Çözünenin floresans emisyonu (ilk uyarılmış birincil (singlet) durumdan taban duruma geçiş)

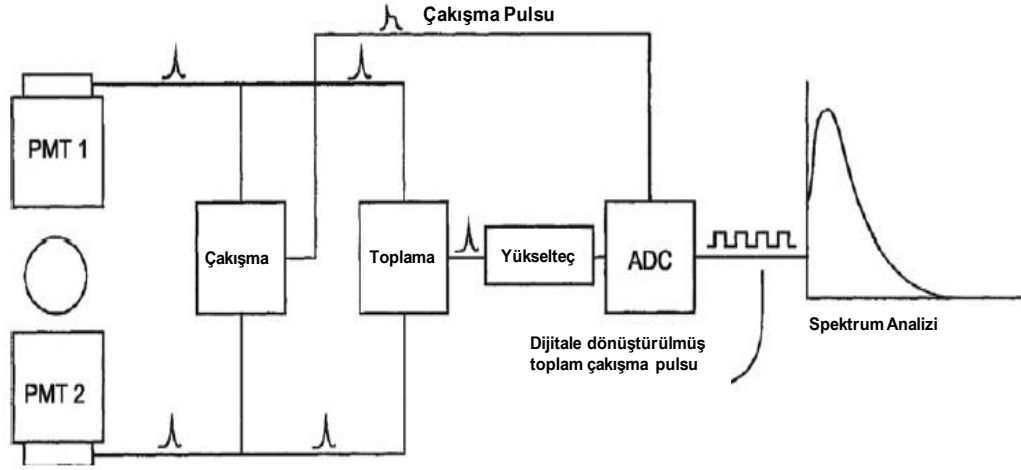
Sintilasyon sürecinde, örneğin beta parçacıkları çözücünün moleküllerini uyarır ve buradan enerji, sintilatör moleküllerine transfer edilir. Sıvı sintilasyon kokteylleri radyoizotopların yaydığı enerjisi soğurur ve parıldama (sintilasyon) şeklinde bu enerjisi yeniden yayınlar. Bu iki işlemi yani, soğurma ile yeniden ışık yayılımını gerçekleştirmek için kokteyl, iki temel bileşeni, çözücü ve çözünen (fluor ya da sintilatör) içerir. Çözücü, enerji soğurma olayının büyük kısmını gerçekleştirmektedir. Çözücü içinde çözülmüş floresans moleküller, soğurulan enerjisi ışığa dönüştürür (National Diagnostics Laboratory Staff 2004).

Sıvı sintilasyon sayımında uyarılma enerjisi, iyonize olan parçacığın kinetik enerjisi formundadır. Bu enerji, nükleer emisyon ya da iyonize olmayan nükleer emisyon ile sintilatör çözeltisindeki malzemenin ikincil etkileşimleri ile oluşur. Esasen, tüm birincil uyarılmalar, uyarılmış çözücü moleküllerin oluşumu ile sonuçlanır. Enerji, çözünen molekül tarafından tuzaklanana kadar bir çözücü molekülden diğerine aktarılır. Eğer ikincil bir çözünen varsa, enerji birincil çözünenen ikincil çözüneneye yani tuzaklandığı yere transfer edilir. Son olarak enerji, karakteristik bir floresan türü olan foton olarak açığa çıkar (Horrocks 1974). Sintilasyon süreci Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7 Sıvı sintilasyon sayımında salınan radyasyonun kaydedilmesi

LSC’de normalde iki adet fotoçoğaltıcı tüp (PMT) vardır. Ancak üç PMT’li sistemlerde vardır. Bu tez çalışmasında, vial, içindeki sintilasyonu eş zamanlı dedekte edebilen bu PMT’ler arasına özel bir mekanizma (konumlayıcı asansör) yerleştirilir. Açığa çıkan fotonların dedeksiyonu, aynı anda PMT’ler tarafından algılanır, ayrı ayrı, ancak eş zamanlı bir elektrik pulsu üretilir. Bu pulslar ön yükselteci, lineer yükselteci ve ayırıcı devresinden geçtikten sonra bir çakışma devresi üzerine yönlendirilir. Çakışma devresi, iki PMT’ye gelen elektrik pulslarından sadece eş zamanlı üretilenlerini (yaklaşık 20 ns içinde çakışabilen) sayıcıya gönderir ve burada pulslar kaydedilir. Böylece PMT tarafından üretilen ve elektronik gürültüye sebep olan pulsların kaydedilmesi önlenmiş olur. Bu durumda elektronik gürültüyle kaynaklanan doğal fon sayımı da en aza indirilmiştir olur. Puls yüksekliği, analog-dijital dönüştürücüde (ADC) parçacığın enerjisini ifade eden dijital bir değere çevrilir, analizörü geçer ve her kanaldaki puls sayısı çıktı olarak alınır (Şekil 2.8). Her kanal, çoklu kanal analizörünün (MCA) hafıza biriminde bir adrese karşılık gelir. Bu sayede numune analiz edilmiş olur ve spektrum, radyasyonun enerjisi ya da kokteylde çözünen radyoaktif maddenin miktarı hakkında bilgi verir.



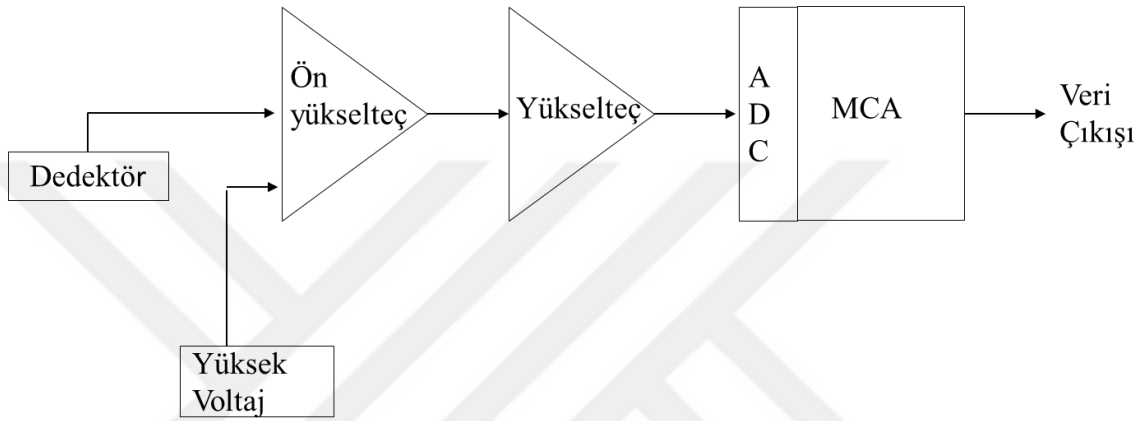
Şekil 2.8 Çift PMT'li LSC'de sinyal toplanması

2.4 Alfa Spektrometresi Çalışma Prensibi

Alfa spektrometrik yöntem; yüksek sayım verimi nedeniyle yüksek hassasiyeti olan bir nükleer analiz tekniğidir. Herhangi bir alfa yayınlıyıcı radyonüklit için dedeksiyon sınırı mBq/L veya mBq/kg mertebesindedir. Alfa spektrometresinin kendi doğal fon sayımı oldukça düşüktür. Bu teknik, alfa yayınlıyıcı radyonüklit analizlerinde yaygın olarak uygulanan, radyoanalitik bir tekniktir. Alfa spektrometresi, yüksek aktiviteli nükleer maddelerin alfa yayan radyonüklitlerinin analizinden, düşük ve çok düşük aktiviteli çevresel numunelere kadar geniş bir alanda uygulanabilir. Bazı özel uygulamalarda, oldukça az miktarda (mg-g mertebesinde) numune hazırlanarak alfa spektrometresinde sayım almak mümkündür. Bunun anlamı numunedeki ilgili elementin izole edilerek ayrı bir kaynak olarak hazırlanması ve sayılmasının zorunluluğudur. Bu yöntemin temel dezavantajı, ilgilenilen radyonüklitin diğerlerinden kimyasal işlemlerle ayrılmasını zorluğudur.

Alfa spektrometresinin esas kısmını dedektör oluşturur. Alfa spektrometresinde, ayırma gücünün yüksek olması nedeniyle en sık kullanılan dedektörler, PIPS (Passivated Ion-implanted Planar Si) dedektörleridir. PIPS dedektörleri, yük üretimindeki küçük kayıplara izin verecek kadar ince ve paralel bir altın pencereye sahiptir. Altın pencere mekanik etkilere karşı dirençlidir ve temizlenebilir. Kaçak akım çok azdır.

Dedektörle parçacığın etkileşiminden sonra dedektörde elde edilen sinyaller, puls şekillendiriciden sonra ADC vasıtasıyla farklı yükseklikteki pulslara karşılık digitale dönüştürülerek, çok kanallı analizör (MCA) hafızasında alfa puls-yüksekliği spektrumu elde edilir. (Şekil 2.9) Mevcut alfa spektrometrisi, dedektörü ve kaynağı çevreleyen bir vakum odası içindedir. Vakum ünitesi genellikle vakum pompası, vakum ölçer ve istenilen atmosfer altı basıncı (örneğin <200 torr) ayarlamaya yarayan vakum kontrol sistemini içerir.



Şekil 2.9 PIPS dedektörlü alfa spektrometresinin prensip şeması

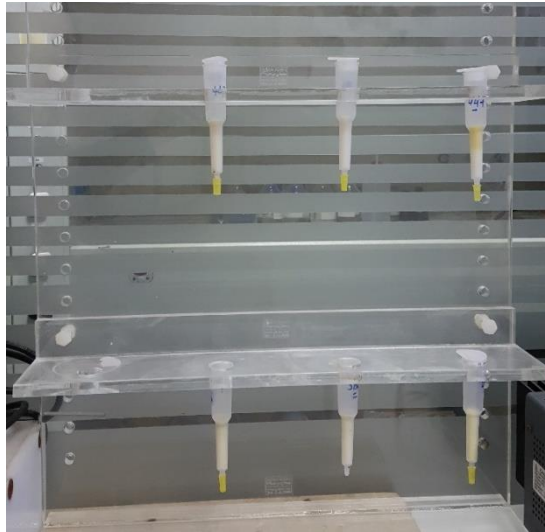
Si yarıiletken dedektörlerin özgün verimi %100 olduğundan, sayım veriminin belirlenmesi, radyoaktif kaynakla dedektör arasındaki katı açının hesaplanması ile gerçekleştirilebilir (Vajda vd 2012). Yarı iletken dedektörlere 1-2 cm yakın yerleştirilen kaynaklar için sayma verimi yaklaşık %20-40 aralığındadır. Bu çalışmada, dedektör verimi, çoklu nüklit alfa disk kaynak yardımıyla deneysel olarak belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

Bu tezde yöntem validasyonu için Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'ndan (IAEA) alınan, farklı matrislere sahip, aktivitesi bilinen iki sertifikalı referans malzeme (CRM) kullanılmıştır. Bunlar 15 Kasım 2009 referans tarihli, IAEA-447 kodlu yosunlu toprak ve 1 Ağustos 1996 referans tarihli, IAEA-384 kodlu Fangataufa gölet sedimentidir. Bunlardan IAEA-447, IAEA-384 materyaline görece yüksek aktiviteli olup ^{210}Pb (^{210}Po) aktivitesi 420 ± 20 (423 ± 10) Bq/kg'dır. IAEA-384'ün ^{210}Pb (^{210}Po) aktivitesi ise 22 ± 1 Bq/kg'dır.

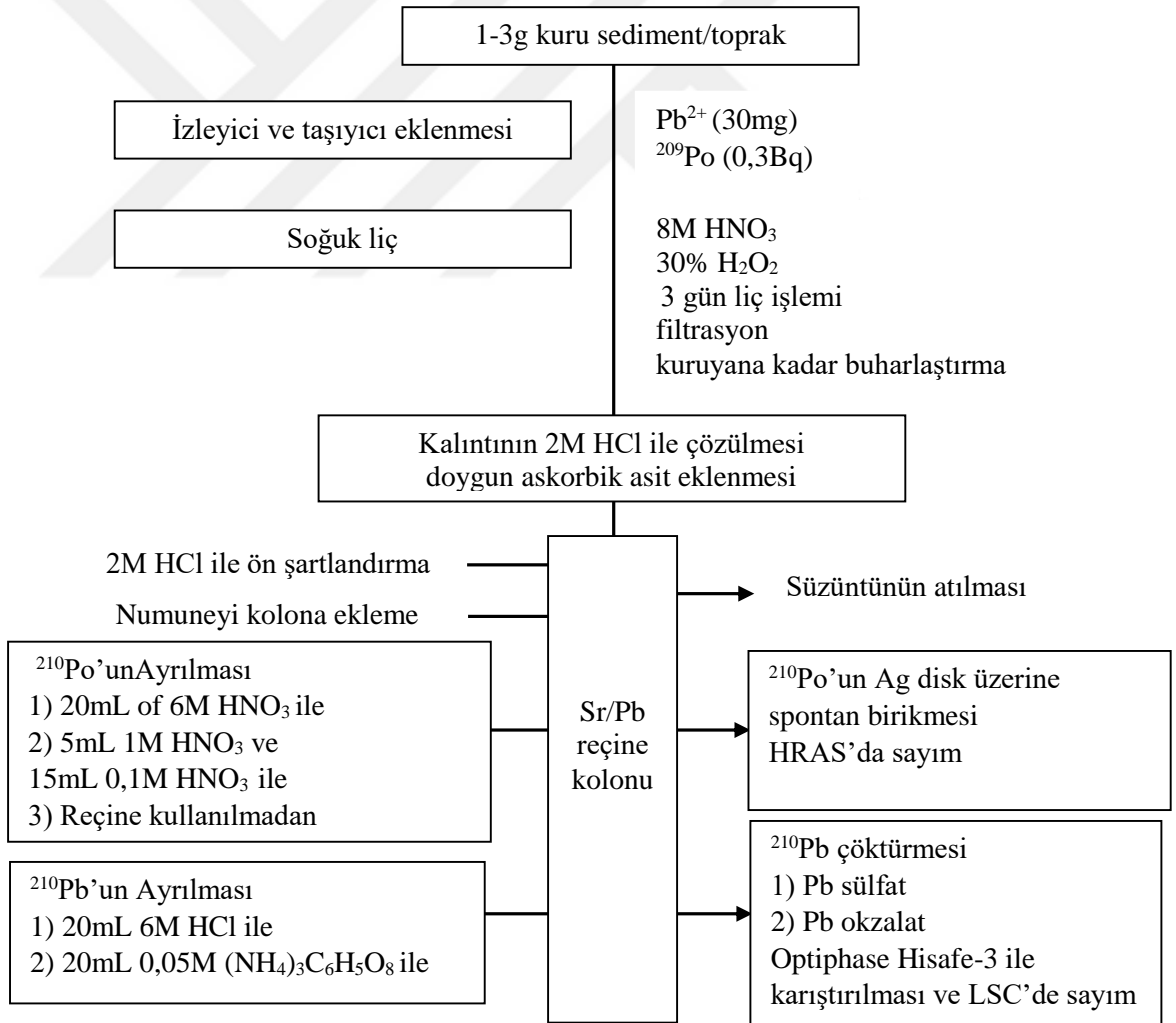
^{210}Pb ve ^{210}Po radyonüklitlerini toprak ve sediment örneklerinden ayırmak için 100-150 μm parçacık büyüklüğünde Sr/Pb reçine (Eichrom Technologies Inc.) ve ekstraksiyon kromotografik kolonları (Bio-Rad Lab.) (Şekil 3.1) kullanılmıştır. ^{210}Po 'un kimyasal verimini belirlemek için $97,87\pm 3,1$ Bq aktiviteli (Referans tarihi: 1 Şubat 2014) ^{209}Po izleyicisi (Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH) kullanılmıştır. Polonyumun spontan biriktirilmesi için kullanılan gümüş diskler %99,99 saflıkta olup, farklı boyutlarda (26 mm, 25,4 mm, 19 mm) farklı firmalardan temin edilmiştir. ^{210}Pb 'un kimyasal verimi ise $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 'tan hazırlanan kurşun taşıyıcı ile gravimetrik olarak elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik kalitededir.



Şekil 3.1 Ekstraksiyon kromotografik kolonlar (Bio-Rad Lab.)

3.2 Radyokimyasal Yöntem

Bir sediment/toprak örneğinden ^{210}Po ve ^{210}Pb 'yi sırasıyla ayırmak amacıyla Şekil 3.2'de verilen akış şeması uygulanmıştır. Bunun için ilk basamak, kuruyken tartılmış katı örneğe izleyici ve taşıyıcı eklendikten sonra sıvı faza alınması için gerekli parçalama işlemidir. Bu tez çalışmasında bu basamakta soğuk liç (cold leaching) yöntemi uygulanmıştır. Daha sonra çözelti, farklı derişimlerde ve hacimlerde farklı asitler kullanarak, Pb veya Sr reçine doldurulmuş kromotografik kolondan geçirilip, ^{210}Po ve ^{210}Pb ayrı ayrı çözeltiler halinde elde edilmiştir. Son olarak ^{210}Po spontan biriktirme yöntemiyle Ag diske biriktirilip Alfa Spektrometresi'nde sayılmıştır. Farklı çöktürme yöntemleriyle çöktürülen ^{210}Pb ise daha sonra çözeltiliye alınıp, vialde LSC'de sayılmıştır. Bunun aşamaları aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.



Şekil 3.2 Kullanılan radyokimyasal yöntemlerin akış şeması

3.2.1 Sedimentin/Toprağın çözeltiliye alınması

1-3 g kuruyken tartılmış sediment örneğine 30 mg Pb^{+2} taşıyıcı ve yaklaşık 0,3 Bq ^{209}Po izleyicisi eklenmiştir. 30 mg/mL Pb^{+2} taşıyıcısı 4,74 g $Pb(NO_3)_2$ 100 mL saf suya eklenerek hazırlanmıştır. Ardından numuneye 150 mL 8M HNO_3 ve kademeli olarak 40-50 mL 30% H_2O_2 eklenmiştir. Numune, 3 gün soğuk liç işlemine bekletilerek tabii tutulmuştur (Vrecek vd. 2004). Numunenin çözünmesinden (dissolution) sonra çözelti, mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtrelenmiş ve sızıntı suyu (leachate) yaklaşık 80 °C’de ısıtıcı üzerinde kuruyana kadar uçurulmuştur. Sonra, kalıntı 2M HCl ile çözülmüştür. Kalıntı çözüldükten sonra kalıntıdaki sarı renk giderilene kadar, azar azar doygun askorbik asit çözeltisi ilave edilmiştir. Bu sayede Fe^{+3} iyonlarının polonyum birikme etkinliğini düşürmesi engellenmiştir.

3.2.2 Pb/Sr Reçine kolonunun ön şartlandırılması

0,75 g Pb veya Sr reçine saf su ile karıştırılıp, 10 cm uzunluğundaki kolona (yaklaşık 4,5 cm) damlalıkla doldurulmuştur. Kolon önce saf su geçirilerek yıkanmış, ardından 3 g reçineye 100 mL 2M HCl olacak şekilde kolondan HCl geçirilmiştir. Çözeltinin kolondan sıyırılması (stripping) hızı dakikada 1 mL olarak ayarlanmıştır. Kromotografik kolon, 25 mL 1M HCl ve 25 mL 2M HCl ile şartlandırılarak, süzüntü atılmıştır. Kolon üzerindeki hazne çıkarılıp ve 2M HCl ile çözülen numune damlalık ile kolona doldurulmuştur. Kolon altına 2 defa 5 mL 2M HCl ile yıkanmış temiz bir beher yerleştirilip üzerine ilgili radyonüklitin adı yazılarak etiketlenmiştir.

3.2.3 ^{210}Po ’un ayrılması

^{210}Po ’ un belirlenebilmesi için üç yöntem denenmiştir. Bunlar reçinesiz yöntem, 6M HNO_3 kullanılarak (Vajda vd. 1997) ve 0,1M HNO_3 kullanılarak (Eichrom 2014) kolondan ayırma yöntemleridir.

3.2.3.1 Reçinesiz yöntem

Sediment/toprak 3 gün boyunca soğuk liç işlemine tabii tutulduktan sonra süzüntü, ısıtıcı tabla üzerinde 80°C’de kuruyana kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra kalıntı 2M HCl ile

çözümüştür. ^{210}Po Ag disk üzerinde spontan biriktirilmiştir. Bu şekilde Pb veya Sr reçineli kolon kromatografisi kullanılmasına gereksinim olmadan ^{210}Po belirlenmiştir.

3.2.3.2 6M HNO₃ ile kolondan ^{210}Po 'un ayrılması

Sediment/toprak soğuk liç işlemiyle çözeltiliye alındıktan sonra filtrelenmiştir. Böylece çökelti kısmı atılıp, sıvı kısmı kalmıştır. Sıvı çözeltili, ısıtıcı tabla üzerinde 80°C'de kuruyana kadar buharlaştırıldıktan sonra 2M HCl ile çözülmüştür. Numuneyi kolona aktarmadan önce kolon ve çözeltilinin aynı şartlarda olmasını sağlamak amacıyla kolondan 20 mL 2M HCl geçirilmiştir. Daha sonra numune kolona aktarılmış ve numunenin bulunduğu beher de tekrar 5 mL 2M HCl ile 2 defa yıkanarak kolona ilave edilmiştir. Kolondan akan süzüntü atılmıştır. Bu esnada kolondaki numunede ^{210}Po ve ^{210}Pb birlikte bulunmaktadır. Kolonun altına temiz bir beher yerleştirilip (5 mL 2M HCl ile yıkanmış) ve üzerine ilgili radyonüklitin adı yazıldıktan sonra kolondan ^{210}Po 'u ayırmak için 20 mL 6M HNO₃ ilave edilmiştir. Bu esnada ^{210}Pb kolonda tutulmaktadır (Şekil 2.6). Eklenen asidin kolondan geçmesi bitinceye kadar beklenmiştir. ^{210}Po 'un ayrıldığı tarih ve saat kaydedilmiştir (Vajda vd. 1997). ^{210}Po , bu andan itibaren azalmaya başladığı için ^{210}Po aktivite derişimi hesaplanırken bu azalım hesaba katılmıştır. Kolondan süzülen ^{210}Po spontan brikirme işlemi için kenara alınmıştır.

3.2.3.3 0,1 M HNO₃ ile kolondan ^{210}Po 'un ayrılması

Numune yukarıda bahsedildiği gibi kolona alındıktan sonra, kolona önce 5 mL 1M HNO₃ eklenmiştir. Bunun nedeni kolonda ^{210}Po 'u tutarak, var olabilecek diğer radyonüklitleri (uranyum, toryum, amerikyum gibi) atmaktır (Şekil 2.5). Daha sonra ^{210}Po 'u ayırmak için kolona 15 mL 0,1 M HNO₃ kolona eklenip bu çözeltili bitene kadar beklenmiştir. Po'un ayrıldığı tarih ve saat kaydedildikten sonra ^{210}Po , spontan biriktirme işlemi için kenara alınmıştır (Eichrom 2014).

3.2.4 ^{210}Pb Kolondan ayrılması

^{210}Pb 'nin sediment/topraktan ayrılması için iki yöntem uygulanmıştır. Bunlar ^{210}Pb ' un kolondan 6M HCl ile ayrılması (Vajda vd. 1997) ve 0,05 M (NH₄)₃C₆H₅O₈ (amonyum sitrat) ile kolondan ayrılmasıdır (Eichrom 2014). ^{210}Pb kolondan ayrıca 0,1 M amonyum

sitrat, seyreltik sitrik asit, 0,1 M amonyum tartarat veya su kullanarak da kolondan ayrılabilir (Eichrom 2014).

3.2.4.1 6M HCl ile kolondan ^{210}Pb 'un ayrılması

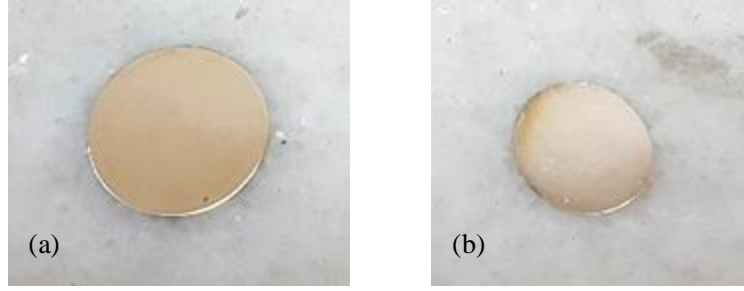
Kolondan ^{210}Po ayrıldıktan sonra kolonun altına temiz bir beher yerleştirilip (5 mL 2M HCl ile yıkanmış) kolondan ^{210}Pb 'u ayırmak için 20 mL 6M HCl kolona ilave edilmiştir. ^{210}Pb , bütün HNO_3 derişimlerinde kolonda tutulduğundan, ^{210}Pb 'un kolondan ayrılması için HCl kullanılmıştır (Şekil 2.6). ^{210}Pb 'un ayrıldığı tarih ve saat kaydedilmiştir. Bu andan itibaren ^{210}Bi oluşmaya başlamıştır (Vajda vd. 1997).

3.2.4.2 0,05 M $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8$ ile kolondan ^{210}Pb 'un ayrılması

Kolondan ^{210}Po ayrıldıktan sonra kolonun altına temiz bir beher yerleştirilip üzerine ilgili radyonüklitin adı yazılmıştır (Pb). Kolondan ^{210}Pb 'u ayırmak için kolona amonyum sitrat 0,05 M $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8$ ilave edilmiştir ve ^{210}Pb 'nin ayrıldığı tarih ve saat kaydedilmiştir (Eichrom 2014).

3.2.5 ^{210}Po 'un spontan biriktirilmesi

Kolondan behere alınmış olan ^{210}Po süzütüsü 80 °C'de kurutulduktan sonra kalıntı 1 mL derişik HCl ile çözölüp, bu da 80 °C'de buharlaştırılmıştır. Daha sonra 2 mL derişik HCl ve 100 mL saf su eklenerek pH 1-2 arasına ayarlandıktan sonra çözeltiye 0,5 gr askorbik asit (katı) eklenmiştir. Askorbik asit eklenmesinin sebebi çözeltide olabilecek Fe iyonlarının Fe^{3+} den Fe^{2+} 'ye indirgenerek, polonyum birikmesine engel olmasını önlemek içindir (Figgins 1961, Vesterbacka ve Ikaheimonen 2005). Beher, 80°C'de manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerine konulup balıkla 300 dev/dak'da 4 saat karıştırılmıştır. Bu sırada etanolle temizlenmiş gümüş disk tutucuya yerleştirilip, bu tutucu da behere tutturulmuştur. Gümüş diskin arkası bantlanmış olup, biriktirme gümüşün tek tarafına yapılmıştır. Buharlaşmayı önlemek amacıyla beherin üzeri parafilm ile kaplanmıştır. 4 saat sonunda Ag disk tutucu beherden alınmış, saf su ve etanolle yıkanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kullanılan gümüş disk örnekleri Şekil 3.3'te, spontan biriktirme düzeneği Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3. a) 25,4 mm çaplı, b)19 mm çaplı gümüş disk örnekleri



Şekil 3.4. Spontan biriktirme düzeneği

HCl çözeltilerinde, polonyumun hidroliz ürünleri daha çok klorür iyonları ile negatif yüklü kompleksler oluşturmuş halde bulunur. Bu kompleksler $\text{Po}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^{2-}$, $\text{Po}(\text{OH})_2\text{Cl}_3^-$, $\text{Po}(\text{OH})_3\text{Cl}_3^{2-}$, $\text{Po}(\text{OH})_3\text{Cl}_2^-$, $\text{Po}(\text{OH})_4\text{Cl}^-$, $\text{Po}(\text{OH})_4\text{Cl}^-$ ve $\text{Po}(\text{OH})_4$ 'dır (Vesterbacka ve Ikaheimonen 2005). Spontan biriktirme işleminde gümüş disk yüzeyine bu kompleksleri oluşturmuş olan hem ^{209}Po hem de ^{210}Po biriktirilmiş olur. Gümüş diskler daha sonra, 450 mm² ve 600 mm²'lik PIPS dedektörlere (Alpha Duo, Ortec) sahip alfa spektrometresinde 4 gün boyunca sayılmıştır.

3.2.6 ²¹⁰Pb'un çöktürülmesi

Kurşun bu çalışmada iki farklı bileşik oluşturacak şekilde çöktürülmüştür: kurşun sülfat ve kurşun oksalat. ²¹⁰Pb'un çöktürülmesinin esas nedeni kurşunun radyokimyasal veriminin gravimetrik olarak belirlenmesi içindir. Kurşunun verimi ayrıca ICP-MS kullanarak da belirlenebilir (Johansson 2008, Strok vd. 2016).

3.2.6.1 Kurşun sülfat çöktürmesi

Kolonun altından alınan Pb beheri, 80°C'de ısıtıcı üzerine konup, kurutulmuştur. Kalıntıya 2-3 mL saf su eklenerek, çözülmüştür. Çözünmesini kolaylaştırmak için beher, 80°C'de ısıtıcı ya da ultrasonik banyoda tutulmuştur. Çözünen kalıntı, siyah bant filtre kağıdından cam santrifüj tüpüne filtrelenmiştir. Beherde çözünmeden kalan kalıntıya yukarıdaki işlemler tekrarlanarak filtrelenmiştir. Filtrenin altında kalan süzüntü, santrifüj tüpüne konmuş ve 2-3 mL H₂SO₄ ilave edilmiştir. Bu işlem kurşunu PbSO₄ olarak çöktürmek için yapılmıştır. Santrifüj tüpünün boğumuna kadar saf su ilave edilmiştir. Bu esnada PbSO₄ beyaz çökelti olarak gözlenmiştir. Çökme işlemi için en az 30 dakika bekledikten sonra, çökelti 5 dakika 3500 dev/dak'da santrifüjlenmiştir (Hermle Labortechnik GmbH, Z206A). Bu işlem santrifüj tüpündeki çözelti pH 6-7 olana kadar 2-3 defa tekrarlanmıştır. Burada pH'ın 7 olduğu iki defa gözlenmiştir. Bu yıkamanın amacı kurşun ile bileşik oluşturmayan fazla asidi çözültiden uzaklaştırmaktır. Santrifüjleme sonrasında, tüpteki sıvı kısım altılmış, çökelti 2-3 mL saf su ile önceden darası kaydedilmiş vialde alınmış ve 80°C'de kurutulmuştur. Vialdeki PbSO₄ çökeltisi tartımı alınarak, net kalıntı miktarı kimyasal verim hesabında kullanılmak üzere kaydedilmiştir. Çökelti daha sonra, 5 mL 0,1M EDTA ve 0,5 M NaOH karışımı ile çözülmüş, üzerine 15 mL Optiphase Hisafe-3 (Perkin Elmer) sintilasyon kokteyli eklendikten sonra LSC'de sayılmıştır. Santrifüjleme yerine PbSO₄ çökeltisi ayrıca sadece filtrelenerek de çözültiden ayrılmıştır.

3.2.6.2 Kurşun oksalat çöktürmesi

²¹⁰Pb, HCl ile kolondan ayrıldıktan sonra beher 80°C'de ısıtıcı üzerinde kuruyuncaya kadar bekletilmiştir. Bu sırada PbCl₂ oluşmuştur. Kurşunu klordan nitrata çevirmek için 3 kere 2 mL %65'lik HNO₃ eklenerek, çözelti kurutulmuştur. Kalıntı, 20 mL 1M HNO₃

ile hafif ısıtılarak çözüldükten sonra 400 mg katı oksalik asit eklenmiştir. Bu esnada çözeltinin pH'ı kontrol edilmiş, pH amonyak ekleyerek 6-7 arasına getirilmiştir. Bu sırada kurşun, PbC_2O_4 (kurşun oksalat) olarak çökmüştür (Shakhashiro vd. 2012). Çözelti, önceden tartımı alınmış 25 mm filtre kağıdı (PALL Life Sciences) kullanılarak süzlmüştür. Filtre kağıdının üzerindeki PbC_2O_4 çökeltisi üç defa 2 mL saf su ve 2 mL etanol geçirilerek, süzme işlemi tamamlanmıştır. Filtre kağıdı, 30 dakika 40-50°C'deki etüvde kurutulduktan sonra desikatöre konulmuştur. Daha sonra gravimetrik verim hesabında kullanılmak üzere tartım alınmıştır. Filtre kağıdı, temiz bir vialle dikkatlice konulup, 1 mL 6M HNO_3 ile çözülmüştür. Cam vialle 14 mL Optiphase Hisafe-3 (Perkin Elmer) sintilasyon kokteyli eklendikten sonra LSC'de sayılmıştır.

3.2.7 Örnek koduna göre uygulanan radyokimyasal işlemler

Her IAEA-447 ve IAEA-384 örneği farklı radyokimyasal işlemlerden geçirilmiştir. Örnek kodlarına göre uygulanan yöntemler Çizelge 3.1'de IAEA-447 yosun toprağı için ve Çizelge 3.2'de IAEA-384 gölet sedimenti için verilmiştir.

Çizelge 3.1 IAEA-447 yosun toprağı örneklerinin radyokimyasal sürecinde uygulanan parametreler

Örnek Kodu	Kullanılan Reçine	Po Ayırma Çözeltisi	Kullanılan Gümüş Diskin Çapı (mm)	Pb Ayırma Çözeltisi	Pb Çöktürme Yöntemi	Çöktürme Sonrası İşlem
447-1	Pb reçine	6M HNO ₃ (Bölüm 3.2.3.2)	26	6M HCl (Bölüm 3.2.4.1)	PbSO ₄ (Bölüm 3.2.6.1)	Santrifüjleme
447-2						
447-3						
447-4			19		PbSO ₄ (Bölüm 3.2.6.1)	Filtreleme
447-5						
447-6						
447-7						
447-9	Sr reçine	6M HNO ₃ (Bölüm 3.2.3.2)	19	6M HCl (Bölüm 3.2.4.1)	PbSO ₄ (Bölüm 3.2.6.1)	Filtreleme
447-8	Sr reçine	0.1M HNO ₃ (Bölüm 3.2.3.3)	19	Amonyum sitrat (Bölüm 3.2.4.2)	-	-
447-10						
447-12						
447-B1	Sr reçine	6M HNO ₃ (Bölüm 3.2.3.2)	19	6M HCl (Bölüm 3.2.4.1)	PbC ₂ O ₄ (Bölüm 3.2.6.2)	Filtreleme
447-B2						
447-B3						
447-B4						
447-B5						
447-B6						
447-B8						
447-B9						
447-B7			25,4			
447-B10						
447-B11						
447-B12						
447-B13						

Çizelge 3.2 IAEA-384 gölet sedimenti örneklerinin radyokimyasal sürecinde uygulanan parametreler

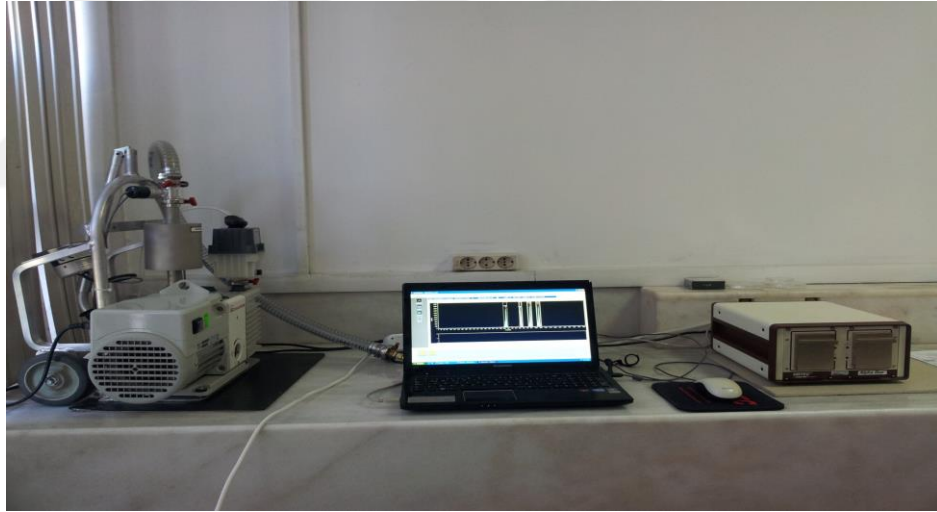
Örnek Kodu	Kullanılan Reçine	Po Ayırma Çözeltisi	Kullanılan Gümüş Diskin Çapı (mm)	Pb Ayırma Çözeltisi	Pb Çöktürme Yöntemi	Çöktürme Sonrası İşlem
384-1	Pb reçine	6M HNO ₃ (Bölüm 3.2.3.2)	26	6M HCl (Bölüm 3.2.4.1)	PbSO ₄ (Bölüm 3.2.6.1)	Santrifüjleme
384-2						Filtreleme
384-3						
384-4						
384-5						
384-6						
384-8	Sr reçine	6M HNO ₃ (Bölüm 3.2.3.2)	19	6M HCl (Bölüm 3.2.4.1)	PbSO ₄ (Bölüm 3.2.6.1)	Filtreleme
384-10						
384-11	Sr reçine	0.1M HNO ₃ (Bölüm 3.2.3.3)	19	Amonyum sitrat (Bölüm 3.2.4.2)	-	-
384-12						
384-B1	Sr reçine	6M HNO ₃ (Bölüm 3.2.3.2)	19	6M HCl (Bölüm 3.2.4.1)	PbC ₂ O ₄ (Bölüm 3.2.6.2)	Filtreleme
384-B2						
384-B3						
384-B4						
384-B5						
384-B6						
384-B7						
384-B8			25,4			
384-B9						
384-B10						
384-B11						
384-B12						
384-B13						
384-C1				-	Direkt spontan birikme (Bölüm 3.2.3.1)	
384-C2						

3.2.8 Alfa spektrometrik yöntem ile ^{210}Po ' un aktivite derişiminin belirlenmesi

^{210}Po spontan biriktirme yöntemi ile gümüş disk üzerine biriktirildikten sonra alfa spektrometrisinde yeterli sayım istatistiğine ulaşabilmek için 4 gün boyunca 2.rafta sayılmıştır. ^{210}Po 'un kimyasal verimi ise başta eklenen $t_{1/2} = 120 \pm 6$ yıl yarı ömürlü (Pomme vd. 2015) ^{209}Po izleyicisi yardımıyla bulunmuştur.

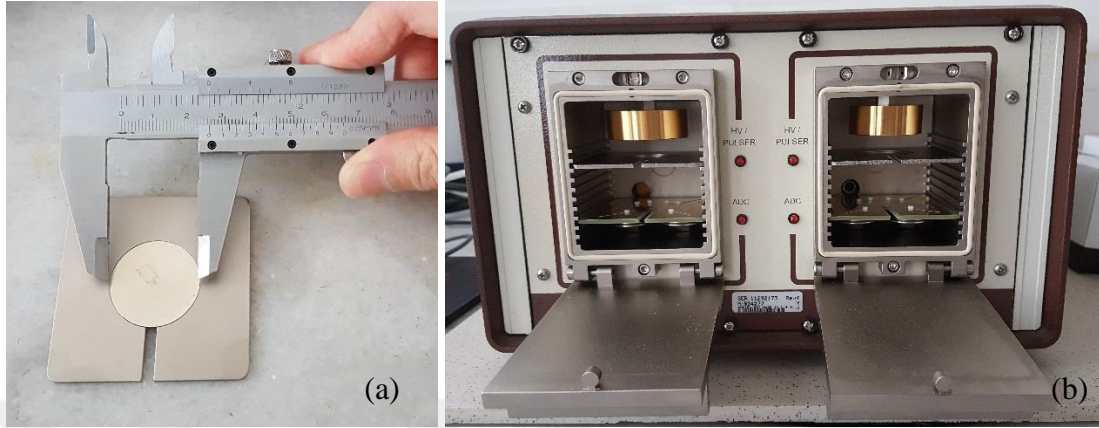
3.2.8.1 Alfa spektrometresi

Bu tezde alfa yayan radyonüklitlerin aktivite derişimlerinin belirlenmesi için Ortec Alpha Duo yüksek ayırma güçlü alfa spektrometresi kullanılmıştır. Sistem 450 mm^2 ve 600 mm^2 (Alpha Duo, Ortec) aktif yüzey alanlı PIPS yarı iletken dedektörü ve çift vakum odasından oluşmaktadır. Bu vakum odası 50 V'luk bias voltajında çalışmaktadır. Kullanılan alfa spektrometresinin fotoğrafı Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5 Alfa spektrometresi (Ortec Alpha Duo)

Her vakum odası, dedektöre farklı uzaklıklarda 6 raftan oluşmaktadır. Her iki raf arasındaki mesafe 4 mm'dir. Alfa spektrometresinde sayıma hazırlanan örnek ile alfa spektrometresinin vakum odası Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 a) Alfa spektrometresinde sayıma hazırlanan numune b) Alfa spektrometresinin vakum odası

3.2.8.2 Enerji ve verim kalibrasyonu

Enerji ve verim kalibrasyonları için kalibrasyon kaynağı olarak Eckert and Ziegler Analytcs, 85886-443 seri nolu sertifikalı referans alfa kaynağı kullanılmıştır. Sertifikalı referans alfa kaynağı 24,1 mm çaplı ve 0,65 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik disk üzerine ^{238}U , ^{234}U , ^{239}Pu ve ^{241}Am 'un elektro biriktirilmesi ile hazırlanmıştır. Kaynağın toplam aktivitesi $6,843 \pm 3\%$ Bq'dir. Kaynaktaki radyonüklitlerin sertifikadaki aktiviteleri belirsizlikleri ile birlikte Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Çoklu alfa kalibrasyon kaynağının sertifika aktiviteleri (Seri no: 85886-443)

İzotop	Enerji ^a (keV)	Yayınlanma Olasılığı ^b (%)	Sertifika Aktivitesi ^c (Bq)	Belirsizlik ^d (%)
^{238}U	4198,00 (3)	77,50 (5)	1,66	3,40
^{234}U	4774,60 (7)	71,37 (2)	1,63	3,40
^{239}Pu	5156,59(14)	70,79 (10)	1,69	3,40
^{241}Am	5485,56 (12)	84,45 (10)	1,72	3,40
Toplam aktivite:			6,84	3,00

a: Alfa enerjisi ve radyasyon yoğunluğu Nucléide Lara database, (<http://laraweb.free.fr/>)

b: Burada yayınlanma olasılığı yüksek olan alfalar verilmiştir.

c: Referans tarihi:8 Şubat 2011.

d: Relatif genişletilmiş belirsizlik, $k=2$.

Kalibrasyon kaynağı her iki dedektörün altı rafında da yeterli sayım istatistiği elde edilinceye kadar 252000 s sayılmıştır. Oluşan spektrum değerlendirilerek, her nüklit için belirlenen ve radyonüklitin alfa enerji aralığına karşılık gelen bölge (ROI) belirlenmiştir. Daha sonra her nüklite ait ROI'deki sayımlar ve süreleri alınmış, sertifikadaki aktivite (Bq) değerine oranlanarak, dedektörlerdeki her rafa ait verimler Eşitlik 3.1 kullanılarak elde edilmiştir.

$$\varepsilon = \frac{N_p/t_c}{f_\alpha * A} \quad (3.1)$$

A : Aktivite (Bq)

N_p : Pikin net sayımı

t_c : Sayım süresi (s)

f_α : İzotopun alfa yayınlama olasılığı (1)

ε : Dedektör verimi

Her raftaki dört radyonüklit için hesaplanan verimlerin ortalamaları alınarak ilgili rafa ait tek bir verim elde edilmiştir.

3.2.8.3 Aktivite derişiminin hesaplanması

Hazırlanan her örnek, alfa spektrometresinin iki dedektöründe de ikinci rafta dört gün boyunca sayılmıştır. Elde edilen spektrumlarda görülen ^{209}Po ve ^{210}Po pikleri için belirlenen kanal aralıklarındaki (ROI) sayımlar alınmıştır. Eşitlik 3.2 kullanılarak izleyici olarak kullanılan ^{209}Po için aktivite hesaplanmıştır. Örnek hazırlığına başlarken eklenen izleyici aktivitesi kullanılarak Eşitlik 3.3 uygulanmış ve kimyasal verim hesaplanmıştır. Kimyasal verim, örnek hazırlama sürecinde olabilecek polonyum kayıplarını aktivite hesabına katmak için mutlaka hesaplanmalıdır.

$$A_{209\text{Po}} = \frac{N_p/t_c - N_b/t_b}{f_\alpha \varepsilon} \quad (3.2)$$

$$Y = \frac{A_{209\text{Po}}}{A_0} \times 100 \quad (3.3)$$

$A_{209\text{Po}}$: Örneğin sayım sonucu elde edilen aktivitesi ^{209}Po aktivitesi (Bq)

A_0 : ^{209}Po 'un başlangıçta örneğe eklenen aktivitesi (Bq)

N_p : ^{209}Po alfa pikinin net alanı

N_b : Doğal fon sayımının net alanı

t_c : Sayım süresi (s)

t_b : Doğal fon sayım süresi (s)

f_a : ^{209}Po 'un alfa yayınlama olasılığı (0,9917)

ϵ : Dedektör verimi

Y : Kimyasal verim

Spektrumdan elde edilen ^{210}Po sayımları kullanılarak Eşitlik 3.4 uygulanmış ve aktivite derişimleri hesaplanmıştır.

$$A_{210\text{Po}} = \frac{N_p}{t_c f_a \epsilon Y m} K_d K_s \quad (3.4)$$

$A_{210\text{Po}}$: ^{210}Po aktivite derişimi (Bq/kg)

N_p : ^{210}Po net sayımı

t_c : Sayım süresi (s)

f_a : ^{210}Po 'un alfa yayınlama olasılığı (1)

ϵ : Dedektör verimi

K_d : Bozunum düzeltme katsayısı

K_s : Katı açı düzeltme katsayısı

Y : Kimyasal verim

m : Örnek kütlesi (kg)

Bozunum düzeltme katsayısı (K_d), polonyumun reçine kolonundan ayrıldığı zamandan sayımın yapıldığı zamana kadar geçen süredeki bozunumu sebebiyle oluşan azalımı hesaba katmak için kullanılır. K_d , Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_d = e^{\frac{-\ln 2 \cdot t}{t_{1/2}}} \quad (3.5)$$

t: Ayrım zamanından, sayım zamanına kadar geçen süre (s)

$t_{1/2}$: Yarı ömür (s)

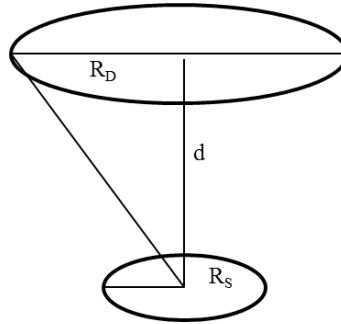
Katı açı düzeltme katsayısı (K_s) ise kalibrasyon kaynağı ile hazırlanan örnek geometrisinin (çap, kalınlık vs) farklı olması durumunda yapılması gereken bir düzeltmedir. K_s hesabı standart kaynak için ve örnek için hesaplanan katı açılarının oranlanmasıyla yapılır. Bu çalışmada kullanılan K_s Eşitlik 3.6'da verilmiştir.

$$K_s = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \quad (3.6)$$

Ω_1 : Kalibrasyon kaynağının katı açısı (radyan)

Ω_2 : Hazırlanan kaynak (numunenin) katı açısı (radyan)

Eş eksenli homojen diskler için katı açı (Ω) hesapları Eşitlik 3.7 (Spasova vd. 2007) ve Eşitlik 3.8 (Knoll 2000) kullanılarak hesaplanmıştır. Örnek ya da kalibrasyon kaynağı - dedektör geometrisi Şekil 3.7'de verilmiştir. 450 mm² aktif yüzey alanına sahip dedektör için yarıçap 12 mm, 600 mm² aktif yüzey alanına sahip dedektör için ise yarıçap 13,8 mm'dir. Alfa spektrometresinde bütün ölçümler her iki dedektörde de kaynak ve dedektör arası mesafe 8 mm olan 2. rafta yapılmıştır.



Şekil 3.7 Örnek ya da kalibrasyon kaynağı - dedektör geometrisi

$$\Omega = \frac{2\pi R_D}{n R_S} \sum_{i=1}^n \frac{\sin^2 \varphi}{\sqrt{x - \cos \varphi}(\sqrt{y} + \sqrt{x - \cos \varphi})} \quad (3.7)$$

$$x = \frac{R_S^2 + R_D^2 + d^2}{2R_S R_D} \quad (3.7a)$$

$$y = \frac{d^2}{2R_S R_D} \quad (3.7b)$$

$$\varphi = (i-0,5)\pi/n \quad (3.7c)$$

$$\Omega \cong 2\pi \left[1 - \frac{1}{(1+\beta)^{1/2}} - \frac{3}{8} \frac{\alpha\beta}{(1+\beta)^{5/2}} + \alpha^2 [F1] - \alpha^3 [F2] \right] \quad (3.8)$$

$$F1 = \frac{5}{16} \frac{\beta}{(1+\beta)^{7/2}} - \frac{35}{16} \frac{\beta^2}{(1+\beta)^{9/2}} \quad (3.8a)$$

$$F2 = \frac{35}{128} \frac{\beta}{(1+\beta)^{9/2}} - \frac{315}{256} \frac{\beta^2}{(1+\beta)^{11/2}} + \frac{1155}{1024} \frac{\beta^3}{(1+\beta)^{13/2}} \quad (3.8b)$$

$$\alpha \equiv \left(\frac{R_D}{d} \right)^2, \quad \beta \equiv \left(\frac{R_S}{d} \right)^2 \quad (3.8c)$$

Bu eşitliklerde,

Ω : Eş eksenli diskler arasındaki katı açı

R_S : Kaynağın yarıçapı (mm)

R_D : Dedektörün yarıçapı (mm)

d : Dedektörle kaynak arasındaki uzaklık (mm)

n : İsteğe bağlı olarak seçilen tam sayı ($n=50$)'dir.

Aktivite derişiminin toplam belirsizliğini hesaplamak için Eşitlik 3.9 kullanılmıştır.

$$U_{\text{top.}} = \sqrt{(u_{Np})^2 + (u_\varepsilon)^2 + (u_Y)^2} \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte,

U_{top} : Toplam belirsizlik

u_{Np} : Net sayımın belirsizliği

u_ε : Dedektör veriminin belirsizliği

u_Y : Kimyasal verimin belirsizliği'dir.

3.2.9 Sıvı sintilasyon sayım (LSC) sistemi ile ^{210}Pb aktivite derişiminin belirlenmesi

^{210}Pb örnekleri, cam viallerde sayıma hazır hale getirildikten sonra, düşük seviye doğal fonlu sıvı sintilasyon sayacında (LSC) 400 dakika süreyle sayılmıştır. Sayım, alfa/beta konfigürasyonunda ve optimum PSA (85) ayarlanarak oluşturulan protokol ile yapılmıştır. Elde edilen spektrumlarda beta penceresinde görülen ^{210}Pb pikleri değerlendirilerek sayımlar alınmış ve beta aktivite derişimleri hesaplanmıştır.

3.2.9.1 Sıvı sintilasyon cihazı

Bu çalışmada eşzamanlı çalışan çift foto çoğaltıcı tüplü ve veto dedektörlü Şekil 3.8’de verilen Quantulus 1220 (Perkin Elmer) Ultra Düşük Seviye Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi kullanılmıştır. Sistemde aktif zırlama amacıyla veto dedektör kullanılmaktadır. Veto dedektör olarak PMT’lerin etrafını saracak şekilde yerleştirilmiş sıvı sintilatör kullanılır. Pasif zırlama amacıyla bakır ve kurşun zırhlar bulunmaktadır. Bakır zırh veto dedektörün bulunduğu haznenin duvarını oluştururken kurşun zırh bütün bu zırlamayı içine alacak şekilde yerleştirilmiştir. Kurşun zırhın en kalın yeri 20 cm (sayım haznesinin üstü) ve ağırlığı 630 kg’dır.



Şekil 3.8 Quantulus 1220 Ultra Düşük Seviye Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi

3.2.9.2 LSC Kalibrasyonları

Sıvı sintilasyon sayacında ^{210}Pb analizi alfa/beta sayım şartlarında yapılmıştır. Sistemde alfa ve beta puls ayrımı Puls Şekil Analizi (PSA) kullanılarak yapılır. Bu nedenle sayım öncesi PSA kalibrasyonu yapılmış ve optimum PSA değeri belirlenmiştir. Bütün sayımlar bu PSA değeri kullanılarak elde edilmiştir. PSA kalibrasyonu yapmak için öncelikle aynı aktiviteye sahip alfa ve beta kalibrasyon seti hazırlanmıştır. Bunun için ASTM D7283-06 standardına uygun olarak, 200 Bq'lık ^{241}Am standart kalibrasyon çözeltisi, 5mL 0.1 M HNO_3 çözeltisi ve 15 mL Optiphase Hisafe-3 sintilasyon kokteyli 20 mL'lik cam vialde karıştırılıp alfa yayınlıyıcı radyonüklit standart hazırlanmıştır. Beta yayınlıyıcı radyonüklit standart hazırlamak için ise yine yaklaşık 200 Bq'lık $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standart kalibrasyon çözeltisi, 5 mL 0,1 M HNO_3 çözeltisi ve 15 mL Optiphase Hisafe-3 sintilasyon kokteyli 20 mL'lik cam vialde karıştırılmıştır. Hazırlanan bu standartlarla

farklı PSA'lerde (50-140) sayımlar alınmıştır. Alfa'nın beta olarak yanlış sınıflandırması (% τ_α) ve betanın alfa olarak yanlış sınıflandırması (% τ_β) Eşitlik 3.10 ve 3.11 ile hesaplanarak PSA ya karşı grafiği çizilmiştir. τ_α (%) ve τ_β (%)'nın çakıştığı PSA değeri optimum alfa beta puls ayırımının olduğu nokta olarak belirlenmiştir (Güven 2015).

$$T_\alpha(\%) = \frac{\text{beta penceresindeki alfa sayımı}}{\text{toplam alfa sayımı}} \times 100 \quad (3.10)$$

$$T_\beta(\%) = \frac{\text{alfa penceresindeki beta sayımı}}{\text{toplam beta sayımı}} \times 100 \quad (3.11)$$

LSC'nin beta penceresindeki beta verimini belirlemek için ise $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standart kalibrasyon çözeltisi kullanılarak spektrumlar alınmıştır. Spektrumun beta penceresinde $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta enerji aralığına karşılık gelen, 5-1023 arasındaki kanallar ROI olarak kullanılmıştır. Bu kanal aralığındaki sayımlar alınarak Eşitlik 3.12 kullanılmış ve beta verimi (ϵ) hesaplanmıştır.

$$\epsilon = \frac{N_k}{N_g} \quad (3.12)$$

ϵ : Dedektörün beta verimi

N_k : Dedektörde dakikada kaydedilen sayım sayısı (cpm)

N_g : Kaynaktan dedektör yüzeyine dakikada gelen parçacık sayısıdır (dpm)

Ayrıca 20 mL'lik cam vial, 30 mg/ mL'lik Pb^{+2} taşıyıcı çözeltisinden 1 mL alınarak oksalat çöktürmesi uygulanmış ve çökelti 1 mL 6 M HNO_3 ile çözüldükten sonra 14 mL Optiphase Hisafe-3 sintilasyon kokteyli ile karıştırılarak doğal fon örneği elde edilmiştir. Doğal fon sayımları örnek sayımlarından çıkartılarak net sayımların elde edilmesinde kullanılmıştır.

3.2.9.3 LSC ile beta aktivite derişimi hesabı

Radyokimyasal yöntemle elde edilen ^{210}Pb sediment/toprak örnekleri LSC'de 400 dakika sayılmıştır. ^{210}Pb örnekleri için ^{210}Bi oluşmadan önce ve sonra sayımlar alınmıştır. ^{210}Bi oluşmadan önce elde edilen ^{210}Pb sayımları için 5-350'nci kanallar arasına; yaklaşık 25

gün sonraki yani ^{210}Bi doyumuna ulaştıktan sonraki sayımlar için ise 5-1023 arası toplam sayımdan 350-650'nci kanaldaki sayımlar çıkartılarak ^{210}Pb aktivite derişimleri hesaplanmıştır.

Örnekler LSC'de sayıldıktan sonra aktivite derişimleri ve gravimetrik verimi sırasıyla Eşitlik 3.13 ve 3.14 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$A_{210\text{Pb}} = \frac{(N_p/t_c)}{m \cdot \epsilon \cdot Y} \quad (3.13)$$

$A_{210\text{Pb}}$: ^{210}Pb aktivitesi (Bq/kg)

N_p : ^{210}Pb net sayımı

t_c : Sayım süresi (s)

ϵ : Dedektör verimi

m : Örnek kütlesi (kg)

Y : Kimyasal verim

$$Y = \frac{m_{(\text{PbC}_2\text{O}_4)} \cdot M_{\text{Pb}}}{C_{\text{Pb}} \cdot V_{\text{Pb}} \cdot M_{(\text{PbC}_2\text{O}_4)}} \quad (3.14)$$

$m_{(\text{PbC}_2\text{O}_4)}$: Kalıntı kütlesi (mg)

M_{Pb} : Pb'nin molar kütlesi(g/mol)

$M_{(\text{PbC}_2\text{O}_4)}$: PbC_2O_4 'ün molar kütlesi (g/mol)

C_{Pb} : Başta eklenen Pb^{+2} taşıyıcı çözeltisinin derişimi (mg/mL)

V_{Pb} : Eklenen Pb^{+2} taşıyıcı çözeltisinin hacmi (mL)

Aktivite derişimlerinin belirsizliğini hesaplamak için Eşitlik 3.15 kullanılmıştır.

$$U_{\text{top.}} = \sqrt{(u_{Np})^2 + (u_{\epsilon})^2 + (u_Y)^2} \quad (3.15)$$

Bu eşitlikte,

U_{top} : Toplam belirsizlik

u_{Np} : Net sayımdaki belirsizlik

u_{ϵ} : Dedektör verimindeki belirsizlik

u_Y : Kimyasal verimindeki belirsizlik'tir.



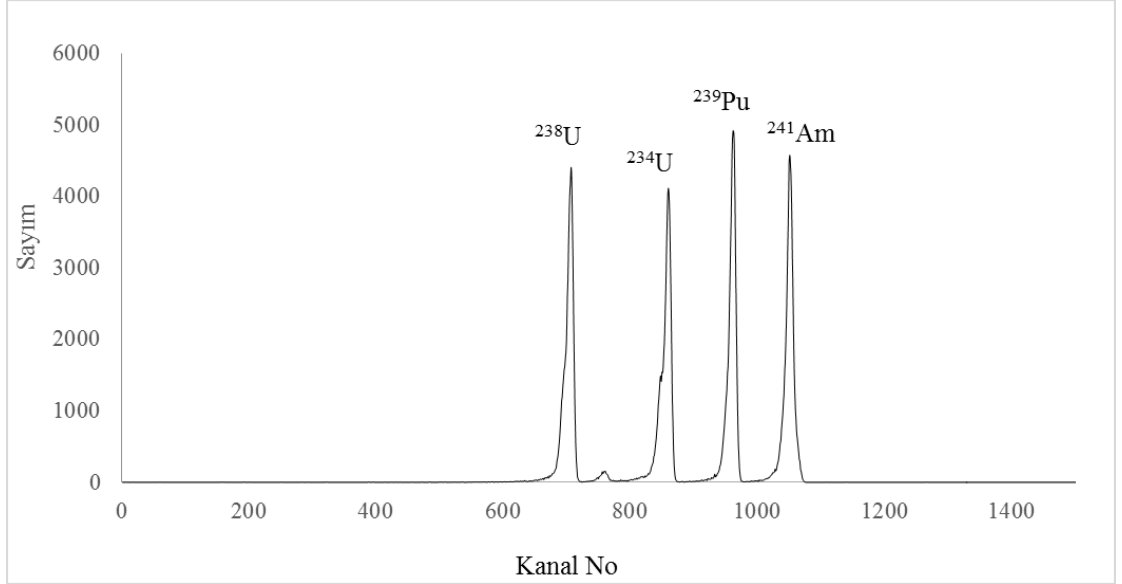
4. BULGULAR

4.1 Alfa Spektrometresi ile Elde Edilen Bulgular

Yüksek çözünürlüklü alfa spektrometrisinde alfa analizi için gerekli enerji ve verim kalibrasyonları yapıldıktan sonra, oluşturulan radyokimyasal yöntemle göre Ag disk üzerine spontan biriktirilerek hazırlanmış olan ^{210}Po örnekleri sayılarak aktivite derişimleri hesaplanmıştır.

4.1.1 Alfa spektrometresi kalibrasyonları

Alfa aktivite derişimi belirlenmeden önce kalibrasyon kaynağı kullanarak alfa spektrometresinde enerji ve verim kalibrasyonları yapılmıştır. Enerji kalibrasyonunda, her radyonüklitin alfa enerji aralığına karşılık gelen bölge (ROI) saptanmış, verim kalibrasyonunda da 450 mm^2 ve 600 mm^2 aktif yüzeyli PIPS dedektörlerin her rafı için ayrı ayrı dedektör verimi belirlenmiştir. Sertifikalı referans alfa kaynağının alfa spektrometresinde elde edilen örnek spektrumu Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Sertifikalı referans alfa kaynağı kullanılarak alfa spektrometresinde elde edilen spektrum

Her iki dedektörün altı rafı için elde edilen spektrumlar değerlendirilerek, belirlenen ROI’ler için dedektörlerdeki her rafa ait verim Eşitlik 3.1 kullanılarak bulunmuştur. Her

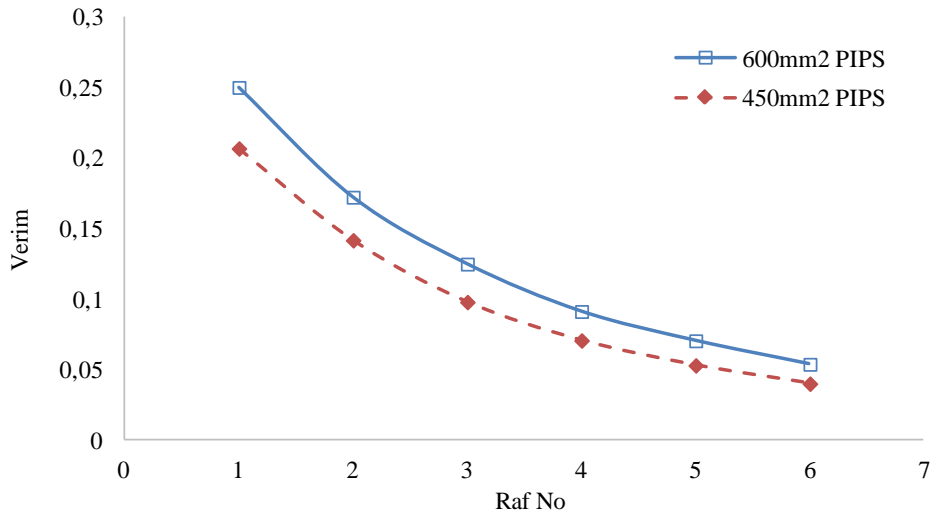
radyonüklit için 450 mm² ve 600 mm²'lik PIPS dedektörlerinin 2. rafında elde edilen verim değerleri ve ortalama verim değerleri belirsizlikleri ile birlikte Çizelge 4.1'de verilmiştir. Aktivite derişimi hesaplarında ortalama verim değerleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 Standard kalibrasyon kaynağı kullanılarak 2. rafta 450 mm² ve 600 mm²'lik PIPS dedektörlerde elde edilen verim değerleri (ölçüm süresi = 252000 s)

İzotop	ROI, keV	Alfa yayınlama olasılığı,*f _α , %	Dedeksiyon verimi, ε _α	
			450 mm ² PIPS dedektörü için	600 mm ² PIPS dedektörü için
²³⁸ U	3900-	77,5±0,5	0,176±0,006	0,225±0,009
	4270			
²³⁴ U	4580-	71,37±0,02	0,186±0,007	0,237±0,009
	4860			
²³⁹ Pu	4950-	70,79±0,10	0,192±0,007	0,245±0,009
	5240			
²⁴¹ Am	5280-	84,45±0,10	0,161±0,006	0,206±0,008
	5600			
Hesaplanan ortalama verim			0,178±0,007	0,228±0,009

* Lara veri tabanından alınmıştır. (<http://laraweb.free.fr/>)

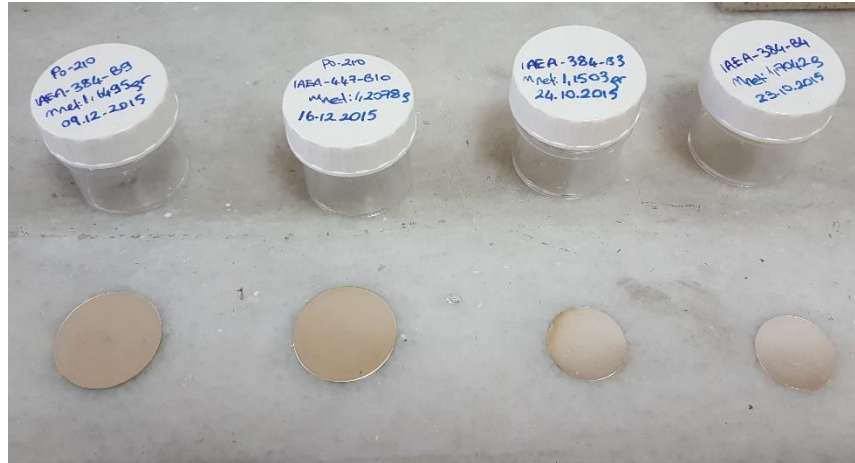
450 mm² ve 600 mm²'lik PIPS dedektörlerdeki 6 rafın konumuna göre ortalama verim değerlerinin değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere her dedektörde, kaynak ile dedektör arası mesafe arttıkça dedektör verimi azalmaktadır. Buna ek olarak geniş yüzey alanına sahip (600 mm²) dedektörün diğere göre ortalama verim değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Burada dedektörler arası verim farkı % 1,3'tür.



Şekil 4.2 450 mm² ve 600 mm²'lik PIPS dedektörlerinin verimlerinin rafların konumuna göre değişimi (Raflar arası mesafe 4 mm'dir)

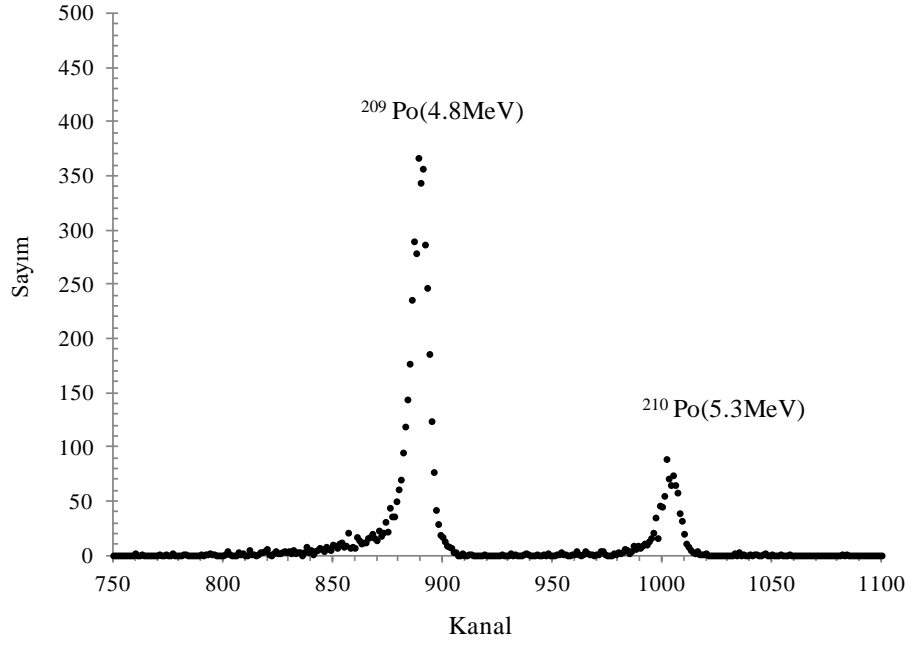
4.1.2 Alfa spektrometresi ile elde edilen aktivite derişimleri

IAEA 447 ve IAEA 384 örneklerindeki polonyum radyokimyasal işlemler sonucunda örnekten ayrılmıştır. Spontan biriktirme yöntemi ile 25,1 mm, 25,4 mm ve 19 mm çaplı gümüş diskler üzerine ²¹⁰Po ve ²⁰⁹Po ekilmiştir. Alfa spektrometresinde analiz edilmek üzere hazırlanan örnek gümüş diskler Şekil 4.3'te verilmiştir.

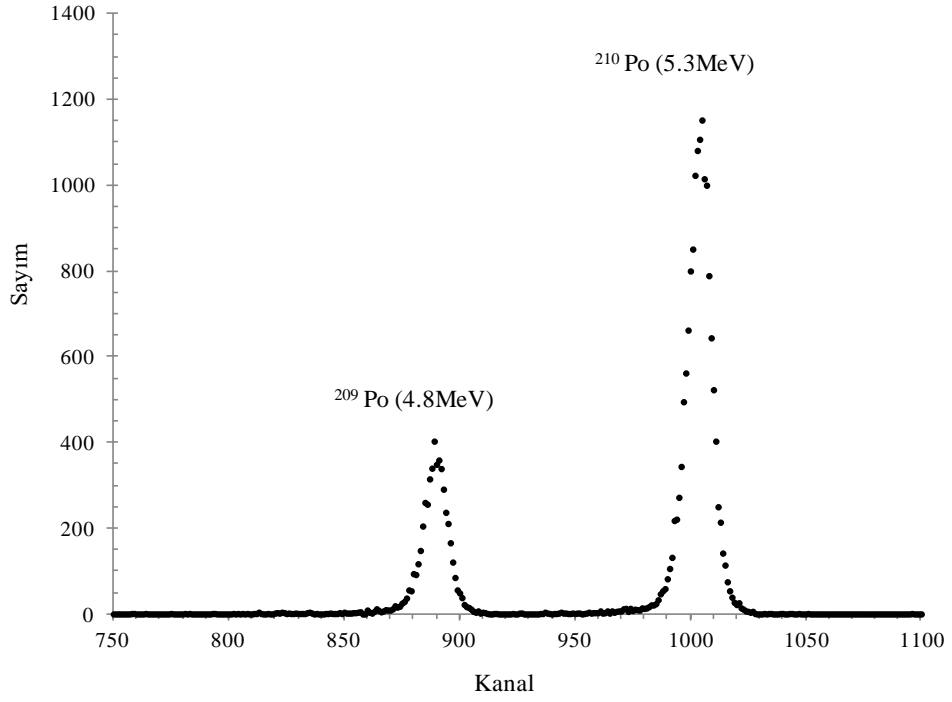


Şekil 4.3 Alfa spektrometresinde analiz edilmek üzere hazırlanan örnek gümüş diskler

Ag disk üzerine spontan biriktirilen Polonyum (^{209}Po ve ^{210}Po) örnekleri, 450 mm^2 ve 600 mm^2 PIPS dedektörlerde 4 gün (96 saat) boyunca sayılmıştır. Seçilen ölçüm süresi iyi bir sayım istatistiği elde etmek için (pik alanında %4'ün altında) yeterlidir. 600 mm^2 aktif yüzey alanına sahip dedektörün 2.rafında sayılan IAEA-384 ve IAEA-447 örneklerinin alfa spektrometresinden alınan veriler ile çizilen örnek spektrumları sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmektedir.



Şekil 4.4 IAEA-384 örneğinin alfa spektrumu (Dedektör: 600mm^2 PIPS, Sayım süresi: 345600s)



Şekil 4.5 IAEA-447 örneğinin alfa spektrumu (Dedektör: 600mm² PIPS, Sayım süresi: 345600s)

Öncelikle, örnek hazırlama sürecinde olabilecek polonyum kayıplarını aktivite hesabına katmak için kimyasal verim hesaplanmıştır. Bunun için alfa spektrometresinde sayılan örneğine ait ²⁰⁹Po aktivitesi, belirlenen 4782-4958 keV aralığındaki ROI'de alınan sayımlar hesaba katılarak bulunmuştur, Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3. Kimyasal verim değeri bulunan aktivite ve eklenen aktivite değerleri kullanılarak Eşitlik 3.3'den hesaplanmıştır. Kimyasal verim değerleri IAEA-447 örnekleri için %8-%90 arasında olup ortalama değeri %23'dir. IAEA-384 örnekleri için %5-%77 arasında olup ortalama değeri %26'dır.

Alfa spektrometresinde sayılan örneğine ait ²¹⁰Po aktivitesi, belirlenen 5218-5385 keV aralığındaki ROI'de alınan sayımlar hesaplanarak belirlenmiştir. Kimyasal verim değerleri, bozunum ve katı açılı düzeltmeleri de dikkate alınarak Eşitlik 3.4'ten Çizelge 3.1 ve 3.2'deki örneklerin ²¹⁰Po aktivite derişimleri bulunmuştur.

Alfa aktivite derişimi hesabında kullanılan belirsizlik kaynakları ve % belirsizlikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Aktivite derişiminin toplam belirsizliği Eşitlik 3.9'dan hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. Alfa aktivite derişimi için kullanılan belirsizlik kaynakları ve yüzdeleri

Belirsizlik kaynakları	%Belirsizlik
Net sayımın belirsizliği (u_{Np})	1-7
Dedektör veriminin belirsizliği (u_{ϵ})	3,5-4
Kimyasal verimin belirsizliği (u_Y)	4-5
Toplam belirsizlik ($u_{Top.}$)	5-10

Çizelge 4.3'te IAEA-447 yosun toprağı örneği için ve Çizelge 4.4'te de IAEA-384 gölet sedimenti örneği için hesaplanan kimyasal verim, ^{210}Po aktivite derişimleri ve belirsizlikleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 IAEA-447 yosun toprağı örneği için elde edilen ^{210}Po aktivite derişimleri

Örnek Kodu	Kimyasal Verim (%)	Ölçülen Aktivite (Bq/kg)
447-1	27	447±39
447-2	29	445±39
447-3	30	425±37
447-4	18	368±32
447-6	9	443±36
447-7	8	367±26
447-8	8	469±30
447-10	2	322±36
447-12	2	499±26
447-B1	7	454±29
447-B2	9	408±26
447-B3	7	443±28
447-B4	25	425±26
447-B5	8	458±29
447-B6	5	419±27
447-B8	33	377±23
447-B12	28	359±32
447-B13	31	361±31
Ortalama	16	416±31

Çizelge 4.4 IAEA-384 gölet sedimenti örneği için elde edilen ^{210}Po aktivite derişimleri

Örnek Kodu	Kimyasal Verim (%)	Ölçülen Aktivite (Bq/kg)
384-1	51	28±3
384-2	40	29±3
384-3	77	20±2
384-4	32	16±2
384-5	5	17±3
384-6	68	27±2
384-8	20	27±2
384-B5	11	29±3
384-B6	13	28±3
384-B7	38	26±2
384-B8	31	27±3
384-B9	55	28±3
384-B10	30	26±3
384-B11	5	21±3
384-B12	12	21±2
384-B13	8	20±2
384-C1	23	17±2
384-C2	33	20±2
Ortalama	31	23±3

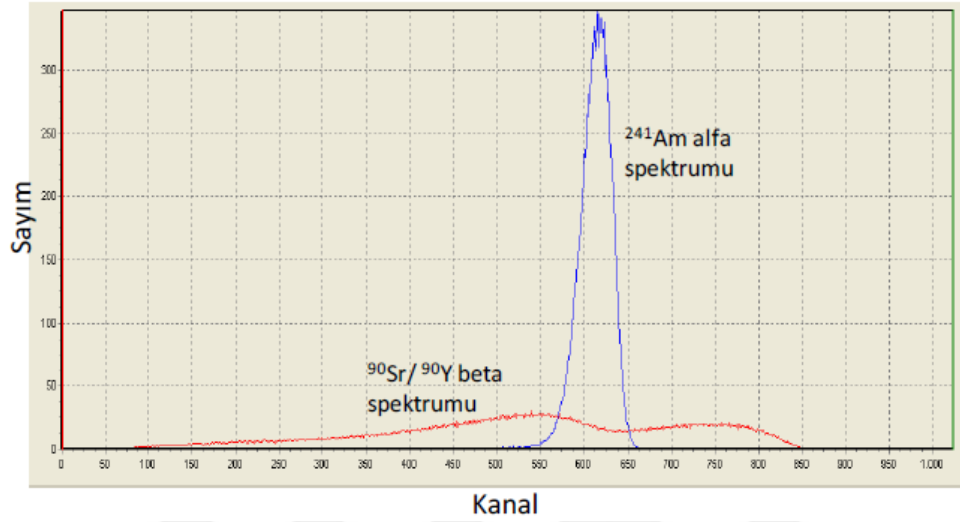
4.2 Sıvı Sintilasyon Sayacı ile Elde Edilen Bulgular

Sıvı sintilasyon sayacında ^{210}Pb 'nin beta analizi için cihaz kalibrasyonları yapıldıktan sonra oluşturulan radyokimyasal yöntemle göre hazırlanmış sediment/toprak örnekleri sayılarak ^{210}Pb aktivite derişimleri hesaplanmıştır.

4.2.1 Sıvı sintilasyon cihazı kalibrasyonları

LSC'de ^{210}Pb 'un beta tayininden önce alfa ve beta puls ayırımını optimize etmek amacıyla puls şekil analizi (PSA) yapılmıştır. Bunun için önceden hazırlanan biri alfa (^{241}Am), diğeri beta yayınlıyıcı ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) radyonüklit içeren standart kalibrasyon çözeltisi

kullanılmıştır. Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi kullanılarak elde edilen alfa yayınlıyıcı ve beta yayınlıyıcı radyonüklitlerinin spektrumları Şekil 4.6’ da verilmiştir. Elde edilen spektrumda alfa kanalı 400-900 kanalları ve beta kanalı ise 5-1023 kanalları arası olarak belirlenmiştir (Güven 2015)

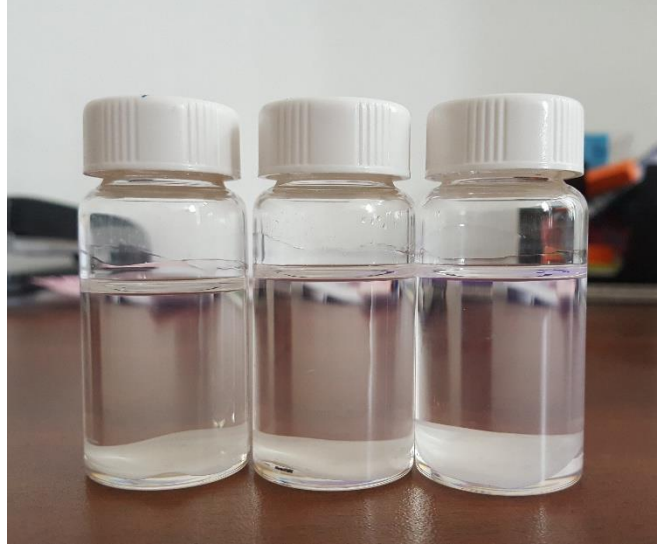


Şekil 4.6 Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi kullanılarak elde edilen alfa yayınlıyıcı ^{241}Am ve beta yayınlıyıcı $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ radyonüklitlerinin spektrumları (Güven 2015)

^{241}Am ve $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standart solüsyonları kullanılarak 50’den 140’a kadar farklı PSA’larda sayımlar alınmış, Eşitlik 3.9 ve 3.10 kullanılarak optimum PSA değeri, 85 olarak elde edilmiştir (Çakal vd. 2015). Bu tezde, bütün örnek sayımları PSA= 85 ayarlanarak alınmıştır.

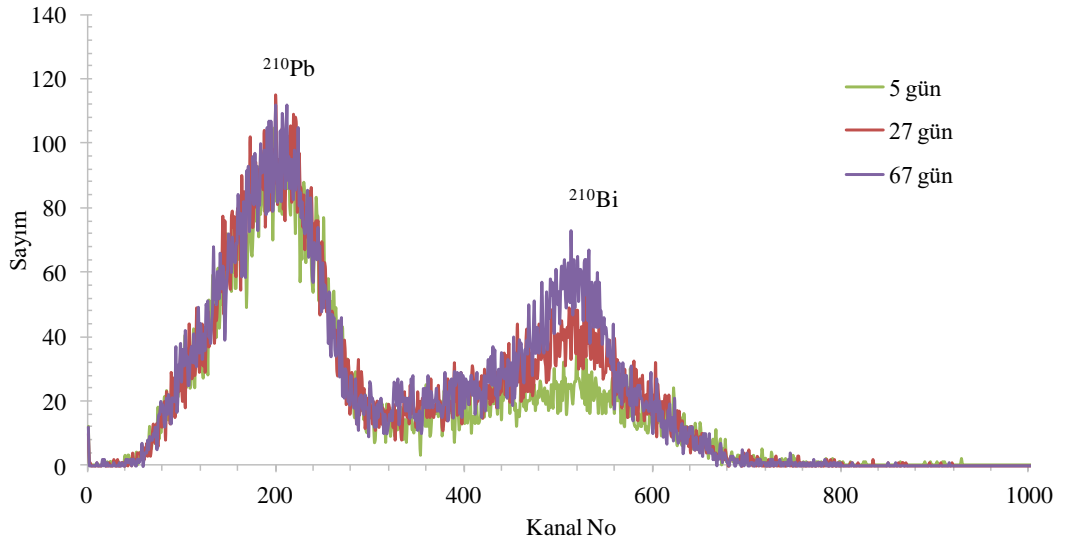
4.2.2 LSC Sayım sistemi ile elde edilen ^{210}Pb aktivite derişimleri

IAEA 447 ve IAEA 384 örneklerindeki kurşun radyokimyasal işlemler sonucunda örnekten ayrılmıştır. Her iki yöntemle göre hazırlanan ^{210}Pb örneklerinin sayıma hazır hali Şekil 4.7’de verilmiştir.

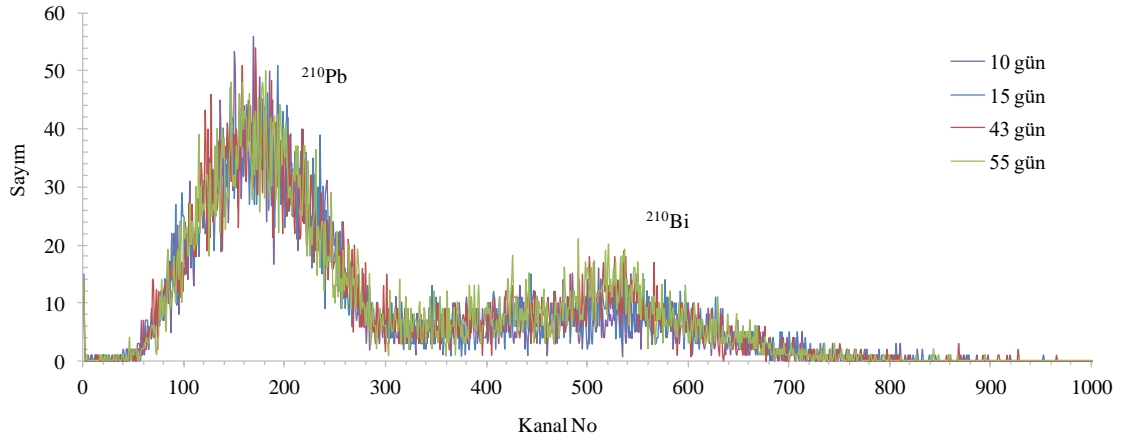


Şekil 4.7 ^{210}Pb örneklerinin sayıma hazır hali

Örnekler, vialle alındıktan hemen sonra ve bunu takip eden günlerde LSC’de sayılmıştır. IAEA-447 ve IAEA-384 örnekleri için yapılan sayımlar, geçen süreye göre sırasıyla Şekil 4.8 ve 4.9’da verilmiştir. Burada geçen süre, kurşunun kolondan ayrılmasından sayım yapıldığı tarihe kadar geçen süredir. Kolondan ayırma işleminden hemen sonra ^{210}Bi oluşmaya başlamıştır. Bu nedenle sayım yapılan ilk günlerde dahi ^{210}Bi , ^{210}Pb ile birlikte spektrumda belirmiştir.

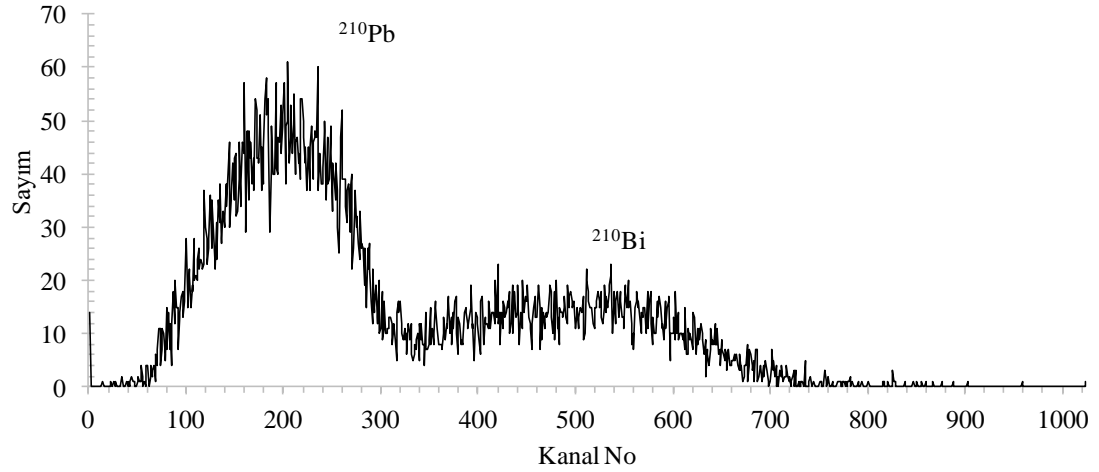


Şekil 4.8 IAEA-447-B3 kodlu örneğin vialle alındıktan sonra ^{210}Pb ve ^{210}Bi spektrumlarının zamanla değişimi

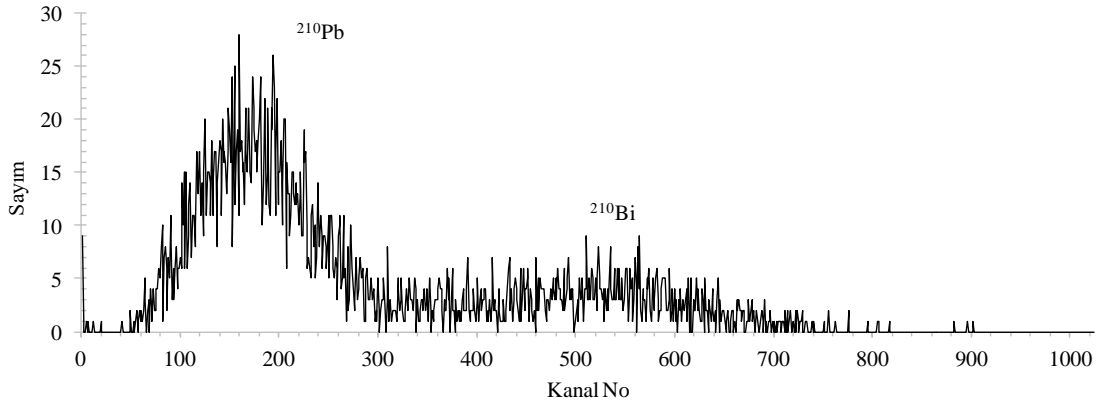


Şekil 4.9 IAEA-384-B12 kodlu örneğin vialde alındıktan sonra ^{210}Pb ve ^{210}Bi spektrumlarının zamanla değişimi

25-30 gün sonra IAEA-447-B3 ve IAEA-384-B12 kodlu örneklerin LSC yazılımından elde edilen spektrumları sırasıyla Şekil 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi ^{210}Pb spektrumu 5-350’nci kanallar arasında oluşmuştur. ^{210}Bi ise 350’nci kanaldan sonra oluşmuştur. Bu durumda ^{210}Pb ’un net pik alanını belirlemek için 5-1023 arasındaki tüm spektrumdan 350-650’nci kanallar arasında oluşan ^{210}Bi pikine ait sayım çıkarılmıştır.



Şekil 4.10 IAEA 447 örneği için Easy View yazılımından alınan LSC spektrum örneği



Şekil 4.11 IAEA 384 örneği için Easy View yazılımından alınan LSC spektrum örneği

Hazırlanan ^{210}Pb örneklerinin spektrum analizinden sonra belirlenen net sayım, dedektör verimi, kimyasal verim Eşitlik 3.13'te yerine konularak ^{210}Pb aktivite derişimleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.4' de IAEA-447 yosun toprağı örneğı ve Çizelge 4.5'de de IAEA-384 gölet sedimenti örneğı için hesaplanan ^{210}Pb aktivite derişimleri ve radyokimyasal verim yüzdeleri verilmiştir. IAEA-447 örneğı için radyokimyasal verim değerleri %29-88 arasında değışmiş, ortalama verim %66 bulunmuştur. IAEA-384 örneğı için radyokimyasal verim değerleri ise 30-95 % arasında değışmiş, ortalama verim %72 bulunmuştur. ^{210}Pb 'nin kimyasal veriminin gravimetrik olarak belirlenmesi için uygulanan sülfat çöktürmesi ile sonuç elde edilememiştir. Bu nedenle çizelgelerde sülfat çöktürmesi ile hazırlanan örneklerin ^{210}Pb aktivite derişimleri hesaplanamamıştır.

Beta aktivite derişimi hesabında kullanılan belirsizlik kaynakları ve % belirsizlikleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Aktivite derişiminin toplam belirsizliğı Eşitlik 3.15'ten hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5. Beta aktivite derişimi için kullanılan belirsizlik kaynakları ve yüzdeleri

Belirsizlik Kaynakları	Belirsizlik (%)
Dedektör veriminin belirsizliğı (u_ϵ)	3
Net sayım belirsizliğı (u_{Np})	0,5-3
Kimyasal verimden gelen belirsizlik (u_Y)	8-12
Toplam belirsizlik	8-12

Çizelge 4.6’da IAEA-447 yosun toprağı örneğı için ve Çizelge 4.7’de de IAEA-384 gölet sedimenti örneğı için hesaplanan kimyasal verim, ^{210}Pb aktivite derişimleri ve belirsizlikleri verilmiştir.

Çizelge 4.6 IAEA-447 yosun toprağı örneğı için elde edilen ^{210}Pb aktivite derişimleri

Örnek Adı	Radyokimyasal Verim (%)	Pb-Bi Denge Öncesi Aktivite (Bq/kg)	Pb-Bi Denge durumdaki Aktivite (Bq/kg)
447-B1	65	387±42	419±53
447-B2	79	379±41	407±52
447-B3	73	385±42	410±52
447-B4	88	420±46	466±60
447-B5	83	402±44	424±54
447-B11	83	398±51	415±53
447-B12	82	379±48	426±54
447-B13	55	398±51	415±53
Ortalama	66	390±45	418±53

Çizelge 4.7 IAEA-384 gölet sediment örneği için elde edilen ²¹⁰Pb aktivite derişimleri

Örnek Adı	Radyokimyasal Verim (%)	Pb-Bi Denge Öncesi Aktivite (Bq/kg)	Pb-Bi Denge durumdaki Aktivite (Bq/kg)
384-B2	81	25±3	30±4
384-B3	30	21±2	27±3
384-B4	85	19±2	26±3
384-B5	80	17±3	13±2
384-B6	67	26±3	21±3
384-B7	63	*	19±2
384-B9	73	*	25±3
384-B12	91	20±3	20±2
384-B13	89	22±3	20±3
Ortalama	72	21±3	22±3

*Hesaplanmadı

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

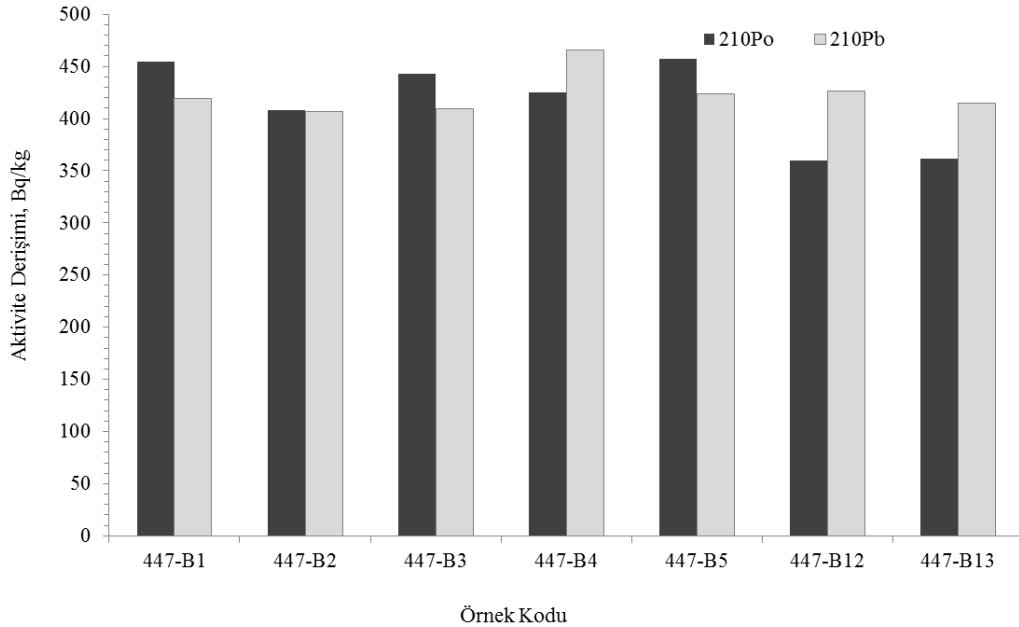
^{210}Pb ve ^{210}Po , uranyum bozunma zincirinin kısmen uzun yarı ömürlü radyonüklitleridir. Bu radyonüklitler, toprak yüzeyinden ^{222}Rn sızıntısı sonucunda atmosfere salınır, sonrasında atmosferdeki yağış sebebiyle ^{210}Pb tekrar toprak yüzeyine birikir. Bu doğal radyoaktif serpentinin bir kısmı göl suları, akarsu ve denizlerdeki sediment (çökelti) parçacıkların üzerine adsorbe (yüzey tutunumu) olur ve nihayetinde sediment tabakalarının arasında gömülü kalır. Gıdalarda ^{210}Pb ve ^{210}Po bulunması, radyotoksik olmaları nedeniyle, radyasyondan korunma bağlamında iç ışınlamaya neden olabilirler. ^{210}Pb ve ^{210}Po bazı gıdalarda da birikebilir ve bu yolla alınan iç doza önemli bir katkı sağlarlar. Toprak, sediment örneklerinde ^{210}Pb ve ^{210}Po genelde radyoaktif denge halinde bulunurlar. Bu durumda, örnek analizlerinde sadece ^{210}Pb veya ^{210}Po analizinin yapılması yeterlidir. Ancak, biyolojik ve çevresel örneklerde ^{210}Pb ve ^{210}Po arasında radyoaktif denge çoğu durumda görülmez. Bu nedenle uygun teknikler kullanılarak ^{210}Pb ve ^{210}Po ayrı ayrı analiz edilmelidir.

Bu tez çalışmasında Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'ndan (IAEA) alınan, farklı matrislere sahip, aktivitesi bilinen iki referans malzeme kullanılmıştır. Bunlar IAEA-447 kodlu yosunlu toprağı ve IAEA-384 kodlu Fangataufa gölet sedimentidir. Bunlardan IAEA-447, IAEA-384 materyaline göre yüksek aktiviteli olup ^{210}Pb (^{210}Po) aktivitesi 420 ± 20 (423 ± 10) Bq/kg'dır. IAEA-384'ün ^{210}Pb (^{210}Po) aktivitesi ise 22 ± 1 Bq/kg'dır. Bu tez çalışmasının amacı, bu sertifikalı referans materyalleri kullanarak hem kimyasal ayırma hem de uygulanan analiz metodlarının geçerliliğini göstermektir. Bunun için, ^{210}Pb ve ^{210}Po farklı ayırma yöntemleri ile toprak/sediment örneklerinden ayrılmıştır.

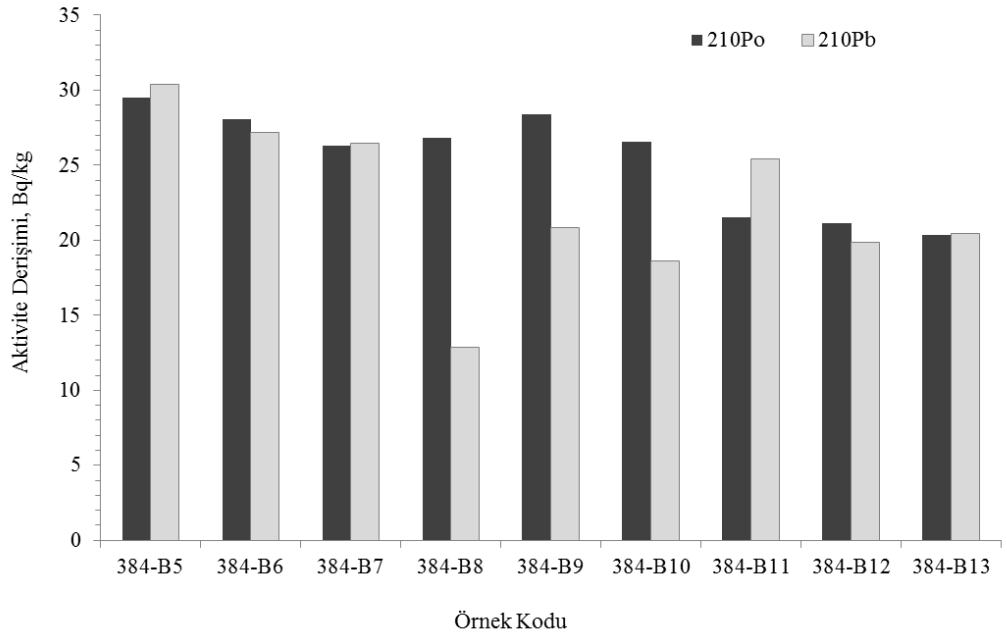
^{210}Po , Pb veya Sr reçine doldurulmuş ekstraksiyon kromatografik kolonda ayrıldıktan sonra gümüş disk yüzeyine spontan biriktirilmiş ve alfa spektrometresi ile sayılarak ^{210}Po aktivite derişimi belirlenmiştir. Bazı örneklerde ^{210}Po , reçine kullanılmadan gümüş disk yüzeyine spontan biriktirme uygulanarak hazırlanmıştır. Kimyasal verim elde edebilmek için ise örnek hazırlama öncesi aktivitesi bilinen ^{209}Po izleyici eklenmiştir. ^{209}Po 'un örneğe baştan eklenen ve spektrumda oluşan ^{209}Po pikinden hesaplanan aktivitesi kullanılarak kimyasal verim hesaplanmıştır.

^{210}Pb , Pb veya Sr reçine doldurulmuş ekstraksiyon kromatografik kolonda ayrıldıktan sonra kurşunsülfat (PbSO_4) veya kurşun oksalat (PbC_2O_4) olarak çöktürülmüş, daha sonra bu çökeltiler çözülerek viale alınmış, sintilasyon kokteyli ile karıştırılıp, örnek LSC’de sayılarak, ^{210}Pb aktivite derişimi belirlenmiştir. Kimyasal verim elde edebilmek için ise örneğe analiz öncesi miktarı bilinen Pb^{+2} kurşun taşıyıcı eklenmiştir. Çöktürme sonrası kurutulduktan sonra tartılan çökelteideki Pb miktarı hesaplanmış ve başlangıçta eklenen Pb^{+2} miktarı da kullanılarak kimyasal verim gravimetrik olarak belirlenmiştir. Düşük miktarda örneklerle çalışıldığı için kimyasal verimin gravimetrik olarak belirlenmesi hata kaynaklarının önemli bir bileşenidir. Bu nedenle Çizelge 4.7 ve 4.6’da elde edilen kimyasal verimler çok dağınık olmuştur.

IAEA-447 ve IAEA-384 örneklerinin ^{210}Po ve ^{210}Pb aktivite derişimleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmiştir. Toprak ve sediment örneklerinde ^{210}Po ve ^{210}Pb radyoaktif denge durumundadır. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de görüldüğü üzere ^{210}Po ve ^{210}Pb aktivite derişimleri IAEA-447 ve IAEA-384 örneklerinde genel olarak yakın bulunmuştur. Bu sonuçlardan radyoaktif dengenin varlığı da görülmektedir. Bazı örneklerde kimyasal işlemlerdeki olası kayıplar nedeniyle farklı sonuçlar bulunmuştur.

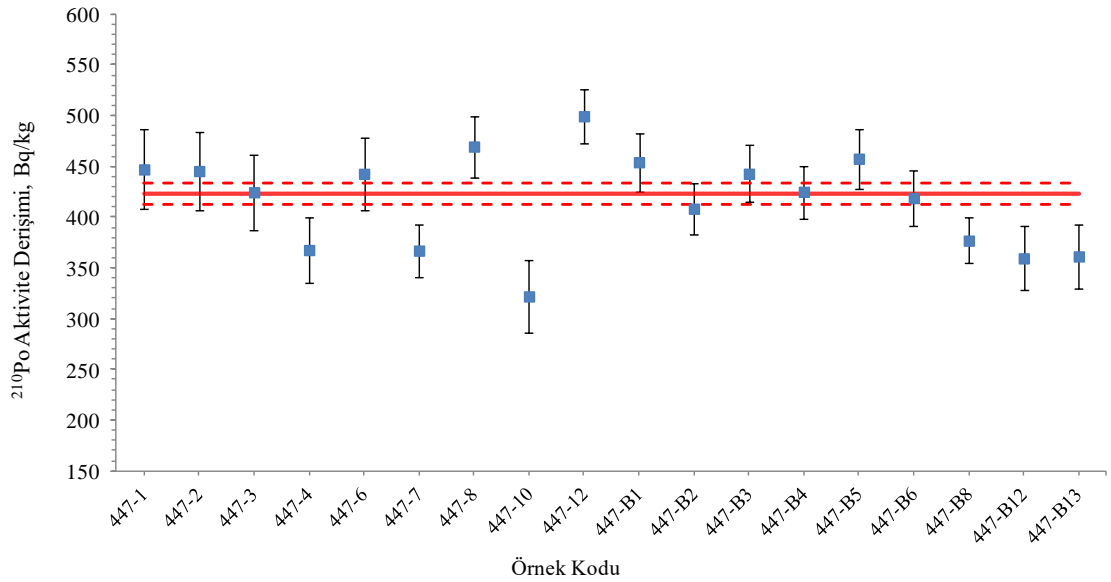


Şekil 5.1 IAEA-447 örneklerinde ^{210}Po ve ^{210}Pb aktivite derişimleri

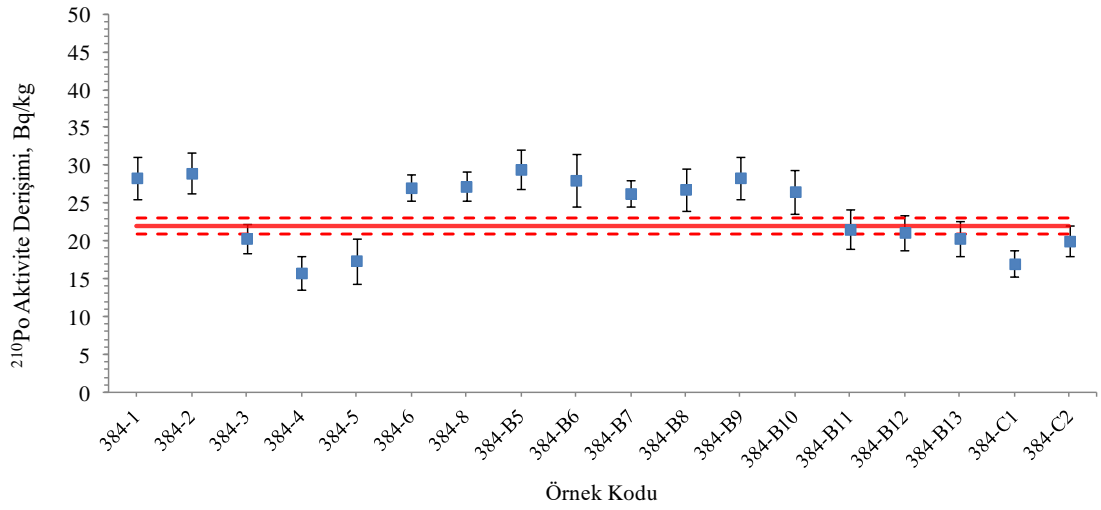


Şekil 5.2 IAEA-384 örneklerinde ²¹⁰Po ve ²¹⁰Pb aktivite derişimleri

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te sırasıyla IAEA 447 ve IAEA 384 örneklerin ²¹⁰Po aktivite derişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırılması verilmektedir. Şekil 5.3'ten görüldüğü üzere sertifika değerine yakın sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.3 IAEA-447 örneklerin ²¹⁰Po aktivite derişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırılması (sertifika değeri düz çizgi, belirsizliği ise noktalı çizgi ile gösterilmiştir)



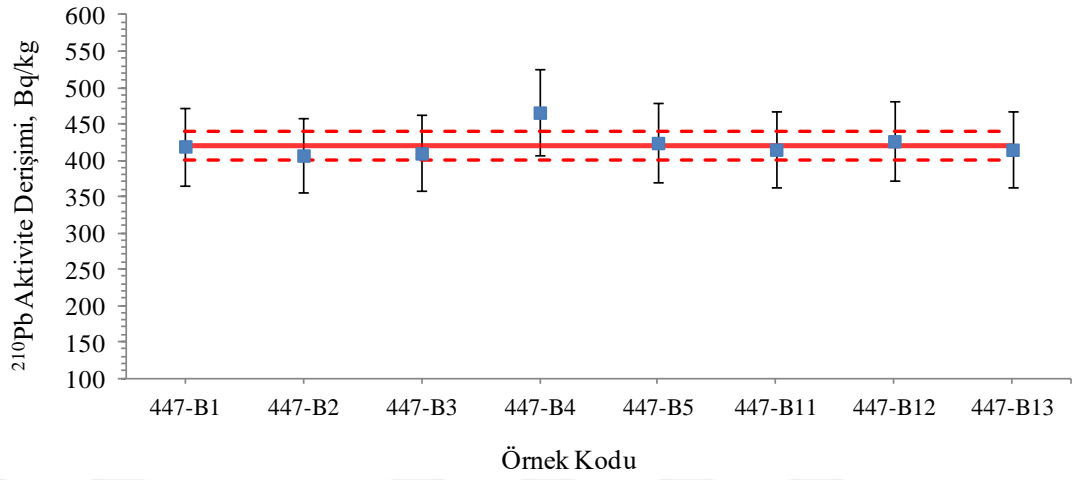
Şekil 5.4 IAEA-384 örneklerin ^{210}Po aktivite derişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırılması (sertifika değeri düz çizgi, belirsizliği ise noktalı çizgi ile gösterilmiştir)

Şekil 5.4'te görüldüğü üzere ise genel olarak sertifika değerinden yüksek sonuçlar elde edilmiştir. IAEA-447 örneği, IAEA-384 örneğinden daha yüksek aktiviteli olduğu için bu örnekte daha tutarlı sonuçlar bulunmuştur. Düşük aktiviteli örneklerde başlangıç numune miktarının az olması (2-3 g), kimyasal süreçteki olası kayıplar ve analizi yapan kişiden kaynaklı sistematik hatalar, eser miktardaki radyonüklit analizlerinde aktivite derişimi sonuçlarını daha çok etkilemiştir. ^{210}Po aktivite derişimlerinin ağırlıklı ortalamalarının sertifika değerleri ile karşılaştırması Çizelge 5.1'de verilmiştir. IAEA 447 örneği için sertifika değerinden %1,7 ve IAEA 384 örneği için de sertifika değerinden %4,5 farklı sonuçlar elde edilmiştir.

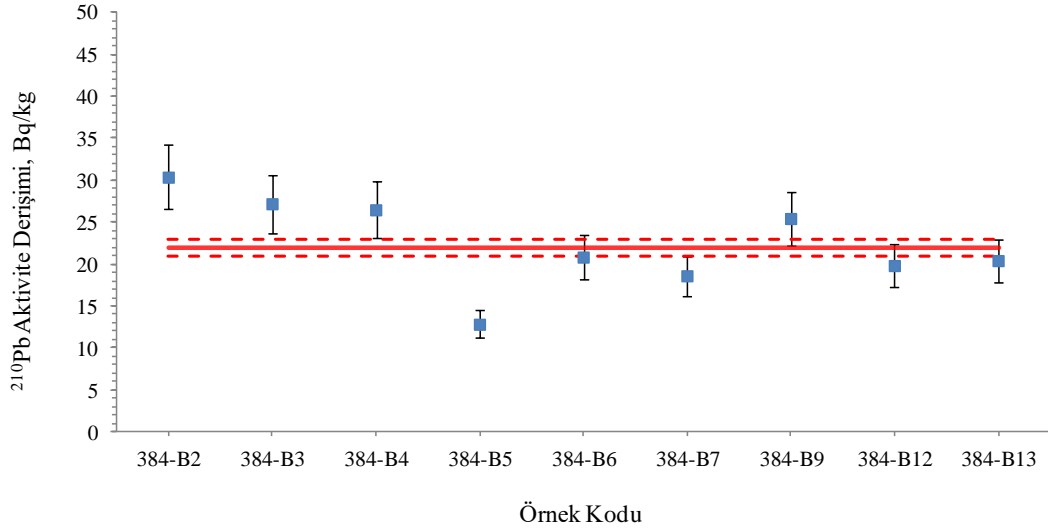
Çizelge 5.1 ^{210}Po aktivite derişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırılması

	Ağırlıklı Ortalama (Bq/kg)	Sertifika Değeri (Bq/kg)	% fark
IAEA-447	416±31	423±10	1,7
IAEA-384	23±3	22±1	4,5

Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da sırasıyla IAEA 447 ve IAEA 384 örneklerin ^{210}Pb aktivite derişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırılması verilmektedir. Şekil 5.5'ten görüldüğü üzere çoğunlukla sertifika değerine yakın sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.5 IAEA-447 örneklerin ^{210}Pb aktivite derişimlerinin sertifikasyon değeri ile karşılaştırılması (sertifikasyon değeri düz çizgi, belirsizliği ise noktalı çizgi ile gösterilmiştir)



Şekil 5.6 IAEA-384 örneklerin ^{210}Pb aktivite derişimlerinin sertifikasyon değeri ile karşılaştırılması (sertifikasyon değeri düz çizgi, belirsizliği ise noktalı çizgi ile gösterilmiştir)

Şekil 5.6'da görüldüğü üzere ise genel olarak sertifikasyon değerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. ^{210}Pb aktivite derişimlerinin ağırlıklı ortalamalarının sertifikasyon değerleri ile karşılaştırması Çizelge 5.2'de verilmiştir. IAEA 447 örneği için sertifikasyon değerinden %0,5 ve IAEA 384 örneği için de sertifikasyon değerinden %4,5 farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.2 ^{210}Pb aktivite derişimlerinin sertifika değeri ile karşılaştırması

	Ağırlıklı Ortalama (Bq/kg)	Sertifika Değeri (Bq/kg)	% fark
IAEA-447	418±54	420±20	0,5
IAEA-384	23±3	22±1	4,5

Bu veriler değerlendirildiğinde sediment ve toprak örneklerinden ^{210}Po ve ^{210}Pb ayırmak için uygulanması önerilen yöntem řu şekildedir:

- Sr veya Pb reçine kullanılması fark etmeksizin kolondan polonyumu ayırmak için ayırma çözeltisi olarak 6M HNO_3 kullanılmalıdır.
- Gümüş diske spontan biriktirme uygulanması ^{210}Po analizi için uygundur. Gümüş diskin çapı kimyasal verimi etkilemesine rağmen katı açđ düzeltmesi yapıldığı için aktivite derişimi sonuçlarını etkilemez.
- Sr reçine kullanılarak ^{210}Pb 'u kolondan ayırma çözeltisi olarak 6M HCl kullanılmasının uygun bir seçim olduğu görünmektedir. Pb reçine ile sadece PbSO_4 çöktürmesi çalışıldığı için, Sr veya Pb reçine kullanılmasının farkı hakkında bir fikir edinilememiştir.
- ^{210}Pb analizinde Sr reçineyle ayırmadan sonra PbC_2O_4 olarak çöktürülerek kimyasal verim hesaplanması önerilmektedir. Bu tezde kullanılan ayırma yönteminde PbSO_4 çöktürmesi ile tamamen beyaz bir çökelti halinde kurutulamadığı için gravimetrik olarak kimyasal verim belirlenememiştir. Esasen gravimetrik olarak verim belirlemesi çok tercih edilen bir yöntem değildir çünkü çok düşük miktarlar (mg mertebesinde) ile çalışıldığı için, tartım çok hata getirebilir. Araştırmacılar verim belirlemek için ICP-MS kullanmayı tercih etmişlerdir (Strok vd. 2015, Johansson 2008). Bu sayede çöktürme yapmaya gerek kalmadan kimyasal verim daha hassas hesaplanabilmiştir.

Kimyasal verimi etkileyen önemli faktörlerden biri de reçinenin birden çok kullanılmasıdır. Bu çalışmada reçine, EDTA ve NaOH çözeltisi ile yıkanarak 3-5 kez kullanılmıştır. Bir defa kullanılmamasının nedeni ise reçine fiyatlarının çok yüksek

olmasıdır. Reçinenin bir defadan fazla kullanımı, eğer taşıyıcı kullanılmazsa önerilmektedir. Aksi takdirde, reçinenin kurşun tutma kapasitesi düşmekte, hatta 4 defa kullanıldıktan sonra kurşun tutma kapasitesi yarıya düşmektedir (Johansson 2008). ^{210}Po ve ^{210}Pb ayrılması için reçinenin 1-2 defa kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Reçinenin yıkanarak tekrar kullanıma hazırlanması yeterli olmamıştır.

LSC'de ^{210}Pb aktivite derişimini belirlemek için kanal aralığı 0-350 arası seçilmiştir. Ancak direkt bu kanal aralıklarındaki sayımlar alınmamış, 0-1023 kanal aralıklarından 350-650 kanal aralıkları çıkartılarak yapılmıştır. Bu kanal aralıklarının seçimi araştırmalarda ^{210}Pb aktivitesi bilinen standard bir örnek hazırlayarak ve bu örnekten ^{210}Bi oluşumunu gözlemleyerek yapılmıştır (Blanco vd. 2004, Villa vd. 2007, Şimşek ve Çağatay 2014). ^{210}Pb ve ^{210}Bi beta yayınlayıcılarıdır, 0'dan E_{max} 'a (^{210}Pb için 61 keV ve ^{210}Bi için 1162 keV) kadar geniş bir spektruma sahiptirler ve spektrumları çakışır. ^{210}Bi 'un yarı ömrü 5 gün olduğundan, örnekte hızlıca oluşmaya başlar ve bu nedenle spektrum üzerinde ^{210}Bi çakışmalarının düzeltilmesi gerekir. Araştırmalarda ^{210}Pb ve ^{210}Bi 'un çakıştığı kanal aralığı ve sadece ^{210}Bi 'un gözlemlendiği kanal aralığı seçilir. Blanco vd. (2004) bu kanal aralıklarını sırasıyla 0-350 ve 400-500, Villa vd. (2007) ise ^{210}Pb için kanal aralığını 1-350 seçmiştir. Bu çalışmada bu kanal aralıkları LSC spektrumlarına (Şekil 4.11 ve 4.12) dayanarak gözlemlenmiştir.

İleriki çalışmalarda ^{210}Pb standardı temin edilerek, ^{210}Bi ve ^{210}Po girişimleri için bir çalışma yapılması ve bu tez çalışmasında seçilen kanal aralıklarının detaylı irdelenerek iyileştirilmesi, ^{210}Pb ve ^{210}Bi çakışma faktörünün de hesaplara yansıtılması planlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında kazanılan bilgi ve tecrübe kullanılarak, daha düşük aktivitede standard sertifikalı örnekler ve gerçek örneklerin ^{210}Po ve ^{210}Pb analizlerinin yapılması planlanmaktadır. Ayrıca, radyokimyasal ayırım yönteminde, özellikle kimyasal verim belirlerken, yaşanan problemleri aşmak için yapılması gereken çalışmalar bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Al-Masri, M.S. Hassan, M. Amin, Y. 2010. A comparison of two nuclear analytical techniques for determination of ^{210}Pb -specific activity in solid environmental samples. *Accred Qual Assur*, 15; 163–170.
- ASTM D7283-06, American Society for Testing and Materials. Sıvı Sintilasyon Sistemi ile Sularda Alfa ve Beta Aktivitesi için Standart Test Metodu.
- Atabey, E. 2013. Türkiye’de doğal radyasyon kaynakları ve tıbbi jeolojik etkileri. Kurban Matbaacılık Yayıncılık, 158, Ankara.
- Benedik, L. Vasile, M. Spasova, Y. Wätjen, U. 2009. Sequential determination of ^{210}Po and uranium radioisotopes in drinking water by alpha-particle spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 67; 770–775.
- Blanco, P. Lozano, J.C. Escobar, V.G. Tomé, F.V. 2004. A simple method for ^{210}Pb determination in geological samples by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes*, 60; 83–88.
- Clayton, R. F. Bradley, E. J. 1995. A cost effective method for the determination of ^{210}Po and ^{210}Pb in environmental materials. *The Science of the Total Environment*, 173/174; 23-28.
- Cowen, J. P. Hodge, V. F. Folsom, T. R. 1977. Coprecipitation and electrodeposition of polonium from sea water. *Analytical Chemistry*, 49(3); 494-496.
- Çakal, G. Ö. Güven, R. Yücel, H. 2015. An application of LSC method for the measurement of gross alpha and beta activities in spiked water and drinking water samples. *Nukleonika*, 60(3); 637-642.
- Edler, R. 2006. Coctails for liquid scintillation counting. Perkin Elmer LSC Application Note 16,18, USA.
- Ehinger, S. C Pacer, R.A Romines, F.L. 1986. Separation of the radioelements ^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po by spontaneous deposition onto noble metals and verification by cherenkov and liquid scintillation counting. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 98(1); 39-48.
- Eichrom. 2014. Lead-210 in soil. Analytical Procedure Revision May 1, Eichrom Technologies, LLC Method No: PBS01; 9-9.
- Figgins, P. E. 1961. The Radiochemistry of Polonium. Academy of Sciences National Research Council Nuclear Science Series, 74, USA.
- Gibson, W. M. 1961. The Radiochemistry of Lead. National Academy of Sciences National Research Council Nuclear Science Series, 165, New Jersey.

- Güven, R. 2015. Düşük seviye sıvı sintilasyon sayım (LSC) tekniği ile içme sularında toplam alfa ve beta aktivitesinin ölçülmesi için standart bir yöntem uygulanması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, 79s., Ankara.
- Horrocks, D. L. 1974. Applications of Liquid Scintillation Counting. Academic Press, 346, California.
- Horwitz, P. Chiarizia, R. Dietz, M. 1992. Solvent Extraction and Ion Exchange. *Eichrom Referenz HP292*, 10 (2); 310.
- Horwitz, E. P. Dietza, M. L. Rhoadsa, S. Felintoa, C. Galeb, N. H. Houghtonb, J. 1994. A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples. *Analytica Chimica Acta*, 292(3); 263-273
- Hurtado, S. García-Tenorio, R. García-León, M. 2003. ^{210}Pb determination in lead shields for low-level γ -spectrometry applying two independent radiometric techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 497; 381–388.
- Jia, G. Belli, M. Blasi, M. Marchetti, A. Rosamilia, S. Sansone, U. 2000. ^{210}Pb and ^{210}Po determination in environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes*, 53; 115-120.
- Jia, G. Belli, M. Blasi, M. Marchetti, A. Rosamilia, S. Sansone, U. 2001. Determination of ^{210}Po in mineral and biological environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247(3); 491-499.
- Johansson, L. Y. 2008. Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples. Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität, 183, Sweeden.
- Kim, Y. J. Kim, C. K. Kim, Lee, J. I. 2001. Simultaneous determination of ^{226}Ra and ^{210}Pb in groundwater and soil samples by using the liquid scintillation counter-suspension gel method. *Applied Radiation and Isotopes*, 54; 275-281.
- Knoll, G. F. Radiation Detection and Measurement Third Edition. 2000. John Wiley&Sons Inc. 796. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Lehto, J. Hou, X. 2011. Chemistry and Analysis of Radionuclides. WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, 407, Weinheim, Germany.
- Matthews, K.M. Kimb, C. Martin, P. 2007. Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes*, 65; 267–279.

- National Diagnostics Laboratory Staff. 2004. Principles and Applications of Liquid Scintillation Counting. A Primer for Orientation. National Diagnostics, 15, Europe.
- Nevissi, A. E. 1991. Measurement of lead-210, bismuth-210, and polonium-210 in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 148; 121-131.
- ^{210}Pb bozunma şeması, 2015. Web sitesi. <http://laraweb.free.fr/>. Erişim Tarihi: 05.11.2015.
- Peck, G. A. Smith, J.D. 2000. Determination of ^{210}Po and ^{210}Pb in rainwater using measurement of ^{210}Po and ^{210}Bi . *Analytica Chimica Acta*, 422; 113–120.
- Persson, B. R. R. Holm, E. 2011. Polonium-210 and lead-210 in the terrestrial environment: a historical review. *Journal of Environmental Radioactivity* 102; 420-429.
- ^{210}Po bozunma şeması, 2015. Web sitesi. <http://laraweb.free.fr/>. Erişim Tarihi: 05.11.2015.
- Pommé, S. Stroh, H. Benedik, L. 2015. Confirmation of 20% error in the ^{209}Po half-life. *Applied Radiation and Isotopes*, 97; 84–86.
- Salolen, L. Kaihola, L. Carter, B. Cook, G. Passo, C. J. 2012. Environmental Liquid Scintillation Analysis. Handbook of Radioactivity Analysis Chapter 9, Elsevier, 69, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Fransisco, Sydney, Tokyo.
- Shakhashiro, A. Tarjan, S. Ceccatelli, A. Kis-Benedek, G. Betti, M. 2012. IAEA-447: A new certified reference material for environmental radioactivity measurements. *Applied Radiation and Isotopes*, 70; 1632–1643.
- Sirelkhatim, D.A. Sam, A.K. Hassona, R.K. 2008. Distribution of ^{226}Ra – ^{210}Pb – ^{210}Po in marine biota and surface sediments of the Red Sea, Sudan. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99; 1825–1828.
- Smith, J. D. Hamilton, T. F. 1984. Improved technique for recovery and measurement of polonium-210 from environmental materials. *Analytica Chimica Acta*, 160; 69-77.
- Spasova, Y. Pommé, S. Benedik, L. Wätjen, U. 2007. Uncertainty budget for ^{226}Ra activity concentration in water by alpha spectrometry. *Acta Chimica Slovenia*, 54; 854–858.
- Štrok, M. Smodiš, B. Mazej, D. 2016. ^{210}Bi – from interference to advantage in ^{210}Pb determination with liquid scintillation counter. *Applied Radiation and Isotopes*, 109; 296–300.

- Svetlik, I. Belanova, A. Vrskova, M. Hanslik, E. Ivanovova, D. Meresova, J. Tomaskova, L. Novakova, T. 2010. Volatility of ^{210}Po in the gross alpha determination. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, J 286; 547–551.
- Şimşek, F.B. Çağatay, M. N. 2014. Geochronology of lake sediments using ^{210}Pb with double energetic window method by LSC: An application to Lake Van. *Applied Radiation and Isotopes*, 93;126–133.
- Thomson, J. 2003. Sample separation techniques for liquid scintillation analysis. *Handbook of Radioactivity Analysis*. Elsevier Science, USA, 717.
- Uesugi, M. Noguchi, M. Yokoyama, A. Nakanishi, T. 2010. Improvements on the method for determining of ^{210}Pb and ^{210}Po in lead. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283; 577–584.
- Vajda, N. LaRosa, J. Zeisler, R. Danesi, P. Kis-Benedek, G. 1997. A Novel technique for the simultaneous determination of ^{210}Pb and ^{210}Po using a crown ether. *Journal of Environmental Radioactivity*, 37(3); 355-372.
- Vajda, N. Martin, P. Kim, C. 2012. Alpha Spectrometry. *Handbook of Radioactivity Analysis Chapter 6*, Elsevier, 60, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo.
- Vesterbacka, P. Ikäheimonen, T. K. 2005. Optimization of ^{210}Pb determination via spontaneous deposition of ^{210}Po on a silver disk. *Analytica Chimica Acta*, 545; 252–261.
- Villa, M. Manjón, G. García-León, M. 2003. Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: the case of ^{210}Pb . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 496; 413–424.
- Villa, M. Hurtado, S. Manjón, G. García-Tenorio, R. García-León, M. 2005. Direct ^{210}Pb determination in environmental samples by liquid scintillation counting and its validation through γ -ray spectrometry. *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, 217-227.
- Villa, M. Hurtado, S. Manjón, G. García-Tenorio, R. 2007. Calibration and measurement of ^{210}Pb using two independent techniques. *Radiation Measurements*, 42; 1552 – 1560.
- Vreček, P. Benedik, L. 2003. Evaluation of measurement uncertainty in the determination of ^{210}Pb and ^{210}Po using beta counting and alpha spectrometry. *Accred Qual Assur*, 8; 134–137.
- Vreček, P. Benedik, L. Pihlar, B. 2004. Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in sediment and soil leachates and in biological materials using a Sr-resin column and evaluation of column reuse. *Applied Radiation and Isotopes*, 60; 717–723.

- Wallner, G. 1997. Simultaneous determination of ^{210}Pb and ^{212}Pb progenies by liquid scintillation counting. *Applied Radiation Isotopes*, 48(4); 511-514.
- Yücel, H. Çakal, G. Ö. Yüksel, A. Ö. Kurt, R. Uyar, K. Güven, S. Hancı, H. 2013. Nükleer Adli Bilimler ve İnceleme Konuları. *Adli Bilimler Dergisi*, 12(1); 37-48.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sezen LİMON

Doğum Yeri: Çankaya/Ankara

Doğum Tarihi: 1989

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Çağrıbey Anadolu Lisesi (2003-2007)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü (2009-2013)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü (2013-2016)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Radat Dozimetri Laboratuvar Hiz.A.Ş. (2016 -)

Yayınları

Bildiriler

G. Ö. Çakal, S. Limon, R. Güven, H. Yücel, “Measurement of ^{210}Pb and ^{210}Po Activity Concentrations in Certified Lagoon Sediment and Moss Soil By Using LSC and Alpha Particle Spectrometry”, 3rd International Conference on Po and Radioactive Pb Isotopes, INCO-PoPb-2015, Kuşadası, Turkey, October 11-14, 2015.