

**URANYUM SERİSİ ELEMENTLER ve DİĞER BAZI  
AĞIR METALLERİN SULU ORTAMLARDAN  
POLİMERİK ADSORBANLARLA SOĞURUMUNUN  
İNCELENMESİ**

**Demet BAYBAŞ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2003**

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

URANYUM SERİSİ ELEMENTLER ve BAZI AĞIR METALLERİN  
SULU ORTAMLARDAN POLİMERİK ADSORBANLARLA  
SOĞURUMUNUN İNCELENMESİ

Demet BAYBAŞ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2003

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Başkan:** Prof. Dr. Raif GÜLER

**Üye:** Prof. Dr. Dursun SARAYDIN

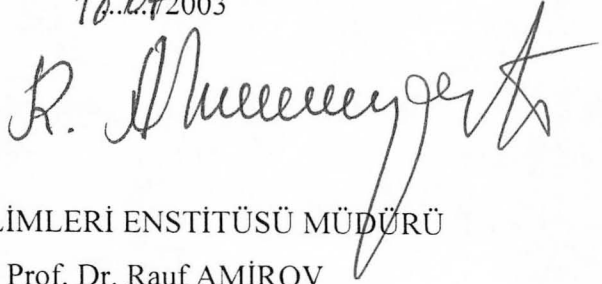
**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ



### ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

18.07.2003



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Rauf AMİROV

URANYUM SERİSİ ELEMENTLER ve BAZI AĞIR METALLERİN  
SULU ORTAMLARDAN POLİMERİK ADSORBANLARLA  
SOĞURUMUNUN İNCELENMESİ

Demet BAYBAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2003

Danışmanlar:

Prof. Dr. Raif GÜLER

Prof. Dr. Hülya GÜLER

Bölüm-Ünvan

Kimya Bölümü-Prof. Dr.

Kimya Mühendisliği Bölümü-Prof. Dr.

İmza -  




Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Uranyum ve Toryumun Doğada Bulunuşu (Jeokimyası)	2
1.2. Türkiye ve Dünyadaki Uranyum ve Toryum Rezervleri	4
1.3. Uranyum ve Toryumun Radyokimyası	6
1.4. U, Th ve Pb'un Çözelti Kimyası ve Saptanma Yöntemleri	9
1.5. Radyoaktif Seri Elementlerinin Kazanılması ve Uzaklaştırılmasında Adsorpsiyon Yöntemlerinin Kullanımı	14
1.5.1. Adsorpsiyonun tanımı	14
1.5.2. Adsorpsiyon türleri ve özellikleri	15
1.5.3. Adsorpsiyon izotermi	16
1.6. U ve Th'un Kazanılması ve Uzaklaştırılmasında Kullanılan Adsorbanlar	
1.6.1. İnorganik adsorbanlar	19
1.6.2. Biyolojik adsorbanlar	21
1.6.3. Organik adsorbanlar	23
2. DENEYSEL TEKNİK	32
2.1. Kayacın Çözülmesi	33
2.2. IPN'lerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Amidoksimleştirilmesi	33
2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	35
2.3.1. Kayaç çözeltisinden U ve Th bozunma ürünlerinin adsorpsiyonu	36
2.3.2. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisinden $UO_2^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu	37
2.3.3. Diğer radyoaktif türlerin varlığında U adsorpsiyonu	39
2.3.4. $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinden $Pb^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu	39

3. BULGULAR ve TARTIŞMA	42
3.1. Kayacın XRF ve Gama Spektrometrik Analizleri	42
3.2. Adsorbanların Karakterizasyonu ve Amidoksimleşme Kinetiği	45
3.3. Adsorpsiyon Sonuçları	48
3.3.1. Kayaç çözeltisinden U ve Th bozunma ürünlerinin adsorpsiyonu	49
3.3.2. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltilerinden $UO_2^{2+}$ adsorpsiyonu	58
3.3.3. Diğer radyoaktif türlerin varlığında U adsorpsiyonu	63
3.3.4. $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinden $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu	65
4. SONUÇLAR	68
5. KAYNAKLAR	71
6. ÖZGEÇMİŞ	77
7. EKLER	78

**ÖZET**

Yüksek Lisans

**Uranyum Serisi Elementler ve Diğer Bazı Ağır Metallerin Sulu Ortamlardan Polimerik Adsorbanlarla Soğurumunun İncelenmesi**

Demet BAYBAŞ

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı SİVAS

Danışmanlar

Prof. Dr. Raif GÜLER, Kimya Bölümü

Prof. Dr. Hülya GÜLER, Kimya Mühendisliği Bölümü

Bu çalışmada Malatya Kuluncak'ın kuzeybatısındaki florit alanından alınan çok yüksek aktiviteli kayaç örneği çözeltisinden bazı uranyum ve toryum serisi elementlerin (U, Ac, Pb, Bi ve Tl) ve ayrıca sulu ortamdan saf uranyum ve kurşunun yeni bir polimerik adsorbanla adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorban polietilen glikol-akrilonitril çözeltisinin  $\gamma$ -ışınıyla ışınlanması ile sentezlenen içiçe geçmiş polimerik ağ yapıların (IPN) amidoksimleştirilmesiyle (IPN<sub>a</sub>) hazırlanmıştır.

Bu elementlerin adsorpsiyonuna, adsorban kütlesi, tanecik şekli ve boyutu, pH ve çözelti derişiminin etkileri, UV-GB-spektrofotometrik ve gama-spektrometrik olarak incelenmiştir.

Tüm deneylerde en uygun tane boyutunun 0,6-1,0 mm ve optimum adsorban kütlesinin kayaç ve kurşun çözeltileri için 25 mg, uranil çözeltisi için 10 mg olduğu saptandı. Optimum derişim ve pH ise kayaç, kurşun ve uranil çözeltileri için sırasıyla 1,0-200 fg/L, 2,5-3; 14 mg Pb<sup>2+</sup> /L, 4-5; 10 g UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> /L ve 3,0 olarak saptandı.

Adsorpsiyon izotermelerinden (Giles'e göre L ve H tipi) saptanan maksimum adsorpsiyon değerleri: Radyoaktif kayaç çözeltisinden Ac, Pb, Bi ve Tl için, %75, %43, %95 ve %38; sulu uranil nitrat çözeltisinden uranyum için ~804 mg/g IPN<sub>a</sub>; radyoaktif kayaç çözeltisine eklenen uranyum çözeltisinden U adsorpsiyonu için, ~450 mg/g IPN<sub>a</sub>; sulu kurşun nitrat çözeltisinden Pb adsorpsiyonu için ~7 mg/g IPN<sub>a</sub>

için ~7 mg/g IPN<sub>a</sub> olarak bulunmuştur. Radyoaktif kayaç çözeltilisinden elementlerin maksimum adsorpsiyon sıralaması Ac>Pb>Bi>Tl şeklindedir.

Bu polimerik adsorbanın, radyoaktif kayaç çözeltilisinden U, Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonu için ve sulu tuz çözeltilerinden uranyum ve kurşun adsorpsiyonu için verimli bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Adsorpsiyon, IPN, amidoksimleşme, uranyum, toryum, aktinyum, kurşun, bizmut ve talyum.

## SUMMARY

M. Sc. Thesis

**Investigation of the Adsorption of Uranium Series Elements and  
Some Other Heavy Metals  
from Aqueous Media by Polymeric Adsorbents**

by

Demet BAYBAŞ

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisors:

Prof. Dr. Raif GÜLER

Prof. Dr. Hülya GÜLER

In this study; adsorption of uranium and thorium series elements (U, Ac, Pb, Bi and Tl) from the solution of a radioactive rock sample provided from fluorite area at the north-west of Kuluncak-Malatya-TURKEY and also adsorption of uranium and lead from the aqueous media by a new polymeric adsorbent was investigated. The adsorbent is prepared by amidoximation (IPN<sub>a</sub>) of Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) synthesized by gamma irradiation of polyethylene glycol-acrylonitrile solution.

The effects of adsorbent mass, particle shape and size, pH and solution concentration to the adsorption of these elements were determined by UV-visible spectrophotometric and gamma spectrometric methods.

The optimum particle size were determined 0.6-1.0 mm for all experiments. The optimum mass of the adsorbent were determined as 25 mg for the rock and lead solution and 10 mg for the uranyl solution. The optimum concentrations and pH

values were determined for the rock, lead and uranyl solutions as 1.0–200 fg/L, 2.5–3; 14 mg  $\text{Pb}^{2+}$  /L, 4-5 and 10 g  $\text{UO}_2^{2+}$  /L, 3 respectively.

The maximum adsorption values of each elements obtained from the adsorption isotherms (L, or H type according to Giles) were found as 75%, 43%, 95%, 38% for Ac, Pb, Bi and Tl for the adsorption from the radioactive rock solution; ~804 mg U/g  $\text{IPN}_a$  for uranium from aqueous uranyl nitrate solution; ~450 mg U/g  $\text{IPN}_a$  for uranium from uranium added radioactive rock solution; ~7 mg Pb/g  $\text{IPN}_a$  for lead from aqueous lead nitrate solution. The adsorption sequence of the elements was found as  $\text{Ac} > \text{Pb} > \text{Bi} > \text{Tl}$  from the radioactive rock solution.

It was concluded that the polymeric adsorbent could be effectively used for U, Ac, Pb, Bi and Tl adsorption from radioactive rock solution and also for the uranium and lead adsorption from aqueous salt solutions.

**Key Words:** Adsorption, IPN, amidoximation, uranium, thorium, actinium, lead, bismuth and thallium.

## TEŞEKKÜR

Lisans öğrenciliğimden bugüne dek destek ve yardımlarını gördüğüm, bilimsel araştırmanın ilk basamağı olan bu çalışmada kendime olan güvenimi arttıran ve her konuda deneyimlerinden yararlandığım tez danışman hocam sayın Prof. Dr. Raif GÜLER'e, tez konusunun seçilmesinden itibaren her aşamada yardımlarını esirgemeyen ve çevresine yaydığı pozitif enerjisiyle en kötü anlarımda bana güç veren ikinci danışman hocam sayın Prof. Dr. Hülya GÜLER'e, adsorbanların ışınlanması ve ölçümlerin alınmasındaki emek ve desteklerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Gül Asiye AYÇIK, Nuray Aksu ŞAN ve Ruhsar GÜRELLİER'e, kayacın XRF analizlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı, sayın Prof. Dr. Hüseyin YALÇIN ve Dr. Ümit ŞENGÜL'e, gösterdikleri manevi destek ve tahammülden dolayı başta araştırma görevlisi arkadaşlarım ve Fizikokimya koridoru olmak üzere tüm Kimya Bölümü Elemanlarına, özellikle her aşamada bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ulvi ULUSOY'a, bilgisayar programları ve deneyler konusundaki tecrübelerinden yararlandığım Sayın Arş. Gör. Selçuk ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu günlere gelmemi sağlayan çok sevgili anne ve babama teşekkürü borç bilirim

D. B.



## SEKİLLER DİZİNİ

<i>Şekil 1.1.</i> Uranyum ( $4n+2$ ) serisi	8
<i>Şekil 1.2.</i> Toryum ( $4n$ ) serisi	8
<i>Şekil 1.3.</i> Aktinyum ( $4n+3$ ) serisi	8
<i>Şekil 1.4.</i> Uranyumun sulu ortamdaki iyonlarının, kararlılıklarının pH ile değişimi	10
<i>Şekil 1.5.</i> 25 °C'ta, saf suda, toryum-hidroksit komplekslerinin pH ile dağılımı	12
<i>Şekil 1.6.</i> 5 mM Pb(II) varlığında, Pb içeren türlerin dağılımının pH ile değişimi	13
<i>Şekil 1.7.</i> Giles adsorpsiyon izotermi	16
<i>Şekil 1.8.</i> Polimerik amidoksim reçinenin üretimi	27
<i>Şekil 1.9.</i> Açık zincir diamidoksim ve halkalı imiddioksim yapıları	28
<i>Şekil 1.10.</i> Amidoksim-Uranil şelat kompleksi oluşum mekanizması	29
<i>Şekil 1.11.</i> PAN-HYA Poliagregatı'nın yapısı	30
<i>Şekil 1.12.</i> Metal iyonlarının poliagregat bağı	30
<i>Şekil 2.1.</i> Kurşun-ditizon kompleksleşme tepkimesi	40
<i>Şekil 3.1.</i> Kayaç örneklerinin HPGe dedektörlü gama-spektrometresi ile alınan $\gamma$ -spektrumu	44
<i>Şekil 3.2.</i> Kayaç örneklerinin NaI(Tl) dedektörlü gama-spektrometresi ile alınan $\gamma$ -spektrumu	44
<i>Şekil 3.3.</i> IPN'lerin oluşum mekanizması	45
<i>Şekil 3.4.</i> Amidoksimleştirilmemiş granül IPN'nin FTIR spektrumu	46
<i>Şekil 3.5.</i> IPN'lerin amidoksimleşmesi sonucu fonksiyonel grupların dönüşümü	46
<i>Şekil 3.6.</i> (a) Amidoksimleştirilmemiş, (b) 70°C'ta 2 saat amidoksimleştirilmiş granül IPN'lerin FTIR spektrumları	47
<i>Şekil 3.7.</i> Amidoksimleşme kinetiğinin FTIR spektrumu ile incelenmesi: (a)0,5 (b)1,0 (c)1,5 (d)2,0 (e)2,5 (f)3,0 (g)3,5 (h)4,0 (i)4,5 saat 65 °C 'ta amidoksimleştirilmiş IPN'lerin FTIR spektrumları	47
<i>Şekil 3.8.</i> (a) Amidoksimleştirilmemiş granül ve 65°C'ta 3,5 saat amidoksimleştirilmiş, (b) granül, (c) yonga IPN'lerin FTIR spektrumları	48

Şekil 3.9. Adsorbanın gramı başına adsorplanan tür miktarının, adsorbanın kütlesiyle değişimi	50
Şekil 3.10. Adsorbanın gramı başına Tl miktarının, adsorbanın kütlesiyle değişimi	50
Şekil 3.11. İncelenen elementlerin adsorpsiyonuna adsorbanın tanecik boyutunun etkisi	51
Şekil.3.12. Tl adsorpsiyonuna adsorbanın tanecik boyutunun etkisi	52
Şekil.3.13. (a) $^{208}\text{Ac}$ , (b) $^{212}\text{Pb}$ , (c) $^{212}\text{Bi}$ , (d) $^{208}\text{Tl}$ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	53
Şekil 3.14. $^{208}\text{Tl}$ adsorpsiyonuna pH etkisi	53
Şekil 3.15. $^{228}\text{Ac}$ ve $^{212}\text{Pb}$ adsorpsiyon izotermi (granül)	54
Şekil 3.16. $^{212}\text{Bi}$ ve $^{208}\text{Tl}$ adsorpsiyon izotermi (granül)	55
Şekil 3.17. $^{228}\text{Ac}$ , $^{212}\text{Pb}$ , $^{212}\text{Bi}$ ve $^{208}\text{Tl}$ izotoplarının adsorpsiyon izotermi (granül)	55
Şekil 3.18. $^{228}\text{Ac}$ ve $^{212}\text{Pb}$ adsorpsiyon izotermi (yonga)	57
Şekil 3.19. $^{212}\text{Bi}$ ve $^{208}\text{Tl}$ adsorpsiyon izotermi (yonga)	57
Şekil 3.20. $^{228}\text{Ac}$ , $^{212}\text{Pb}$ , $^{212}\text{Bi}$ ve $^{208}\text{Tl}$ adsorpsiyon izotermi (yonga)	58
Şekil 3.21. Yonga IPN <sub>a</sub> 'lerin (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrasında ( $C_i=40000$ ppm $\text{UO}_2^{2+}$ ) alınan FTIR spektrumları	59
Şekil 3.22. Olası amidoksim-uranil şelat kompleksi oluşum mekanizması	59
Şekil 3.23. $\text{UO}_2^{2+}$ iyonu adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (UV-GB)	60
Şekil 3.24. $\text{UO}_2^{2+}$ iyonunun farklı pH'lardaki adsorpsiyon izotermi (UV-GB)	62
Şekil 3.25. Uranyumun iki farklı yöntemle çizilen adsorpsiyon izotermi	63
Şekil 3.26. Kayaç içindeki uranyum adsorpsiyonuna derişimin etkisi	64
Şekil 3.27. Saf uranyum ve kayaç içindeki U adsorpsiyonuna derişim etkisi	64
Şekil 3.28. Pb adsorpsiyonuna pH etkisi	65
Şekil 3.39. $\text{Pb}^{2+}$ adsorpsiyonuna adsorban kütlesinin etkisi	66
Şekil 3.30. $\text{Pb}^{2+}$ için adsorpsiyon izotermi	67
Şekil 3.31. Yonga adsorbanın $\text{Pb}^{2+}$ ( $C_i=6,26$ ppm $\text{Pb}^{2+}$ ) adsorpsiyon (a) öncesi ve (b) sonrası alınan FTIR spektrumları.	67
Şekil 5.1. Sayıcının enerji kalibrasyon grafiği	EK-1

*Şekil 5.2.* Salisilat- $\text{UO}_2^{2+}$  kompleksine ait taramalı UV-spektrumu

EK-4

*Şekil 5.3.* Kurşun-ditizon kompleksine ait taramalı UV-spektrumu

EK-6

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<i>Çizelge 1.1.</i> Volkanik, tortul ve başkalaşım kayaçlarında U, Th ve Pb'un ortalama derişimleri	2
<i>Çizelge 1.2.</i> Doğadaki başlıca uranyum ve toryum mineralleri	4
<i>Çizelge 1.3.</i> Dünya toryum rezervleri	4
<i>Çizelge 1.4.</i> Dünya uranyum rezervleri	5
<i>Çizelge 1.5.</i> Uranyum ve toryumun doğal olarak oluşan temel izotoplarının bollukları, yarılanma süreleri ve bozunma sabitleri	7
<i>Çizelge 3.1.</i> Kayacın XRF analiz sonuçları ve bu elementlerin litosferdeki bileşimi	42
<i>Çizelge 3.2.</i> Kayaç örneğinin $\gamma$ -spektrumlarından bulunan çekirdeklerin $\gamma$ -enerjileri ve bağlı $\gamma$ -yoğunlukları	45
<i>Çizelge 3.3.</i> Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonuna adsorban kütlesinin etkisi	50
<i>Çizelge 3.4.</i> Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonuna adsorbanın tanecik boyutunun etkisi	51
<i>Çizelge 3.5.</i> Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	53
<i>Çizelge 3.6.</i> Ac ve Pb adsorpsiyonuna derişimin etkisi (granül)	54
<i>Çizelge 3.7.</i> Bi ve Tl adsorpsiyonuna derişimin etkisi (granül)	54
<i>Çizelge 3.8.</i> Ac ve Pb adsorpsiyonuna derişimin etkisi (yonga)	56
<i>Çizelge 3.9.</i> Bi ve Tl adsorpsiyonuna derişimin etkisi (yonga)	57
<i>Çizelge 3.10.</i> $UO_2^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (UV-GB)	60
<i>Çizelge 3.11.</i> İki farklı pH'da $UO_2^{2+}$ iyonları adsorpsiyonu için UV-GB spektrofotometrik yöntemle elde edilen veriler	61
<i>Çizelge 3.12.</i> Uranyum adsorpsiyonunun UV-GB ve gama-spektrometrik yöntemlerle elde edilen veriler	62
<i>Çizelge 3.13.</i> Kayaç içindeki uranyum adsorpsiyonuna derişimin etkisi	63
<i>Çizelge 3.14.</i> Pb adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	65
<i>Çizelge 3.15.</i> Pb adsorpsiyonuna adsorban kütlesinin etkisi	66
<i>Çizelge 3.16.</i> Pb adsorpsiyonuna derişimin etkisi	66

<i>Çizelge 4.1.</i> Kayaç çözeltileri içindeki elementlerin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri	69
<i>Çizelge 4.2.</i> Uranil nitrat çözeltilerindeki uranyumun ve kurşun nitrat çözeltilerindeki kurşunun en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri	69
<i>Çizelge 4.1.</i> Tüm çalışmaların en yüksek adsorpsiyon yüzdesi değerleri	70

## 1. GİRİŞ

Uranyum ve toryum madenlerinden çıkan maden atık sularındaki uranyum, toryum ve bunların bozunma ürünlerinin giderilmesi çok önemli bir çevre sorunudur. Aynı zamanda bunlara eşlik eden, bir çoğu özellikle metalürjide büyük öneme sahip, nadir toprak metallerinin kazanılması için tüm dünyada çok sayıda araştırma yapılmış ve yapılmaktadır. Uranyum, toryum ve nadir toprak metallerinin keşfinden başlanarak yakın zamana kadar yapılan araştırmaların hemen hemen tümü klasik çözelti kimyası, seçimli çöktürme ve özütleme çalışmalarıdır. Halen dünyada uranyum kazanımının büyük bir bölümü asit özütlemesi yöntemiyle yapılmaktadır. Öte yandan şimdiye kadar nükleer maden atıkları ve reaktör atıklarının zararsız hale getirilmesi ve ayrılması için kil ve zeolitler (Egawa ve diğ., 1991; Missaelides ve diğ., 1995; Godelitsas ve diğ., 1996; Aytas ve diğ., 1999; Pierini ve diğ., 2002; Villar ve diğ., 2003... ) gibi doğal adsorbanlar yanında çeşitli yapay reçinelerin kullanıldığı çok sayıda çalışma da yapılmıştır (Schumann ve diğ., 1998; Badawy, 2003;...). Ancak özellikle son yirmi yıldır bu amaçla çok çeşitli ve seçici polimerik adsorbanlar geliştirilmiştir. Adsorbanlar kullanılarak metal kazanılması yönteminin, adsorbanların o metal için seçiciliklerinin yüksek olması, kolay elde edilebilmeleri, geri kazanılabilmeleri, çevre için güvenli olmaları vb. nedenlerle en etkili yöntem olduğu düşünülmektedir. Bu polimerik adsorbanlar arasında amidoksim grubu içerenler, metal iyonlarını daha fazla adsorplamaları ve desorpsiyon işlemleri sırasında kullanılan kimyasallara karşı yüksek dayanıklılıkları nedeniyle, çok daha fazla incelenmiştir (Sugasaka ve diğ., 1981; Astheimer ve diğ., 1983; Omichi ve diğ., 1985; Saraydın ve diğ., 1995; El-Sweify ve diğ., 1996; Kabay ve diğ., 1998; Kawai ve diğ., 2000; Choi, S.H., 2003, ...).

Bu çalışmada doğal uranyum ve toryum serisindeki radyoaktif element izotoplarının bir içiçe geçmiş ağ yapılı amidoksimleşmiş polimer (Interpenetrating Polymer Network, IPN) ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Böylece yeni bir adsorban kullanılarak, bunların hem çevresel zararlarını azaltmaya, hem de endüstriyel

öneme sahip bazı metallerin kazanılmasını sağlamaya yönelik bir araştırma yapılmıştır.

### 1.1. Uranyum, Toryum ve Kurşunun Doğada Bulunuşu (Jeokimyası)

Bilindiği gibi; uranyum (U) ve toryum (Th) son elektronları 5f orbitallerinde bulunan iç geçiş serisi metallere ve aktinit serisi olarak adlandırılan elementlerin üyesidirler. Benzer elektron konfigürasyonlarından dolayı Th (Z=90) ve U (Z=92) benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Her iki element de doğada +4 yükseltgenme basamağında bulunur ve yarıçapları birbirine yakındır ( $U^{4+}=1,05 \text{ \AA}$ ,  $Th^{4+}=1,10 \text{ \AA}$ ) Bu nedenle; iki element yaygın şekilde birbirinin yerine geçebilir ve bu onların jeokimyasal uyumluluğunu sağlar. Bununla birlikte yükseltgenme koşulları altında U +6 değerlikli uranil iyonu ( $UO_2^{2+}$ ) oluşturur ve uranil iyonu da suda çözünebilir bileşikler oluşturur. Bundan dolayı U, yükseltgenme koşulları altında hareketli bir elementtir ve sadece +4 değerlikli olan ve genellikle suda çözünmeyen toryumdan ayrılır. Çizelge 1.1'de bazı kayalarındaki ortalama U, Th ve Pb derişimleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Volkanik, tortul ve başkalaşım kayalarında U, Th ve Pb'un ortalama derişimleri (Faure, 1986)

Kayaç tipi	U/ppm	Th/ppm	Pb/ppm
Kondritler	0,01	0,04	1,0
Akondritler	0,07	0,36	0,4
Demir meteoritleri	0,008	0,01	0,1
Troilit	0,009	?	5,9
Ultramafik kayalar	0,014	0,05	0,3
Gabro	0,84	3,8	2,7
Bazalt	0,43	1,6	3,9
Andesit	~2,4	~8	5,8
Nephelin siyenit	8,2	17,0	14,4
Granitik kayalar	4,8	21,5	23,0
Shale	3,2	11,7	22,8
Kum taşı	1,4	3,9	13,2
Karbonat kayaları	1,9	1,2	5,6
Granitik gnayslar	3,5	12,9	19,6
Granulit	1,6	7,2	18,7

Magmatik kayalarındaki U ve Th yığılımları kimyasal bileşimle yakından ilgilidir.

Magmanın kısmi erimesi ve ayrımsal kristallenmesi sırasında U ve Th sıvı fazda

derişir ve daha çok silikaca zengin ürünlerin içine karışır. Bunun bir sonucu olarak granitik kayalar, bazaltik ya da ultramafik kayalara göre U ve Th bakımından daha zengindir. Magmatik kayalarda Th/U oranı 3,0-3,5 arasında değişir, genelde 3-4 arasında oynayan bu değer granitik kütlelerde yaklaşık 3,1'dir ve magmatik kayalar gençleştikçe U ve Th içerikleri artar (Faure, 1986).

U, Th ve son bozunma ürünleri olan Pb'un derişimleri, bazaltik kayalardan, düşük Ca-granitlere doğru artar ve Th/U ile U/Pb oranları gerçekte henüz sabitlenmemiştir. Düşük Ca-granitler U'a göre Th bakımından daha zengindir. Çünkü U, uranil iyonu olarak sulu çözeltiye geçer. Ayrıca granitik kayalar daha asidiktir ve genel kuram, kayalar bazikleştikçe U ve Th tenörlerinin düştüğü yönündedir. Karbonat kayalarındaki U zenginleşmesinin nedeni; U'un, okyanuslardaki kalsiyum karbonatla uranil iyonu olarak birlikte çökmesidir (Faure, 1986).

Silikat minerallerinin oluşturduğu kayalarda, U ve Th'un derişimleri çok düşüktür. Ancak bu iki element de birincil olarak önemli bileşenler olan ya da diğer elementlerin yerine geçen belirli yardımcı minerallerde bulunurlar. Bu minerallere örnek olarak uraninit, torianit (oksitler), zirkon torit, allanit (silikatlar), monazit, apatit vb verilebilir (Faure, 1986).

Dünyadaki radyoaktif ham maddeler potansiyelinin çok büyük bir kısmı sedimenter kayalardaki yataklarda bulunmaktadır.

En önemli toryum mineralleri monazit, torit ve torianittir. Dünya toryum üretiminin çoğu sahil kumlarındaki monazit'ten sağlanmaktadır. Bu kum, toryum fosfat ve nadir toprak elementlerinin bir kompleksidir.

Kostov (1977)'a göre, +4 değerlikli uranyum iyonu, kuvars içeren hidrotermal damarlar için iyi bir yürütücü (mobilizatör) olan F<sup>-</sup> ile yüksek sıcaklıklarda tepkimeye girip uranil florürleri (UF<sub>4</sub>, UF<sub>6</sub>, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) oluşturur. Bunların da kolayca hidroliz olmasıyla uranyum silikoflorit, U(SiF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, oluşur. Uraninit, koffinit, florit ve kuvarsın aynı anda birikimleri bu oluşumla açıklanır. Uranyumun en önemli minerallerinden peşblend asidik ortamlarda kuvarsla birlikte bulunur. Diğer önemli U mineralleri karnotit ve otünittir.



Başka pek çok U ve Th minerali vardır. Bunların çoğu yükseltgenme koşullarında oluşur ve uranyum, minerallerde uranil ( $UO_2^{2+}$ ) iyonu olarak bulunur. Çizelge 1.2’de başlıca uranyum ve toryum mineralleri görülmektedir.

Çizelge 1.2. Doğadaki başlıca uranyum ve toryum mineralleri (Benedict ve diğ., 1981)

Mineral	Bileşim	U içeriği (%)	Th içeriği (%)
Monazit	(La, Ce, Y, Th) $PO_4$		16
Brockit	(Ca, Ce, Th) $(PO_4).(CO_3).H_2O$		
Torianit	$ThO_2$	4-40	30-82
Uranotorianit	(U, Th) $O_2$		
Torobastnazit	$Th(Ca, Ce)(CO_3)2F_2.3H_2O$		
Torogummit	$ThO_2.UO_3$		
Torit	$ThSiO_4$	-	70
Auerlite	$ThSiO_4.YPO_4$		
Uranotorit	(U, Th) $SiO_4$		
Brannerit	(U, Th, $Ca_2$ , $Fe_2$ ) $Ti_2O_6$		
Bastnaesit	(La, Ce, Th) $FCO_3$		
Pyrochlore	$(Na_4, Ca_2, U, Th) (Nb, Ta)_4O_{12}$		
Allanit	$(Ca, Te, Th)_2 (Al, Fe, Mn, Mg)_3 (SiO_4)_3 OH$		
Uraninit	$U_3O_8$	60-80	0-10
Karnotit		45	-
Otunit		50	-
Pilbasit		25	25

## 1.2. Türkiye ve Dünyadaki Uranyum ve Toryum Rezervleri

US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries’den 1999’da alınan bilgilere göre dünyadaki Th rezervleri ve  $ThO_2$  içerikleri Çizelge 1.3’de, 2000 ve 2001 yıllarında dünyadaki U rezervlerinin ülkelere göre dağılımı ise Çizelge 1.4’de görülmektedir.

Çizelge 1.3. Dünya toryum rezervleri (US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 1999)

Ülke	Rezerv / ton
Avustralya	300.000
Hindistan	290.000
Norveç	170.000
ABD	160.000
Kanada	100.000
Güney Afrika	35.000
Brezilya	16.000
Diğer Ülkeler	95.000
Dünya Toplamı	1.200.000

Çizelge 1.4. Dünya uranyum rezervleri (World Nuclear Association, 2002)

Ülke	2001 / ton U	2000 / ton U
Kanada	12520	10682
Avustralya	7720	7578
Nijerya	3096	2895
Nambiya	2239	2714
Özbekistan	2400	2350
Rusya	2000	2000
Kazakistan	2018	1752
ABD	1000	1456
Güney Afrika	898	878
Çin	500	500
Ukrayna	500	500
Çek Cumhuriyeti	330	500
Hindistan	200	200
Fransa	124	319
Romanya	115	50
İspanya	30	251
Diğerleri	77	121
<b>Dünya Toplamı</b>	<b>35767 (42180t U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)</b>	<b>34746 (40976t U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)</b>

Bu çizelgelerde görünmemesine karşın Maden Tetkik Arama (MTA) Genel Müdürlüğünün saptamalarına göre Türkiye'nin 2001 yılı sonu itibariyle toryum rezervleri 380.000 ton (%0,2 ThO<sub>2</sub> tenörlü) ve uranyum rezervleri 9.129 tondur (%0,50-0,10 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> tenörlü).

Türkiye'de uranyum arama çalışmalarına 1956-1957 yıllarında MTA Genel Müdürlüğü tarafından başlanılmıştır. 1987 yılına kadar yapılan aramalar sonucunda bulunan rezervlerle ilgili bilgi aşağıda verilmiştir (Birsen, 1987).

Manisa-Köprübaşı	3040 ton U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Uşak-Fakılı	510 ton U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Aydın-Küçükçavdar	500 ton U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Çanakkale-Ayvacık	250 ton U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Giresun-Şebinkarahisar	300 ton U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Aydın-Demirtepe	1300 ton U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Yozgat -Sorgun	<u>2500 ton U<sub>3</sub>O<sub>8</sub></u>
	8400 ton U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (7120 ton U)

Görüldüğü gibi 14 yıl içinde yapılan çalışmalar sonucunda, Türkiye'nin uranyum rezervlerinin belirlenmesinde %28'lik bir artış mevcuttur.

Ülkemizde en büyük Th yatağı Eskişehir-Sivrihisar ilçesinin 20 km Kuzey batısında Kızılcaören, Karkın ve Okçu köyleri arasında 15 km<sup>2</sup>'lik bir alanda yer

almaktadır. Bu yatak, çok çeşitli mineralleri içerdiği için “Kompleks Cevher” olarak tanımlanmıştır. Minerolojik araştırmalar sonucu, kompleks cevher bölgesinde yer alan cevher ve gang mineralleri ile bunların dağılımları; florit (%17-60), barit (%12-50), bastnazit (%10’a kadar), monazit (Ce, La, Nd, Th)PO<sub>4</sub> ve torobastnazit Th(Ca, Ce) (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (%0.5’e kadar), demir ve mangan mineralleri (%10’a kadar), kalsit, dolomit, klorit, kuvars, kalsedon ve mika mineralleri (%15’e kadar) olarak belirlenmiştir (Kayabalı, 1998).

Türkiye Atom Enerji Kurumu TAEK çalışanlarından Tömer ve arkadaşları tarafından çıkarılan yayına göre, bu bölgelerle birlikte Malatya-Hekimhan-Kuluncak gibi diğer bölgelerde de gerekli çalışmaların yapılması durumunda rezervin iki katına çıkması olasılığı vardır (Tömer ve diğ., 2000. TAEK Raporu).

Nükleer endüstrinin uzun vadeli planlanması için uranyum potansiyelinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle ülkeler bilinen yataklar dışında yeni U yatakları bulma ve bulunan yatakların ekonomik olarak değerlendirilmesi çabalarının yanı sıra yan ürün olarak U içeren kaynaklardan da U kazanılması üzerinde çalışmalar yapmış ve yapmaktadırlar. Bu çalışmalar arasında linyit ve diğer kömür küllerinden, deniz, göl suları ve sedimentlerden U kazanılması ve uranyumun diğer minerallerin kazanılması sırasında yan ürün olarak değerlendirilmesi yer almaktadır. Deniz suyunda U derişimi çok düşük (3 ppb) olmasına rağmen okyanuslarda 4 milyar ton U olduğu tahmin edilmektedir. Yine dünyadaki kömürlerin çoğu 10 ppm’den az U içermekle birlikte, 1000 ppm U içeren bazı lokal kömürler de bulunmaktadır (Birsen, 1987). Yurdumuzda da Yatağan (~30 ppm) ve Kangal (90-130 ppm) Termik santrali küllerinde önemli miktarda U bulunmaktadır. Diğer kaynaklardan U kazanılması için yararlanılan Monazitte bulunan az miktarda ki uranyumun yan ürün olarak değerlendirilmesi de düşünülmüştür. Ancak tüm bu yöntemlerin günümüz koşullarında çok ekonomik olmadığı bilinmektedir.

## 1.2. Uranyum ve Toryumun Radyokimyası

Uranyum, 1789 yılında, Alman kimyager Martin Klaproth tarafından, peşblend mineralinden elde edilmiş ve Uranüs gezegeninin adı verilmiştir.

Toryum ise 1828 yılında Norveç'in Breving yakınlarındaki Lövon adasında bulunan siyah mineralden, İsveçli kimyager Jons Jakob Berzelliuss tarafından izole edilmiş ve bu elemente İskandinav savaş tanrısı Thor'un adı verilmiştir. Bunların radyoaktiviteleri Henry Becquerel tarafından keşfedilmiş, bir çok özellikleri M. Curie ve G. Schimit tarafından araştırılmıştır.

Uranyumun doğada  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  ve  $^{234}\text{U}$  olmak üzere üç (radyoaktif) izotopu vardır. Toryumun ise birincil (radyoaktif) izotopu  $^{232}\text{Th}$ 'dur. U ve Th temel izotoplarının izotopik bollukları, yarılanma süreleri ve bozunma sabitleri Çizelge 1.3'de görülmektedir.

Çizelge 1.5. Uranyum ve toryumun doğal olarak oluşan temel izotoplarının bollukları, yarılanma süreleri ve bozunma sabitleri (Faure, 1986)

İzotop	Bolluk (%)	Yarılanma süresi/yıl	Bozunma Sabiti/yıl <sup>-1</sup>
$^{238}\text{U}$	99,2740	$4,47 \times 10^9$	$1,551 \times 10^{-10}$
$^{235}\text{U}$	0,7200	$7,04 \times 10^8$	$9,848 \times 10^{-10}$
$^{234}\text{U}$	0,0057	$2,47 \times 10^5$	$2,806 \times 10^{-6}$
$^{232}\text{Th}$	100,00	$1,40 \times 10^{10}$	$4,948 \times 10^{-11}$

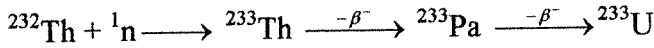
Radyokimyanın ilk keşiflerini izleyen yıllarda izotop kütlelerinin duyarlı ölçülebilmesini sağlayan kütle spektrometrelerinin geliştirilmesi ve nükleer spektroskopi çalışmaları doğada üç radyoaktif serinin varlığını göstermiştir. Bunlar  $^{238}\text{U}$  izotopu ile başlayıp ardışık  $\alpha$  ve  $\beta^-$  bozunmalarıyla doğal bolluğu %24,1 olan kararlı  $^{206}\text{Pb}$  izotopuyla sonlanan *uranyum serisi* ( $4n+2$ ) (Şekil 1.1);  $^{232}\text{Th}$  izotopuyla başlayıp, ardışık  $\alpha$  ve  $\beta^-$  bozunmalarıyla doğal bolluğu %52,3 olan kararlı  $^{208}\text{Pb}$  izotopuyla sonlanan *toryum serisi* ( $4n$ ) (Şekil 1.2);  $^{235}\text{U}$  izotopu ile başlayıp ardışık  $\alpha$  ve  $\beta^-$  bozunmalarıyla doğal bolluğu %22,1 olan kararlı  $^{207}\text{Pb}$  izotopuyla sonlanan *aktinyum serisinden* ( $4n+3$ ) (Şekil 1.3) oluşturmaktadır. Bu serilerde kararlı Pb izotoplarına dönüşüncüye kadar oluşan izotopların tümü radyoaktiftir. Bu radyoizotoplar, bozunmaları süresince karakteristik enerjilere sahip  $\alpha$  ya da  $\beta^-$  bozunması yaparlar ve genellikle bu bozunmaları da, enerjisi izotopa özgü, tek ya da çok sayıda  $\gamma$ -ışınları izler.



gelecektir ( $\lambda_{ana} \ll \lambda_{yavru}$  ise). Bu özellikten yararlanılarak yavru ürünlerin aktiviteleri ölçülüp ana çekirdeğin aktifliği, dolayısıyla miktarı hesaplanır (Friedlander ve diğ., 1981).

$^{232}\text{Th}$  serisinde kısa yarılanma ömrüne sahip olan bozunma ürünleri çok daha kısa sürede dengeye ulaşır. Bu seride en uzun ömürlü  $^{228}\text{Ra}$ 'un  $^{232}\text{Th}$  ile dengeye gelmesi için 40 yıl gereklidir.  $^{228}\text{Th}$  ile  $^{228}\text{Ra}$  arasındaki denge ise 5 yılda sağlanır. Bu nedenle kapalı bir sistemde  $^{232}\text{Th}$  serisindeki sürekli dengenin sağlanması için 45 yıllık süre yeterlidir.

Bu seriler içerisinde yarılanma süresi oldukça kısa olan  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Th}$ ,  $^{227}\text{Th}$  izotopları da mevcuttur. Th doğurgan (fertil) bir çekirdek olduğundan (nötron ile tepkimeye girdiğinde bölünme yani fisyon yapma olasılığı termal nötronlar için sıfır, yüksek enerjili ( $>2$  MeV) nötronlar için ise en düşüktür) nükleer teknolojiye önemlidir. Nötron yakalama ile bir seri dönüşüm sonucu bölünebilir (fissil) bir madde olan  $^{233}\text{U}$ 'a dönüşür. Bu nedenle Th doğrudan yakıt maddesi olarak kullanılmaz ve bir tetikleyiciye gereksinim vardır.



#### 1.4. U, Th ve Pb'nin Çözelti Kimyası ve Saptanma Yöntemleri

##### Uranyum

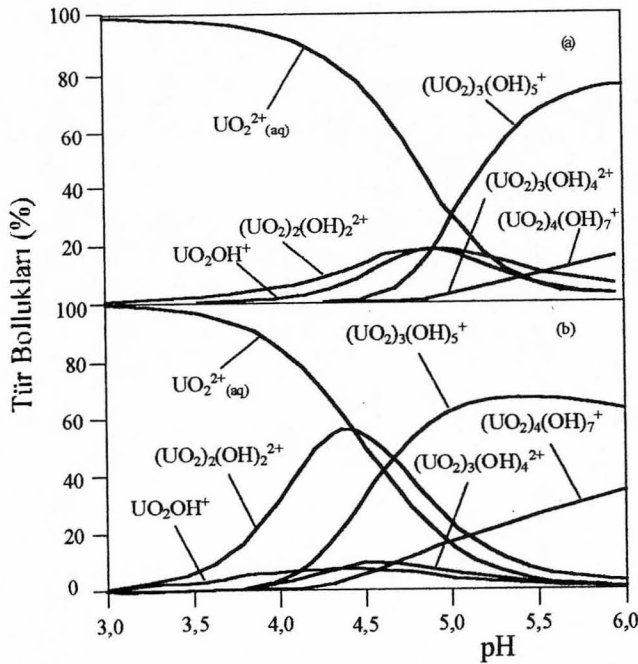
Uranyum bileşiklerinde +3, +4 ve +6 değerliklere sahiptir.  $\text{U}^{3+}$  iyonunun tepkimeleri  $\text{Fe}^{3+}$ 'nininkilere benzer. Çözeltideki U(III) bileşikleri, havadaki oksijenle kolayca U(IV) bileşiklerine yükseltgenir.  $\text{U}(\text{OH})_3$  bileşiği kahverengidir.

U saptanmasında *arsenazo-I*, *arsenazo-II*, *arsenazo-III*, *torin*, *4-(2-tiazol azo) resorsinol*, *sodyum salisilat*, gibi pekçok bilinen inorganik ve organik ayraç ile yapılan fotometrik yöntemler kullanılır. U'un fotometrik saptanmasında kullanılan diğer ayraçlar;  $-\text{PO}_3\text{H}$  ve  $-\text{OH}$  grupları içeren *klorofosfonazo-I* ve *klorofosfonazo-III*; *1-(2-pridilazo)-2-naftol* ve *1-(2-pridilazo) resorsinol (PAR)* gibi pridilazo bileşikleri; azo gruplarına orto-konumda bağlı iki  $-\text{OH}$  grubu içeren *solokromik azobileşikleri* ve *flavonol*, *morin*, *kuarsetin (quercetin)* gibi hidroksiflavonik boyalar; *Dibenzoil metan*; *potasyum hekzasiyano ferrat*; *Alizarin*

sarı, bromopirogallol kırmızı, kromotropik asit, diğer hidroksil içeren ayraçlar; sodyum dietilditiyokarbamat, tiyolikolik asit ve askorbik asittir.

Uranil ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) iyonunun çözünürlüğü sıcaklıkla fazla değişmeyip, azalan pH değeriyle orantılı olarak artar. Bu durum yabancı anyonların olmadığı  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  ile  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  varlığında görülür. Uranil komplekslerinde ise bunun tersine azalan sıcaklık ve artan pH değeriyle uranyum çözünürlüğü de artar (Langmuir ve diğ., 1980).

En önemli uranil kompleksleri flor, fosfat ve karbonatlardır. Bunlar sırasıyla asidik, nötral ve bazik koşullarda oluşurlar.  $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2+}$  kompleksi çok kararlı olup, pH 4-10 aralığında çoğu uranil kompleksinden daha yaygın olarak bulunur (Langmuir ve diğ., 1980). Şekil 1.4'de uranyumun sulu ortamlarındaki iyonlarının kararlılıklarının pH ile değişimi verilmiştir (Crisholm-Brause ve diğ., 2001).



Şekil 1.4. Uranyumun sulu ortamdaki iyonlarının, kararlılıklarının pH ile değişimi (Crisholm-Brause ve diğ., 2001).

U(VI) iyonunun gravimetrik ve titrimetrik olarak saptanmasında *EDTA*, 8-*hidroksikinolin* kullanılır. (Busev ve diğ., 1981; Ünak ve diğ., 1995).

U saptanmasında kullanılan diğer yöntemler ise; polarografik ve kulometrik yöntem, lüminesans, kompleksometrik yöntem (Lee ve diğ., 1995; Yokoyama ve diğ., 1999; Koulouris ve diğ., 2000) ICP-MS ve fluorimetrik yöntemlerdir (Astheimer ve diğ., 1983...).

U ayrıca radyometrik yöntemlerle de saptanabilir (Copenhaver ve diğ., 1993; Radenkovic ve diğ., 1996; Schumann ve diğ., 1998; Koulouris ve diğ., 2000...). U ve Th içerdiği bilinen örnek katı faz ekstraksiyon yöntemiyle ayrılır ve  $\alpha$ -spektrometresiyle saptanabilir. Katı faz ekstraksiyon süreci kullanmanın amacı yüksek  $\alpha$ -enerji çözünürlüğüne (resolution) ulaşmaktır.  $\alpha$ -çizgi spektrumunda 4,20 ve 4,15 MeV'de  $^{238}\text{U}$ ; 4,39-4,36 MeV'de  $^{235}\text{U}$ ; 4,77 ve 4,72 MeV'de  $^{234}\text{U}$ ; 5,32, 5,26 MeV'de  $^{232}\text{U}$  pikleri görülebilir (Weber ve diğ., 1999).

Benzer şekilde  $^{235}\text{U}$ 'un 143 ( $I_\gamma\%=10.9$ ) ve 186 keV ( $I_\gamma\%=53$ ) enerjideki  $\gamma$ -bozunmalarının, bu çalışmada olduğu gibi, bir sintilasyon dedektörü, Ge(Li)  $\gamma$ -dedektör ya da HPGe dedektörle izlenmesi yöntemi ile de U saptanabilir (Horwitz ve diğ., 1993; Misaelides ve diğ., 1995; Alhassanieh ve diğ., 1999; Riberio ve diğ., 2001...).

### Toryum

Toryum +4 değerliğe sahip bir elementtir ve daha düşük değerlikli iyonları sulu çözeltide kararlı değildir. Th (IV) iyonu renksizdir.

Th'un deniz suyundaki derişimi  $5 \times 10^{-2}$  ppb iken, U derişimi 3 ppb'dir. Bunun nedeni Th'un bir çok tuzunun sudaki çözünürlüğünün uranyumdan az olmasıdır. Ancak, toryum nitrat suda hemen hemen tam olarak çözünür ( $20^\circ\text{C}$ 'ta 65,6 g/100 g su) Çözünürlüğün yüksek sıcaklıklarda arttığı görülebilir.

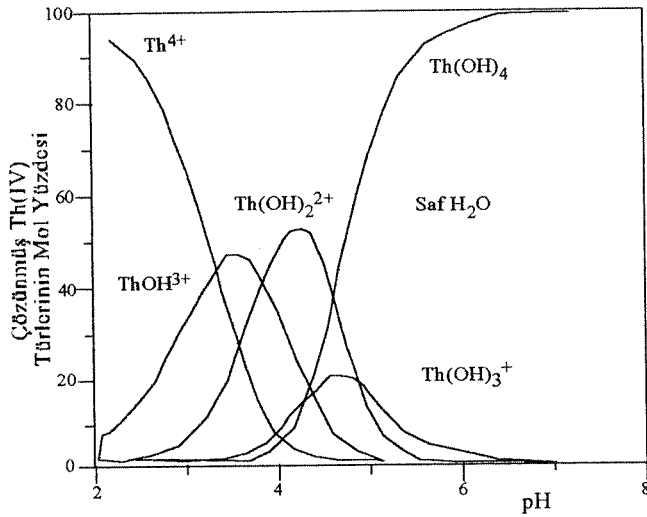
Th<sup>4+</sup>'nın tepkimeleri Zr<sup>4+</sup> ve Hf<sup>4+</sup> ninkilere çok benzer. Th(OH)<sub>4</sub> beyazdır. pH=3'de Th tuzu çözeltilerinden çökmeye başlar ve pH=6'da nicel olarak çöker. Bu tuzun çözünürlük çarpımı  $10^{-50}$ 'dir.

Th  $450^\circ\text{C}$ 'ın üzerinde Cl ve Br ile suda kolay çözünen halojenürlerini oluşturur. Ancak toryum florürün çözünürlük çarpımı  $10^{-27}$ 'dir.

Amonyum karbonat, Th ile (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(Th(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) beyaz çökeleğini oluşturur ve çöktürücünün aşırısıyla çözünür. Th<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> pH=2,7'de çöker (Busev ve diğ., 1981).



Çözeltide toryum iyonu hidrolize karşı kararlıdır. pH'sının 3'ten düşük olması halinde hidroliz gözlenmez. En önemli hidroliz ürünleri  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$  ve  $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{+6}$  dir. Toryum iyonu hemen her anyonla kompleks bileşik oluşturabilir (Busev ve diğ., 1981). Kompleksleştirici ligantın derişimi Th derişiminden daha fazla olduğunda Th'un kompleks oluşturma gücü, toplam Th derişiminden bağımsızdır. Langmuir ve arkadaşları (1980) ligantın aşırılığına bağı olarak Th derişimlerinin pH'la değışimini gösteren bir diyagram oluşturmuşlardır (Şekil 1.5). pH=3'ün altında serbest toryum iyonu, yaklaşık 3,0-4,5 aralığında 1:1 ve 1:2 hidroksit kompleksleri, pH>4,5'da ise  $\text{Th}(\text{OH})_4$  türü baskındır.



Şekil 1.5. 25 °C'ta, saf suda, toryum-hidroksit komplekslerinin pH ile dağılımı (Toplam Th derişimi 0,01 ppb) (Langmuir ve diğ., 1980).

Toryum nitrat birçok organik sıvılarla sulu çözeltilerden ekstraksiyon ile ayrılabilir. Sulu çözeltilerde yüksek derecede iyonize olan toryum nitrat, organik bir sıvı faz içinde nötral moleküller halinde olan *TBP* (tribütil fosfat) ile  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$  oluşturur. Eğer nitrat derişimi yüksekse ekstraksiyon daha iyi tamamlanır. Ancak Th sulu çözeltilerden U kadar iyi ekstrakte edilemez. Eğer çözücü içine yüksek derişimde tuz çözeltisi eklenirse koşullar daha iyi hale getirilebilir (Busev ve diğ., 1981).

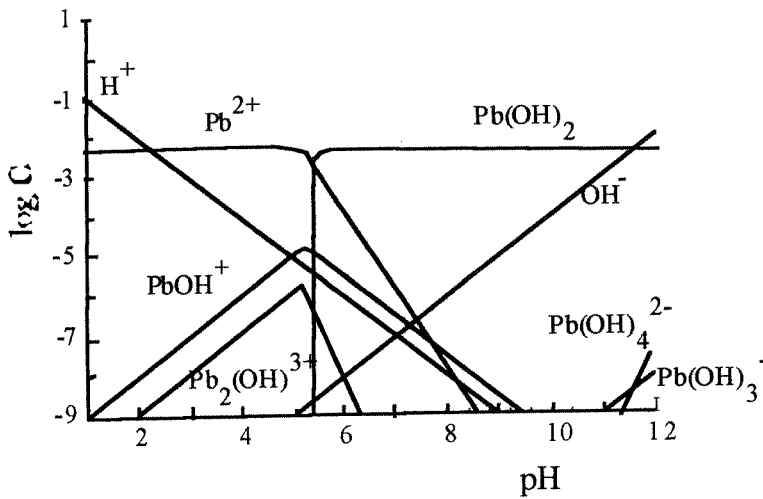
Toryum iyonunun *EDTA* ile 1:1 molar oranındaki tepkimesi Th'un titrimetrik olarak saptanmasında kullanılır.

Fotometrik Th tayininde kullanılan ayraçlar, *Torin* [*o*-(2-hidroksi-3,6-disülfo-1-naftilazo)-benzenarsonik asit], *Arsenazo-III*, *Arsenazo-I*, *1*-(2-Pridilazo) *resorsinol* ve *alizarin*, *kuartsetin* (quercetin), *ksilenol turuncusu* vb.'dir (Busev ve diğ., 1981).

Toryumun saptanmasında da daha önce uranyum için açıklanmış olan, ICP-MS ve radyometrik yöntemler vb. de kullanılmıştır.

### Kurşun

Günümüzde ağır metallerin ekosistemler ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri bilinmektedir. Hızla gelişen teknolojinin bir sonucu olan çevre kirliliğinin en büyük nedenlerinden biri de ağır metallerdir. Bu çalışmada ağır metallere olan ve doğal radyoaktif serilerin de önemli ve son üyesi Pb'un, sulu çözeltilerden uzaklaştırılması da incelenmiştir. Bu çalışmada incelenen  $Pb^{2+}$  iyonu sulu ortamda pH'ya bağlı olarak farklı hidroksit iyon-kompleksleri şeklinde bulunabilmektedir (Sun, 2001). Şekil 1.6'da ortamın pH'sına göre kurşunun hangi hidroksit iyonlarının baskın olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yaklaşık pH=5,5'e kadar başlıca  $Pb^{2+}$ , kısmen de  $PbOH^+$  ve  $Pb_2(OH)^{3+}$  bulunmaktadır.



Şekil 1.6. 5 mM Pb(II) varlığında Pb içeren türlerin dağılımının pH ile değişimi (Sun ve diğ., 2001)

Kurşunun fotometrik olarak saptanmasında *arsazen*, *difenil karbazit*, *ditizon*, *8-hidroksikinolin*, *sulfarsazen*; gravimetrik saptanmasında *antranilik asit*, *diallilditiyo-karbamidohidrazin*, *merkaptobenzoditizol*, *pikronilik asit*, *quinaldik*

*asit, salisilaldoksim, tiyoasetamit, tiyonalid* ve volumetrik aptanmasında ise *sulfarsazen, gallosiyanid ve komplekson-III* gibi ayraçlar kullanılır (Lurie, 1955). Yaygın olarak kullanılan diğer yöntemler ise atomik absorpsiyon spektrometrik ve radyometrik yöntemlerdir.

### **1.5. Radyoaktif Türlerin Uzaklaştırılması ve Kazanılmasında Adsorpsiyon Yönteminin Kullanımı**

U, Th ve bozunma ürünlerinin kazanılması ve uzaklaştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerden birinin adsorpsiyon olması ve bu tezde de sulu çözeltilerden bunların adsorpsiyonunun çalışılması dolayısıyla, aşağıda adsorpsiyonla ilgili genel ve özet bilgi verildikten sonra, bu amaçla kullanılan adsorban türleri kısaca anlatılmıştır.

#### **1.5.1. Adsorpsiyonun tanımı**

Bir katı ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayına *adsorpsiyon* denir. Derişim artışına *pozitif adsorpsiyon* ya da *soğurma*, azalışına ise *negatif adsorpsiyon (desorpsiyon)* ya da *salınma* adı verilir. Yüzeyde derişimi artmış olan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde denir.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküler kuvvetlerin doymamışlığından kaynaklanır. Adsorpsiyon olayı ile *absorpsiyon* olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyonda madde soğuranın içine doğru yayılır (çözünür). Adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde tutunarak birikir. Absorpsiyonda soğurulan madde soğuranın miktarıyla orantılı iken; adsorpsiyonda bu, yüzey alanıyla orantılıdır.

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı (Q); kütle, mol ya da adsorplananın gaz veya buhar olması durumunda, normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarı için genellikle  $X/m$  oranı kullanılmaktadır. Buradaki  $m$ , deneylerde kullanılan adsorplayıcının kütlesi,  $X$  ise bu kütlede adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını ya da normal koşullara indirgenmiş gaz hacmini gösterir.

Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da adsorplananın kütlesindeki azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında çözeltinin derişimindeki azalmadan adsorplanan madde miktarına kolaylıkla geçilebilmektedir. Adsorplanan madde yığın halindeki durumuna göre çok farklı özelliklere sahip olmaktadır.

### 1.5.2. Adsorpsiyon türleri ve özellikleri

Yüzeyde tutunma (adsorpsiyon), fiziksel kuvvetler ile gerçekleşiyorsa buna *fiziksel adsorpsiyon* ya da van der Waals adsorpsiyonu; adsorplanan ve adsorplayıcı arasında oldukça yüksek enerjili kimyasal bağ oluşumu ile gerçekleşiyorsa buna da *kimyasal adsorpsiyon* adı verilir.

Her iki adsorpsiyon türü de genellikle ısı açığa çıkışıyla gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonun genellikle bir aktifleşme enerjisi olduğundan artan sıcaklıkla adsorpsiyon hızı artar. Buna karşın fiziksel adsorpsiyonun bir aktifleşme enerjisi olmadığından çok düşük sıcaklıklarda bile hızlıdır. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda, artan sıcaklıkla adsorplanan madde miktarı azalırken, kimyasal adsorpsiyonda aktifleşme enerjisine ulaşılan dek adsorplanan madde miktarı artar. Bu noktadan sonra fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi adsorplanan madde miktarı artan sıcaklık ile azalır.

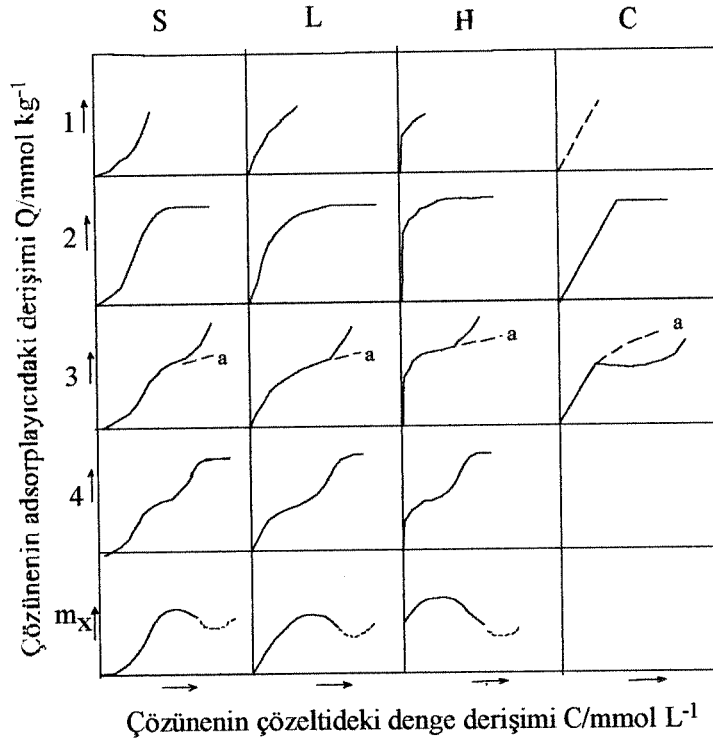
Yüzey ile tutulan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel adsorpsiyon ısısı en çok  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  dür. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için açığa çıkan enerji miktarı düşüktür. Bu enerji, tutunan maddenin yapısındaki kimyasal bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda, yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan ile yüzey arasında daima bir yük aktarımı söz konusudur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi çok yüksek olup  $-100 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarındadır.

### 1.5.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorplanmadan kalan adsorplananın denge derişimine ya da denge basıncına karşı, adsorplanan madde miktarının grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğrilere *adsorpsiyon izotermi* denir.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu ile ilgili yapılan tüm çalışmalarda genel olarak beş tip adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir. Bu izotermi, Brauner, Emmet ve Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Ancak bu izotermilerde, çözücü etkisi ve çözünenlerin kendi aralarındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonunda elde edilen izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Çözelti adsorpsiyon izotermilerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles sınıflandırması kullanılmaktadır.

Giles ve arkadaşları tarafından organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi, eğrinin ilk kısmında görülen bükülmenin doğasına göre dört ana sınıfa ayrılır ve bunlar da kendi aralarında alt gruplara bölünmüştür. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.7. Giles adsorpsiyon izotermi (Giles, ve diğ., 1960)

Ana Gruplar: S (sigmoidal), L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir. Her bir grup kendi arasında alt gruplara bölünmüştür.

*S Eğrileri:* Bükülmenin başlangıç yönü, artan derişimle adsorpsiyonun daha kolay hale geldiğini göstermektedir. Bu tip eğri veren çözünen moleküller,

\* Molekülde adsorpsiyon için uygun olan tek bir işlevsel grup bulunmaktadır.

\* Adsorplanan tabakada düzenli düşey istiflenmeye neden olacak kadar az moleküller arası etkileşime sahiptir.

\* Adsorplayıcıdaki merkezler için, çözücü molekülleri ya da diğer adsorplayan türler ile kuvvetli bir yarışmaya girebilmektedir.

Bu izoterm tipi, adsorplanan moleküllerin izole birimler olarak kalmaktansa birleşme eğiliminde olduklarını göstermektedir.

*L Eğrileri:* Adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini ya da kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda adsorplanan moleküllerin düşey olarak da yönlenebileceğini göstermektedir. Eğride görülen ilk bükülme, adsorplayıcıda bulunan merkezlerin dolu olduğunu ve sonradan gelen çözünenlerin boş merkezler bulmasının güç olduğunu göstermektedir. Bu da adsorplanan çözünen moleküllerinin düşey olarak yönlendiğine ve çözücü ile bir yarışmanın söz konusu olamayacağını göstermektedir.

Bu tip eğriyi veren sistemlerde adsorplanan moleküller daha çok düzlemsel olarak adsorplanmışlardır ve eğer adsorplanan moleküller baş-başa ya da uc-uca adsorplanmış ise çözücü ile yarışma çok az olmaktadır.

*H Eğrileri:* L eğrisinin özel bir şeklidir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde, çözünen yüksek çekiciliğe sahiptir ve seyreltik çözeltilerde ya tamamen adsorplanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır. Bu nedenle eğrinin ilk kısmı dikeydir. Adsorplanan türler çoğunlukla iyonik miseller ya da polimerik moleküller gibi büyük birimlerdir. Yüzey için daha az çekiciliğe sahip iyonlarla yer değiştirmeleri sonucu bu türler bazen tek iyon halinde de bulunabilirler.

*C Eğrileri:* Doğrusal eğrilerdir ve çözünen türler katı içerisine çözücünden daha kolay girdiğinde görülmektedir. Bu tip adsorpsiyon “çözücüsüz adsorpsiyon” olarak tanımlanır. Farklı derecelerde kristalliğe sahip bölgeler içeren ve moleküller için uygun gözenekli yapıya sahip bir adsorplayıcı varlığında, adsorplayıcı için çözücüye göre daha yüksek çekiciliğe sahip bir çözünen bulunduğunda ve çözünen çok girici olduğunda bu tip eğriler görülmektedir.

Bu sınıfların alt grupları, eğrinin orijinden uzaklaştıkça gösterdiği gidişe, platonun önemine ve eğimdeki değişikliklere göre düzenlenmiştir. Çözünen moleküllerinin tek tabakada adsorplanması ile yeni bir yüzey oluşmaktadır. Bu tek tabakalı yüzeyi oluşturan moleküllerin yönelmeleri nedeni ile yeni yüzey ile çözeltide bulunan çözünen molekülleri arasında zayıf bir etkileşim olduğunda eğride uzun bir plato görülür. Yüksek bir etkileşim olduğunda ise eğri hızla yükselir ve bir plato görülmez.

maxima (mx) tipi eğrilerde bir ve bazen daha fazla maksimum görülebilir. Bu durum çözünen-çözünen molekülleri arasındaki etkileşimin, adsorplayıcı-çözünen arası etkileşimden daha kuvvetli olmasından yani bu etkileşimin desorpsiyona neden olmasından kaynaklanır. Örneğin yüne anyonik deterjanların, naylona metanolün, selüloza kuaterner amonyum yüzey aktif ayraçlarının adsorpsiyonunda ve boya adsorpsiyonunda bu tip eğriler görülmektedir. Maksimumlu ya da maksimumsuz boya adsorpsiyon izotermine BET bağıntısı uygulandığında bağıl basınç terimi yerine, sudaki bağıl boya çözünürlüğü kullanılır. Maksimum ya da platoya kadar olan deneysel noktaların alanı tek tabaka kapasitesini verir (Giles ve diğ., 1960; 1973).

### **1.6. Uranyum ve Toryum Uzaklaştırma ve Kazanımında Kullanılan Adsorbanlar**

U ve Th'un kömür, fosfatlı kayalar ve doğal sulardan (yeraltı suyu, deniz suyu vb.) kazanımı için özellikle son otuz yılda önemli araştırmalar yapılmıştır. U ve Th kazanımı için kullanılan adsorbanları; biyoadsorplayıcılar; kil, zeolit ve diğer bazı inorganik bileşikleri içeren inorganik adsorplayıcılar ve uranyum seçici

fonksiyonel gruplar içeren reçinelerle polimerik şelatlayıcı reçineleri içeren organik adsorbanlar olarak sınıflandırılabilir.

### 1.6.1. İnorganik adsorbanlar

U ve Th kazanımı ve uzaklaştırılmasında ilk kullanılan adsorbanlar, özellikle killeri içeren inorganik adsorbanlardır. Bu tür adsorplayıcılar, olumlu ve olumsuz yönleriyle uzun yıllar, pek çok alanda kullanılmış ve kullanılmaktadır. Bu bölümde, son yıllarda en yaygın şekilde kullanılan inorganik adsorbanların bazıları ele alınmıştır.

Deniz suyundan uranyum kazanımına yönelik ilk araştırmalarda, bazı kurşun ve çinko bileşiklerinin de uranyum adsorpladığı Davies ve diğerleri (1959) tarafından belirtilmiştir. Bununla birlikte bu ilk bileşiklerin, deniz suyunda ve elüsyon çözeltisi içinde kararsız bir yapı gösterdiği vurgulanmıştır. İnorganik yapıdaki adsorbanlardan sadece hidrate titanyum oksit, deniz suyunda kararlı bir yapı sergilemiştir. Fakat hidrate titanyum oksit üzerinde tutulan U, güçlükle sıyrılabilmiştir. Ayrıca hidrate titanyum oksit granüllerinin mekanik dayanımının düşük olması, işlem sırasında adsorban kaybına yol açmıştır (Kabay, 1994).

Sulu çözeltilerden uranyum uzaklaştırılmasında ince parçacıklı diatomik topraklar da (Kizelgur) kullanılmıştır. Kizelgur, özellikle kromatografik adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan, önemli bir adsorplayıcıdır (Aytaş ve diğ., 1998).

Kafes yapıları zeolitler diğer pek çok metal iyonu için olduğu gibi radyoaktif türler için de yüksek seçicilikte inorganik iyon değiştiricilerdir. Geniş bir derişim aralığına sahip (50-20000 ppm) tamponlanmamış sulu çözeltiden saf HEU-tipi zeolit kristallerinin sodyum formuyla uranyum adsorpsiyonu, radyoanalitik, difraksiyon, mikroskopik ve spektroskopik teknikler kullanılarak yaygın olarak incelenmiştir (Godelitzas ve diğ., 1996; Misaelides ve diğ., 1995). Bu tür doğal yapıların yapay (sentetik) benzerleri de hazırlanmış ve bunlarla pek çok adsorpsiyon çalışması yapılmıştır (Akyıl ve diğ., 1996).

İnorganik iyon değiştiricilerin, yapay organik iyon değiştiricilerle kaplandığında, daha yüksek termal ve radyasyon kararlılığı, güçlü asidik ortamda



bile iyi kimyasal kararlılık, belli iyonların tutulması için yüksek seçicilik gibi bazı avantajlı özellikler gösterdiği bulunmuş, ancak diğer taraftan granülometrik ve mekanik özelliklerindeki uygunsuzluklar nedeniyle kolon uygulamalarında sınırlı olarak kullanılacakları saptanmıştır. Akyil ve arkadaşları (1996) tarafından aktif bileşen olarak bir inorganik iyon değiştirici reçine ve bağlayıcı olarak poliakrilonitrilin (PAN) kullanıldığı bir kompozit iyon değiştirici ile U(VI) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

Benzer şekilde, kolon uygulamalarında pratik olarak kullanılmayan, bir inorganik adsorban olan bentonit (B) ve bir hidrojel olan poliakrilamid (PAA) ile oluşturulan poliakrilamid-bentonit (PAA-B) yapısının (kompozit)  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  ve bu tezde kullanılan U-Th içerikli doğal kayaktan özütlenen çözeltilerdeki doğal radyoaktif metal iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir (Şimşek, 2001).

Kimyasal bileşimi akrilonitril vinilasetat kopolimeri olup, akrilik lif ya da poliakrilonitril lifi (PAC) şeklinde adlandırılan liflerin  $KMnO_4$  ile tepkimesi sonucu oluşan Mn-fiber, ilk kez Moore (1975) tarafından hazırlanmış ve deniz suyundan radyum, toryum ve aktinyum özütlemesinde kullanılmıştır (Kütahyalı ve diğ., 1996).

Tektosilikatlara (kuarts, feldispar) göre daha tabakalı mikrogözenek yapısına ve daha farklı adsorplanan/iyon değiştirici özelliklere sahip, filosilikatlardan (biotit, muskovit, filogopit) olan biotitlerle ~%29 Th ve %4'kadar da U tutulabildiği saptanmıştır (Misaelides ve diğ., 2001).

Bir başka çalışmada da montmorillonite uranil adsorpsiyonu pH=3 ve 7 arasında incelenmiş ve 3'ün üzerindeki pH'larda %100'e yakın  $UO_2^{2+}$  adsorplandığı saptanmıştır (Crisholm-Brause ve diğ., 2001).

Amonyum-lantan-okzalat karışımının (LAOX) kation değiştirici özellikleri, bazı anyon ve asitler, toprak alkaliler ya da amonyum gibi kationların derişiminin bir fonksiyonu olarak değişir. Th'un dağılım katsayıları çok büyüktür. U ise çok asidik ortamlarda adsorplanmaz. Böylece LAOX kolonlar kullanılarak U ve Th birbirinden kolaylıkla ayrılabilir (Ganzerli ve diğ., 1999).

Son zamanlarda inorganik iyon değiştiriciler, özellikle de radyoçekirdeklerin uzaklaştırılmasında kullanılan zirkonyum fosfat çok ilgi

görmektedir. Borovinskii ve diğerleri (2001) tarafından, zirkonyum fosfat (ZP)-HNO<sub>3</sub> sisteminde uranil iyonunun adsorpsiyon davranışı incelenmiş ve soğurulma için uygun koşullar belirlenmiştir.

### 1.6.2. Biyolojik Adsorbanlar

Aromatik yapıları içeren bitki hücrelerinin radyoaktif türler için kuvvetli adsorbanlar olduğu bilinmektedir.

Özellikle endüstriyel atıklardan; U ve Th gibi nükleer yakıt elementlerinin uzaklaştırılması ve geri kazanılması çevresel kontrol için çok önemlidir. Özellikle uranil iyonunun bakteriler, mantarlar, aktinomiset'ler ve bira mayalarını içeren mikroorganizmalar tarafından adsorpsiyonuna ilişkin çalışmalar son yıllarda artmıştır. U kaynaklarındaki, uranyum ve saflaştırılmış atıklarda uranil iyonuyla birlikte bulunan diğer aktinitler ve Th iyonunun adsorpsiyonunda bazı mikroorganizmalar (76 cins ve 69 tür) kullanılmış, *Arthrobacter nicotianae*, *Bacillus subtilis* ve *Micrococcus luteus* bakteri cinslerinin çok büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. (Tsuruta ve diğ., 2002)

Hafez ve arkadaşları tarafından (1997) ekmek küfünden elde edilen bir biyosorplayıcı olan *Aspergillus flavus* hücrelerinin yüzeyinde U ve Th'un hücre dışında toplanması ve pH, sıcaklık, belli iyonların girişimi gibi çevresel parametreler incelenmiştir. Yayınlanan veriler; biyosorpsiyonunun, pozitif yüklü çözülmüş türler ve negatif yüklü reaktif hücresel bileşenler arasında fiziksel ve kimyasal bir etkileşim sonucu olduğunu gösterir.

Okyanuslardaki güçlü organik ligantların kaynağının fitoplankton ve bakteri gibi deniz organizmaları olduğu düşünülmektedir. Metal tutma deneyleri, *fitoplankton diatomlar ve dinoflagellat*'ın bir metal-reaktif hücre yüzeyine sahip olduklarını ortaya koyar. Hem canlı, hem de ölü mikroalg ve bakteriyel organizmaların eser metallere (Fe<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Am<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> vb.) güçlü bir ilgi gösterdiği saptanmıştır. Th, 0.1 M HCl çözeltisinde bakterinin (*Alteromonas*, *Vibrio*, *Pseudomonas* ve *Flavobakteri*) bağlanma bölgeleriyle nicel olarak tepkime vermiştir (Hirose, 2001).

Mikroorganizmalar ayrıca, doğal kaynaklardan uranyum özütlenmesinde de kullanılmaktadır. Düşük düzey uranyum kaynaklarında karıştırmalı tank liçingi içeren süreçler ekonomik olarak uygun olmadığından, gözenekli elek ve zarlardan geçirme yöntemi (percolation) kullanılır. İsviçrede yapılan bir çalışmada mikroorganizmaların, özellikle *Thiobacillus ferroxidans* türlerinin varlığında, bir uranyum kaynağının percolation liçingi farklı ölçeklerde yarı-pilot kolon deneylerinde gerçekleştirilmiştir (Munoz, 1996).

Başka bir biyopolimer olan *ipek fibroini* ile U ve Th alımı, Aslani ve arkadaşları (1994; 1998) tarafından incelenmiştir. İpek maddesini oluşturan fibroin proteininde aminoasit birimleri doğrusal dizilmiştir. İpek kullanılarak Cu (II), Ni (II), Hg (II), Pb (II), Sn (II), Fe (II), U (VI) ve Th (IV) gibi ağır metallerin alımı incelenmiştir. Amino asitler insan ve hayvan proteinleri için temel maddelerdir ve yapılarının bazıları ipek fibroin aminoasitlerine benzer. Bu nedenle bu çalışma proteinde aktinitlerin adsorpsiyonu için bir model oluşturmaktadır.

Radyoçekirdeklerin bitkilere tutunması, insan yiyecek zinciri üzerine kirleticilerin girişini sağlayan pek çok etkenden biridir. Bu durumda toprak-bitki ilişkisini anlamak için kontrol çekirdeklerinin biyokullanışlılığını bilmek önemlidir. Morton ve arkadaşları (2002) doğal habitatda *yaban mersini* (blueberry, *Vaccinium pallidum Aiton*) ile U ve Th'un tutunması ve çevriminin boyutunu ve bu sistemde U ve Th biyosağlanabilirliğine (bioavailability) katkıda bulunan süreçleri ve toprak özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada uranyum alımının katı özelliklerine göre Th alımından daha seçici olduğu görülmüştür. Benzer şekilde çözeltiden U(VI) ve Th(IV)un *yeşil çaya* adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. (Zhou ve ark. 2002). Çayda tutunmuş U(VI) ve Th(IV) HCl ile sınırlmıştır ve çay 0.02 M NaOH çözeltisi ile kolayca rejenere edilebilir.

Uzun süre ağır metallerin ve radyoçekirdeklerin Fe ve MnO<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonu, bu bileşiklerin tutulması için önemli bir tepkime olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte Fe(II)'nin *Deklorosoma* organizmaları tarafından, oksijensiz biyo-yükseltgenme ile Fe(III) oksitler halinde çökmesi, çözeltiden U ve Co adsorpsiyonu ve uzaklaştırılmasını hızlandırır (Lack ve diğ., 2002).

### 1.6.3. Organik adsorbanlar

Organik adsorbanlar, doğal organik materyaller, geleneksel iyon değiştirici reçineler ve şelatlayıcı polimerik adsorbanları içerir.

Sulu sistemlerin çoğunda, eser metal bağlayıcı ligandların büyük bir kısmını doğal organik asitler oluşturur. Mineral yüzeylere metal iyon tutunmasında *doğal organik materyallerin* etkisi, hem mineral ve iyonların yer aldığı çevrenin, hem de doğal organik materyalin mol kütlesi dağılımı ve bileşiminin bir fonksiyonudur. Makromoleküler organik materyallerin en önemli özelliklerinden biri hem hidrofilik, hem de hidrofobik grupları iğermeleridir (amplifikasyon özelliği). Metal iyon soğurulması bu fonksiyonel gruplardaki artış ve pH'daki azalışla artar. Metal iyonu/metal oksit ve doğal organik materyal üçlü sistemi olarak (1) U(VI)/Suwannee nehri hümik asidi (HA)/hematit, (2) Th(IV)/deniz kolloidal materyali (COM)/hematit kullanılmışlardır. Bu ęalıřma sonucunda; genellikle katyon seven bölgelerde U(VI) soğurulmasının serbest HA sistemine göre arttığı, anyon seven bölgelerde ise azaldığı gözlenmiştir (Richard ve diğ., 1999).

*Geleneksel iyon değiştirici reçineler:* İyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon mekanizması, iyon değişimi ve/veya şelat ya da kompleks oluşumu şeklinindedir. Bir iyon değiştirici reçine iğerdiği fonksiyonel gruplara ve özün özelliklerine göre bu iki mekanizmadan birini veya farklı oranlarda her ikisini de iğerebilir. Geleneksel iyon değiştirici gruplar, sülfonik, karboksilik ve amin gruplarıdır.

Literatürde genellikle U ve Th adsorpsiyonunda bir anyon değiştirici reçine olan DOWEX 1X8 ve bir katyon değiştirici olan DOWEX 50 WX8 kullanılmıştır. Doğal Th serisinden Th, Ra ve Ac'un ayrılması için, bu iki reçine ve HCl, HNO<sub>3</sub> ve HClO<sub>4</sub>'ın kullanıldığı üç yol önerilmiştir (Alhassanieh ve diğ., 1999). Benzer şekilde, aynı iyon değiştiriciler ve AMINEX A6 katyon değiştiricisi ile, seyreltik HCl/HF sulu ęözeltilerindeki 4. grup elementler ve aktinitler, 6. grup elementlerden (W ve Mo) ayrılmıştır. Burada adsorpsiyon H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ve ortam pH'sına bağlıdır (Schumann ve diğ., 1998). Yine aynı anyon değiştirici, su, toprak ve gübre örneklerinden çok düşük derişimlerdeki (50 µBq/g)

$^{232}\text{U}$ ,  $^{229}\text{Th}$  ve  $^{238}\text{Pu}$  izotoplarının %90 kazanılması için de kullanılmıştır (Radenkovic ve diğ., 1996)

İki tür ticari kromatografik ekstraksiyon reçinesi (TEVA, U/TEVA) kullanılarak, silikat kayaçlarından U ve Th ayırmak için yeni bir kimyasal ayırma tekniği geliştirilmiştir (Yokoyama ve diğ., 1999).

Aktinitlerin; mangan oksitlerin ve spesifik iyon değiştiricilerin farklı yapılarını içeren HYPHAN ve POLYORGS'a adsorpsiyonu incelenmiş ve sonuçlar, Th, U, Pu ve Am soğurulmasının mangan oksitlerin farklı yapılarıyla (farklı fizikokimyasal özellikleriyle) değiştiğini, HYPHAN'ın Th ve U sorpsiyonunda sınırlı olduğunu göstermiştir (Koulouris ve diğ., 2000).

Bir başka çalışmada, farklı pH'larda Arsenazo-III sulu çözeltisi ile; anyon değiştirici reçine AG-2X8, katyon değiştirici Dowex-50WX8 ve şelatlayıcı reçine Chelex-100 arasında U(VI) dağılımı incelenmiştir (El-Shewify ve diğ., 1996).

İnorganik adsorbanların ve geleneksel iyon değiştirici reçinelerin metal adsorpsiyonunda yetersiz kalmaları nedeniyle geliştirilen ve *şelatlayıcı reçineler* olarak da bilinen *organik-polimerik adsorbanlar*, sulu ortamdan ağır metal kazanımı için inorganik metal oksitlere seçenek olarak geliştirilmiş çapraz bağlı organik polimerlerdir.

Çeşitli şekillerde elde edilen organik polimerik adsorbanların diğer sınıflarda verilen adsorbanlara göre üstünlükleri şunlardır (Güler, 1997).

- Kimyasal olarak kararlı polimerlerin ana zincir olarak kullanılabilirliği
- Fonksiyonel grupların miktarlarını denetleme kolaylığı
- Metal adsorplanmasını artırıcı etkisi olan, adsorplanacak metale özgü bir çok fonksiyonel grubun birlikte kullanılabilmesi
- Metali hızlı ve seçici bir şekilde adsorplayabilmeleri
- Yeterli adsorpsiyon kapasitelerinin olması
- Adsorpsiyon ortamına karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık göstermeleri
- Desorplama işlemlerinde kullanılan asitler ve bazlar gibi kimyasal maddelere karşı olan yüksek kararlılıkları ve

- Yenilenebilir olmaları.

Ağır metal iyonlarının kazanılması ya da uzaklaştırılması için, ditiyokarbamat, aminometil fosforik asit, amidoksim, imidazol, amin merkapt, dihidroksamik, difosfonat, dihidrofosfino ya da fosfano, dikarboksilik asitler vb. gibi şelatlayıcı grupları içeren, farklı boncuk ya da lifli yapıda reçineler kullanılmaktadır.

Hidroksamik asit grubunun (-CONHOH), farklı ağır metal iyonlarıyla kararlı şelatlar yaptığı bilinmektedir. Hidrofilik çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGD) ya da bütandioldimetakrilat (BDD) kullanılmasıyla, poli(etil akrilat) ve divinil benzenin tepkimesiyle oluşan poli(hidroksamik asit) reçinesinin, farklı metallerin (Cu, Fe, Co, Ni, V, Hg,  $UO_2^{2+}$  vb.) kazanımı ve uzaklaştırılmasında yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği saptanmıştır (Lee ve diğ., 1995).

Horwitz ve arkadaşları (1993); nitrik ve hidroklorik asit çözeltilerinden bazı aktinit iyonlarının [U(VI), Pu(IV), Np(IV), Th(IV) ve Am(III)] ve nötrale yakın çözeltilerden U(VI)'nin yeni bir şelatlayıcı reçine olan Diphonix<sup>TM</sup> ile tutulmasını incelemiştir. Diphonix, bir stiren-divinilbenzen polimerik ağ yapısına kimyasal olarak bağlı sülfonik ve gem-disülfonik asit gruplarını içeren polifonksiyonel bir reçinedir. Bu çalışmada ayrıca, ticari sülfonik asit ve monofosfonik sülfonat reçineleriyle Diphonix'in adsorpsiyon davranışları karşılaştırılmıştır.

Kabay ve arkadaşları (1998), farklı şelatlayıcı iyon değiştirici reçineler [fosfonik asit (-PO(OH)<sub>2</sub>) grupları içeren RSPO, fosfinik asit (-PO(OH)H) grupları içeren Diadion-CRP200], sülfonik ve gem-difosfonik asit gruplarının her ikisini de içeren polifonksiyonel iyon değiştirici reçineler (Diphonix), aminofosforik asit reçineler (Purolite S940 ve Lewatir OC1060) ve difosfonat ekstaktant içeren silika-yapılı reçinelerle (Actinide-CU) fosforik asit çözeltilerinden U adsorpsiyonunu incelemiştir. Sonuçlar U ekstraksiyonu açısından en iyi reçinenin Actinide-CU olduğunu göstermiştir.

2,2-bis(akrilamido)asetik asit (AmAA); karboksilik asit ya da karboksilat gibi, iki çift bağlanmaya izin veren, radikal polimerizasyonu ve çapraz

bağlanmaya da neden olan, bir kompleksleştirici reçine oluşturmak için uygun bir monomerdir. Bu monomerden elde edilen reçine ile  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının uzaklaştırılması Rivas ve arkadaşları (1995) tarafından incelenmiş, metalin reçineye iyon değişim mekanizmasıyla değil, bir nötral koordinasyon mekanizmasıyla tutunduğu saptanmıştır.

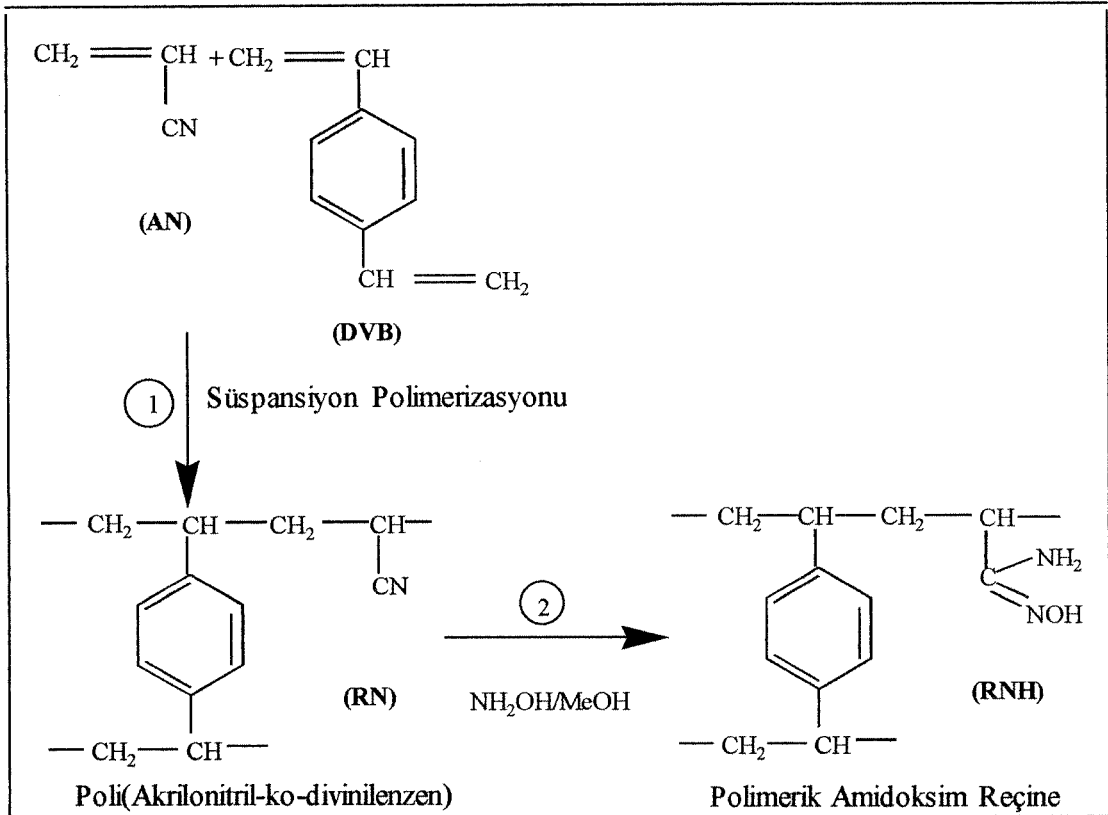
Biyomühendislik, biyotıp, eczacılık, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, tarım ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılan hidrojeller de U ve bazı ağır metallerin kazanılmasında kullanılmaktadır. Gama-ışınlarıyla hazırlanan, çubuk yapılı akrilamid-maleik asit (AAM/MA) hidrojelleri bu amaçla kullanılmıştır. Nitrat anyonları içeren tuzların katyonları, hidrojellerdeki MA'in karboksil grubuyla etkileştiği ve bu etkileşimlerin iyonik, iyon-dipol ve elektrostatik etkileşimler olabildiği düşünülmektedir (Saraydın ve diğ., 1995).

Fosfano grupları içeren reçinelerin U adsorplama kapasitesinin artırılması için, seyreltik toluen varlığında dibütilmaleat (DBM), dibütilfumarat (DBF) ve dibütilitokonat (DBI) karboksilik ester gruplu monomerler ve 4-vinil benzil klorür (VBC) ile divinil benzenin (DVB)'in süspansiyon polimerizasyonu sonucu hazırlanan kopolimer boncuklar,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır (Park ve diğ., 1999).

Yüksek performanslı şelatlayıcı iyon kromatografisi (HPCIC) kullanılarak, çoklu element karışımından eser U ayrılması, 1998 yılında Sutton ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Şelatlayıcı yüzey oluşturmak için kullanılan nötral polistiren substratlar, bir çaprazbağlı makronet ve standart bir çapraz bağlayıcı polimerdir. Reçinelerin yüklenmesi ya da kazanılması için, seçilen şelatlayıcı bileşikler Calgagit, 4-(2-pridil)azoresorsinol (PAR) ve dipikolinik asittir. Uranyumun en iyi ayrıldığı reçinenin, dipikolinik asitle dinamik olarak kaplanan makronet reçine olduğu saptanmıştır.

Deniz suyundan U kazanılmasında *amidoksim* [ $-\text{C}(=\text{NOH})\text{NH}_2$ ] grubu içeren şelatlayıcı reçinelerin kullanılması 1980'li yıllarda Japon kimyagerler tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Egawa ve grubu amidoksim içeren çok sayıda reçine hazırlayarak, bu reçinelerin deniz suyundan U kazanımı için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermişlerdir. Polimerik amidoksim

reçine üretimi, genellikle iki aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada poli(akrilonitril-ko-divinilbenzen) (RN), süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenir. Elde edilen süspansiyon kopolimer, ikinci aşamada hidroksilaminle metanol ortamında tepkimeye sokularak (*amidoksimleşme tepkimesi*), polimerik amidoksim reçine (RNH) üretilir (Şekil 1.8).



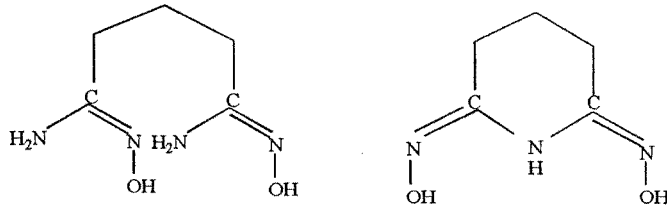
Şekil 1.8. Polimerik amidoksim reçinenin üretimi (Egawa, 1988)

Egawa ve grubu (1988), süspansiyon polimerizasyonu aşamasında, kopolimer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı, organik çözücü vb. değiştirerek çok sayıda makroretiküler yapıda reçine sentezlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak; etilenglikol dimetakrilat (1G), dietilenglikol dimetakrilat (2G), trietilenglikol dimetakrilat (3G), tetraetilenglikol dimetakrilat (4G) ve nanoetilenglikol dimetakrilat (9G)'ın kullanıldığı bir çalışmada, sentezlenen amidoksim reçinelerini, deniz suyundan U kazanımına başarıyla uygulamışlardır. Sentezlenen kopolimerlerin amidoksim türevlerinin U' a ilişkin adsorpsiyon



özellikleri, reçinelerin gözenek yapılarına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Düşük derecede çapraz bağlı bu reçineler, adsorpsiyon öncesi 1 M NaOH ile muamele edildiklerinde, adsorplanan U miktarında önemli bir artış gözlenmemiş, reçinelerin mekanik dayanıklılığında alkali etkisi ile bir azalma olmamıştır (Egawa ve diğ., 1991b). Son yıllarda da polipropilen lifler üzerine akrilonitrille (AN) metakrilik asidin aşılınmış kopolimeri ve yapıdaki siyano gruplarının hidroksil aminle tepkimesi sonucu amidoksim gruplarına dönüşmesiyle oluşan hidrofilik amidoksim lifler, deniz suyundan U adsorpsiyonunda kullanılmaktadır (Kawai ve diğ., 2000).

Poliakrilonitrilin, hidroksilamin türevlerinin en az iki tür fonksiyonel grubu (1 M HCl'de kararlı olan açık zincir amidoksim ve 1 M HCl'de kararsız olan halkalı imiddioksim grupları) aynı anda içerdiği görülmüştür (Şekil 1.9).



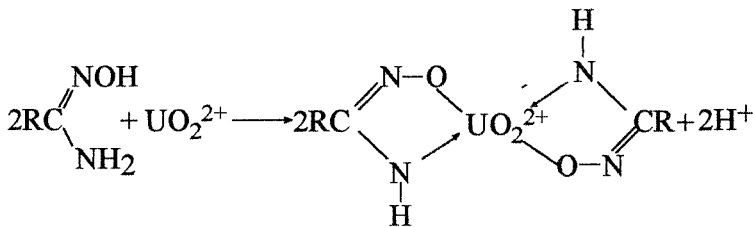
Şekil 1.9. Açık zincir diamidoksim ve halkalı imiddioksim yapıları (Astheimer ve diğ., 1983)

Amidoksim ve imiddioksim monomerleri, bir çok metal katyonla renkli kompleks oluşturmaları nedeniyle çeşitli metallerin tanımlanması için analitik tepken olarak önemlidir. İyon değiştirici polimerik reçinelerin metal tutabilmeleri için, fonksiyonelleştirme tepkimeleri ile şelat yapıcı amidoksim ve imiddioksim grupları içerir hale getirilmeleri gerekir. Fonksiyonelleştirme tepkimeleri için iskelet polimer olarak, poli(p-siyanostiren), polistiren ve poliglisidilmetakrilat gibi polimerler kullanılır (Kise ve diğ., 1985). Ancak yapılan deneyler sonucu bu reçinelerin, deniz suyundan metal kazanımında poliakrilonitrille oranla daha az etkili olduğu görülmüştür (Astheimer ve diğ., 1983).

Sugasaka ve arkadaşları tarafından (1981) akrilonitrilin farklı kopolimerlerinden ve çapraz bağlayıcı reaktiflerden poliakrilamidoksim, şelatlatıcı reçineleri sentezlenmiştir. Bu adsorbanlar arasında poliakrilonitril lif

(fiber) ve hidroksilaminden hazırlanan poliakrilamidoksim lifler de vardır. Bir başka çalışmada akrilonitrilin, polietilen veya polipropilen üzerine radyasyon uyarımlı aşırı polimerizasyonu ile, mekanik dayanımı iyi olan fiber adsorbanlar üretilmiştir. Boncuk tipi adsorbanlarla karşılaştırıldığında lifli yapıya sahip adsorbanların daha yüksek adsorpsiyon gösterdiği saptanmıştır. Ancak bu lifli adsorbanların, bazik ortamdaki mekanik kararlılıkları düşüktür. Bu durumun, polimer zincirinde amidoksimleşmeden kalan siyano gruplarının hidrolizinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Amidoksimleşme öncesi ve sonrası adsorbanların IR spektrumları alındığında 3200-3400, 1650 ve 940  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında sırasıyla  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{N}-$  ve  $=\text{N}-\text{O}-$  grupları görülmüş, 2250  $\text{cm}^{-1}$ 'de adsorpsiyonun artışı, amidoksimleşmede nitril gruplarının oluştuğunu göstermiştir. Sıyırma işlemleri sırasında da örneklerin IR spektrumları alınmış ve yapı değişiklikleri izlenmiştir (Omichi ve diğ., 1985, 1986a,b). Sugasaka ve diğerleri gibi, Egawa ve grubu da poliakrilonitril oyuk fiberinden amidoksim grupları içeren oyuk fiber adsorbanlar sentezlemiş ve bu adsorbanların deniz suyundan U kazanılmasında kullanılabilirliklerini incelemişlerdir (1991a). Adsorbanlar alkali ile işleme sokulduğunda, reçinede mikrogözenek yapının oluşumu nedeniyle U'un reçineye difüzyonu hızlanmıştır.

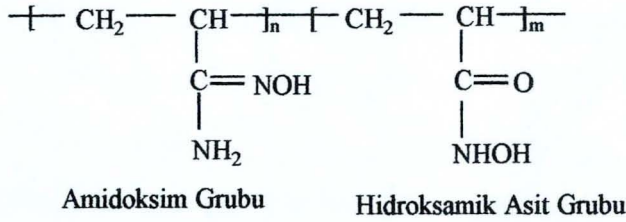
Kabay'a (1994) göre amidoksim grupları ile uranil iyonu, Şekil 1.10'da gösterilen mekanizmaya göre kararlı şelat kompleks oluşturmaktadır.



Şekil 1.10. Amidoksim-Uranil şelat kompleksi oluşum mekanizması (Kabay, 1994)

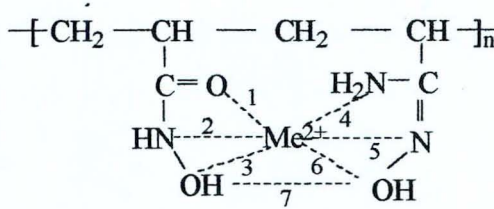
Bir başka çalışmada; Wismut'daki U madenlerinin birincil işletmesindeki, özütleme ve besleme suları, yüzey sularına katılmadan önce düşük derişimlerdeki U, amidoksim ve hidroksamik asit grupları içeren yeni bir polimerik adsorbanla kompleks oluşturarak ayrılmıştır. Molce ~%60 amidoksim, ~%40 hidrokromik

asit grubu içeren PAN-HYA poliagregatının ticari adı GoPur®3000 olup, yapısı Şekil 1.11'de verilmiştir.



Şekil 1.11. PAN-HYA Poliagregatın yapısı

Bu polimer pH=4-11 aralığında çözünmemektedir ve U kapasitesi, pH=5,5'de 600 mg U/g GoPur®3000'dir. Metal iyonlarının polimere kimyasal kompleks yaparak bağlandığı düşünülmektedir (Gohlke ve diğ., 1995).



Şekil 1.12. Metal iyonlarının poliagregat bağı (1-6 koordine kovalent bağı; 3,6 iyonik bağ (pH bağımlı); 7, hidrojen bağı; hidroksik asit 1 ve 3. bağları, amidoksim 4 ve 5. bağları tercih eder)

Akrilonitril (AN), akrilik asit (AA) ve AN/AA içeren karışımın, polietilen (PE) üzerine, radyasyon başlatıcılı aşılınmasıyla hazırlanan adsorplayıcıların; AN, AN/AA'in radyasyon başlatıcılı polimerizasyonu ve poli(AN)'in siyano gruplarının sonradan amidoksimleştirilmesiyle hazırlanan, amidoksim ve amidoksim/karboksilik asit gruplu şelat-tipi reçinelerin,  $\text{UO}_2^{2+}$  adsorpsiyonları karşılaştırılmıştır. Elde edilen veriler amidoksim/karboksilik asit gruplu reçinelerle deniz suyundan uranyum iyonu adsorpsiyon hızının, amidoksim gruplu reçinelerle olandan daha yüksek olduğu saptanmıştır (Choi ve diğ., 2000, 2003).

Akrilonitrilin ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) radyasyon başlatıcılı polimerizasyonuyla hazırlanan ve hidroksilaminle tepkime sonucu oluşturulan amidoksim gruplarını içeren Poliakrilamidoksim (PAO) granüller, polimer ligant ve metal iyonları

arasında oluşan kompleksin kararlılık sabitleri arasındaki küçük farklılıklar kullanılarak çözeltideki  $^{235}\text{U}$  ve  $^{238}\text{U}$ 'un ayrılmasında da kullanılabilir (Badawy, 2003).

Bu çalışmada kullanılan adsorban, poli(etilen glikolün) (PEG) akrilonitril içindeki çözeltilisinin gama-ışınlarıyla ışınlanması sonucu oluşmuş IPN'lerin hidroksil amin çözeltilisiyle daha önce belirlenmiş olan optimum koşullarda (Güler ve diğ., 1997) amidoksimleşmesiyle (Şekil 1.7, 2. basamak) hazırlanmıştır. IPN'ler, her biri ağ yapısında, en az biri diğerinin oluşumunda sentezlenen ya da çapraz bağlanan, iki ya da daha çok polimerin bileşimi olarak tanımlanır. IPN tekniği, ilaç dağılımı, enzim immobilizasyonu ve ayırma sistemlerinin kontrolünü içeren uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Şahiner ve diğ., 1998). Aynı IPN, Ni'in sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda da kullanılmıştır (Çağlayan, 2002). PEG yerine poli(n-vinil 2-pirolidon)un (PVP) kullanılmasıyla hazırlanan IPN ile de sulu çözeltilerden U kazanıldığı bilinmektedir (Şahiner ve diğ., 1998).

## 2. DENEYSEL TEKNİK

Bu çalışmada, Malatya Kuluncak'ın kuzey batısında bulunan florit alanından alınan radyoaktif kayaç örnekleri kullanıldı. Katı örnekler porselen havanda öğütüldükten sonra XRF ve gama spektrometrik olarak analizleri yapıldı.

Kayaç örneğindeki bazı elementlerin (Cr, Pb, Ga, Ni, Zn, Nb, Co, Rb, Zr, V, Ba, Y, Cu, Sr, Th) miktarları Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Mineraloji Petrografi ve Jeokimya Araştırma Laboratuvarındaki (MİPJAL) RIGAKU-3270 Model XRF cihazı ile saptandı.

Aynı kayaç örneğinin 4,2231 gramının (2 mL çözelti ile aynı geometride)  $\gamma$ -spektrumları, Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya-Nükleer Kimya Araştırma Laboratuvarındaki NaI(Tl) dedektörlü HARSHAW 125 Model (Almanya) gama-spektrometresi (Kristal boyutu, 7,6 cm x 7,6 cm (3"x3"));  $\lambda_{max}$ , 410 nm; Bozunma sabiti, 0,23  $\mu$ s; Kırılma indisi, 1,85; Yoğunluk, 3,670  $kgm^{-3}$ ; Sintilasyon dönüşümü ve verim, %100; Çözümleme gücü, 661,3 keV de %7) ve Türkiye Atom Enerji Kurumu (TAEK); Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (ANAEM)'ndeki 110  $cm^3$  kuyu tipi HPGe dedektörlü ORTEC-GWL gama-spektrometresi ile alındı ve sonuçlar karşılaştırıldı. NaI(Tl) dedektörlü sayıcıdan alınan spektrumda görülen piklerin hangi çekirdeğe ait olduğunun bulunabilmesi için;  $^{60}Co$ ,  $^{137}Cs$  ve  $^{241}Am$  standartları sayılıp, enerji-kanal grafiği çizildi ve enerji/kanal oranı hesaplandı (EK-1). Gama-spektrumlarının değerlendirilmesi sonucunda kayaçta  $^{232}Th$ 'den kaynaklanan başlıca,  $^{228}Ac$ ,  $^{212}Pb$ ,  $^{212}Bi$  ve  $^{208}Tl$ , (toryum serisindeki sırasına göre) radyoaktif izotoplarının bulunduğu saptandı.

Aktif (Ac, Pb, Bi, Tl ve U) ve inaktif Pb metallерinin tutulmasında kullanılan adsorban, hem suyla şişmeyi sağlayan hidrofilik grupları, hem de metal iyonlarıyla şelat yapabilen amidoksim grubunu içeren polietilenglikolün (PEG) akrilonitril (AN) içerisindeki çözeltisinin belirli bir dozda (14,1 kGy) ışınlanmasıyla elde edilen IPN'ye (Interpenetrating Polymer Network) amidoksimleşme tepkimesi uygulanarak hazırlandı (Güler ve diğ. 1997).

Deneysel çalışmaların tümünde analitik saflıkta kimyasal maddeler; çözelti hazırlama ve yıkama işlemlerinde ise iletkenliği 2  $\mu$ S olan çift damıtık su kullanıldı.

## 2.1. Kayacın Çözülmesi

Öğütülmüş kayaç örneğinin belirli bir kütlesine, %5'lik HCl, kral suyu (1:3 hacim oranında derişik HNO<sub>3</sub>, derişik HCl karışımı), 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, derişik HNO<sub>3</sub>+derişik HCl (1:1 hacim oranında) çözeltileri eklenip, düz ısıtıcıda kaynatıldı ve kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra kalan katı üzerine 1 M ve/veya 4 M HCl çözeltileri eklenerek çözünen kısmın çözeltiye alınması sağlandı. Elde edilen çözeltilerin  $\gamma$ -spektrumları alındı ve en uygun çözücünün kral suyu olduğu saptandı. Çözünmeden kalan katı üzerine silikatların da çözünmesi için derişik HF çözeltisi eklendi, ancak katının daha fazla çözünmediği ve beyaz çökeleklerin oluştuğu görüldü. En uygun çözücünün kral suyu olduğu belirlendikten sonra, kral suyunun hangi hacimlerde ve kaç kez eklenmesi gerektiği de saptandı.

*Kayaç çözeltisinin* hazırlanması için, 10 g öğütülmüş kayaç örneğinin üzerine 100 mL kral suyu eklenip, kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu işlem üç kez yinelenildi. Daha sonra kalan katı üzerine 110 mL 1 M HCl çözeltisi eklenip, 100 mL kalana kadar ısıtıldı ve 42 numaralı Wattman kağıdıyla süzüldü. Bundan sonraki tüm işlemlerde bu stok kayaç çözeltisi kullanıldı.

## 2.2. IPN'lerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Amidoksimleştirilmesi

IPN'ler mol kütlesi 35000  $\text{gmol}^{-1}$  olan poli(etilen glikol)'ün (PEG) akrilonitril (AN) içerisindeki çözeltisinin  $\gamma$ -ışını ile ışınlanması sonucu elde edildi. Işınlama işlemleri, 2,4 kGy  $\text{h}^{-1}$  ışınlama hızına sahip ANTHAM-GISB deneysel amaçlı <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -ışın kaynağı ile, oda sıcaklığında 14,1 kGy'lik radyasyon dozunda yapıldı. IPN örneklerinin yapısı ATI UNICAM marka MATTSON 1000 model FTIR spektrometresi ile belirlendi. Tüm örneklerin infrared (IR) spektrumu, KBr tuzu içine, %10 öğütülmüş IPN örneğinin eklenmesiyle oluşan peletlerle, 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında alındı. Elde edilen IPN'lerin dönüşüm

oranlarının [D(%)] belirlenmesi için, belirli kütlesi,  $(m_{IPN})_0$ , 48 saat dimetil formamidde (DMF) ve 24 saat çift damıtık suda bekletildikten sonra 40 °C'ta sabit kütleye gelene dek kurutuldu,  $(m_{IPN})_s$ .

$$D(\%) = \frac{(m_{IPN})_s}{(m_{IPN})_0} \times 100$$

IPN'ler yaklaşık 3 mm çap ve yüksekliğinde dik olarak (*granül*) kesildi ve bu granül IPN'lerin yapısındaki nitril grubunun (-CN) hidroksilamin ( $NH_2OH$ ) ile amidoksim grubuna ( $HONCNH_2$ ) dönüştürülmesi tepkimesinin kinetiği; sulu ortamda 20 mg mL<sup>-1</sup> hidroksilamin hidroklorür ( $NH_2OH.HCl$ ) çözeltisi derişimi ve 1,5  $NH_2OH/CN$  molar oranında, 65 ve 70 °C amidoksimleşme sıcaklıklarında değişik amidoksimleşme süreleri için incelendi. IPN'ler amidoksimleşme tepkimesinden önce 48 saat süre ile çift damıtık suda bekletildi. Hidroksilamin çözeltisi, sulu hidroksilamin hidroklorür ( $NH_2OH.HCl$ ) çözeltisinin sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisiyle nötrleştirilmesi ile elde edildi. Homojen ısıtma ve karıştırmanın sağlanması için EYELA NE-1S model döner buharlaştırıcı (rotary evaporatör) kullanıldı. Belirli zaman aralıklarıyla tepkime kabından alınan amidoksimleştirilmiş IPN'ler ( $IPN_a$ ) damıtık suyla yıkayıp, sabit kütleye gelene kadar 40 °C'ta kurutuldu ve amidoksimleşme derecesi FTIR spektrometresi ile belirlendi.

Granül IPN'ler ile amidoksimleşme için gerekli koşullar belirlendikten sonra, IPN'ler bu defa ince parçacıklar halinde yatay olarak (*yonga*) kesildi. Yonga IPN'ler yukarıda belirlenen koşullarda (20 mg mL<sup>-1</sup>  $NH_2OH.HCl$  çözeltisi, 1,5  $NH_2OH/CN$  molar oranında, 65 °C, 3,5 saat ) amidoksimleştirildi.

Adsorpsiyonda kullanılacak amidoksimleşmiş granül ve yonga adsorban ( $IPN_a$ ) taneciklerinin boyutlarının ve buna bağlı olarak da yüzey alanlarının yaklaşık sabit tutulabilmesi için gözenek çapı 300, 600, 1000, 1400 ve 2000 µm olan elekler kullanılarak farklı boyutlardaki  $IPN_a$  grupları oluşturuldu.

### 2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak optimum koşullarda amidoksimleştirilmiş ve farklı gözenek çaplarına sahip eleklerden geçirilmiş granül ve yonga adsorbanlar (IPN<sub>a</sub>) kullanıldı.

*Kayaç çözeltisinden adsorpsiyon;* Kayaç örneğinden çözeltiliye alınan toryum serisinden, gaması olan element izotoplarının (<sup>228</sup>Ac, <sup>212</sup>Pb, <sup>212</sup>Bi ve <sup>208</sup>Tl) adsorpsiyonunun; adsorban kütlesi ve boyutuyla, pH ile ve derişimle değişimi gama-spektrometresiyle incelendi (Bölüm 2.3.1). Adsorplanan türlerin miktarları (Q), bu türleri adsorplamış IPN<sub>a</sub>'ların  $\gamma$  spektrumundaki en iyi değerlendirilebilen piklerinin (<sup>212</sup>Pb'nin 238,63, <sup>208</sup>Tl'in 583,14, <sup>212</sup>Bi'nin 727,17 ve <sup>228</sup>Ac'in 911,07 keV'deki pikleri) alanlarından fg (femto gram) izotop/g IPN<sub>a</sub> biriminde bulundu. Adsorpsiyon izotermelerinin çizilebilmesi için ise adsorpsiyon sonrası çözeltilerin belirli hacimleri sayılarak denge derişimleri (C<sub>d</sub>) fg/L biriminde hesaplandı ve Q-C<sub>d</sub> grafikleri çizildi. Kayaç çözeltisi sayımlarında zemin sayımı için 1 M HCl çözeltisi ve katı adsorban sayımlarında ise zemin sayımı olarak aynı küttele adsorpsiyon yapmamış adsorbanlar kullanıldı.

*Uranil nitrat çözeltisinden adsorpsiyon;* UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzundan hazırlanan UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonunun pH'la ve derişimle değişimi, SHIMADZU UV-160A model taramalı UV-görünür bölge (UV-GB) spektrofotometresi ile ve gama-spektrometresiyle incelendi (Bölüm 2.3.2).

*Uranil iyonu içeren kayaç çözeltisinden adsorpsiyon;* Kayaç çözeltisi içine belirli derişimlerde UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonu katılarak, uranyum ve diğer radyoaktif türlerin adsorpsiyonu adsorbanın gama-spektrometresiyle doğrudan sayılmasıyla saptandı. Adsorban sayımlarında zemin sayımı olarak kayaç çözeltisi adsorplamış IPN<sub>a</sub> kullanıldı.

*Kurşun nitrat çözeltisinden adsorpsiyon;* İnaktif Pb<sup>2+</sup> iyonu içeren Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltilerinden, Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonunun; adsorban kütlesi ve adsorban boyutuyla, pH ile ve derişimle değişimi kuşun-ditizon kompleksi oluşumuyla, UV-GB spektrofotometresiyle incelendi.



### 2.3.1. Kayaç çözeltisinden U ve Th bozunma ürünlerinin adsorpsiyonu;

#### *Aktivite derişim değişimi:*

Kayaç çözeltisindeki  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  ve  $^{208}\text{Tl}$  izotoplarının aktivite-derişim değişimlerinin doğrusal olup olmadığının incelenmesi amacıyla; radyoaktif türleri içeren stok kayaç çözeltisi 1/3, 1/4, 1/5, 1/6, 1/10, 1/20, 1/24, 1/40 ve 1/60 oranlarında seyreltildi. Bu çözeltiler, sabit geometride, 1000'er saniye sayıldı ve her bir radyoaktif tür için ayar eğrileri derişime karşı sayım hızı (cps; count per second ) grafiklerinden elde edildi (EK-2).

#### *Adsorpsiyona adsorban kütlesinin etkisi:*

Adsorbsiyon çalışmalarının önemli bir parametresi olan uygun adsorban kütlesinin saptanması için, 2,5; 5; 10; 15; 20; 30 ve 50 mg yonga adsorbanlar (600-1400  $\mu\text{m}$ ), 1/5 oranında seyreltilen kayaç çözeltisinin 10'ar mL'sine eklendi. Çözeltiler 25  $^{\circ}\text{C}$  sabit sıcaklıkta ve 100 dev  $\text{dak}^{-1}$  karıştırma hızında Pselecta model çalkalayıcıda 24 saat bekletildi. Her iki denemede de 24 saat sonunda adsorbandan ayrılan çözeltilerin belirli miktarları ve adsorpsiyon sonrasında yıkanıp kurutulan adsorbanlar, belirli sürelerde gama-spektrometresiyle sayıldı.

#### *Adsorpsiyona adsorban şekli ve boyutunun etkisi:*

Adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir faktör olan adsorbanın yüzey alanı ve dolayısıyla adsorban boyutu ve şeklinin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi için dik olarak granüller halinde kesilen IPN'ler amidoksimleştirildikten sonra çeşitli boyutlardaki (300, 600, 1000, 1400, 2000  $\mu\text{m}$  çaplı) eleklerden geçirildi ve belirli kütleleri, aynı oranda (1/10) seyreltilmiş kayaç çözeltileri içine atıldı. Adsorpsiyon sonrasında çözeltiden ayrılıp kurutulan adsorbanlar ve adsorpsiyon sonrası çözeltiler gama-spektrometresiyle sayıldı.

#### *Adsorpsiyona pH etkisi:*

1/3 oranında seyreltilmiş stok kayaç çözeltilerinin pH'sı NaOH ve HCl ile 2,50; 2,75; 3,00; 3,25; 3,50 ve 3,75'e ayarlandı. 65  $^{\circ}\text{C}$ 'ta 3,5 saat amidoksimleştirilmiş IPN'lerden 1400-2000  $\mu\text{m}$  gözenek çaplı eleklerin arasında kalanlarından alınan 6'şar parça (25 mg) adsorban, çözeltilerin 10'ar mL'sine eklenip, 25  $^{\circ}\text{C}$ 'taki su banyosunda 24 saat bekletildi ve adsorbanlardan ayrılan

çözeltiler sayıldı.  $pH < 2,50$  olduğunda adsorbanların fiziksel yapısının bozulduğu ve  $pH > 3,75$  olduğunda ise çözeltide kolloidal görünümlü çökelekler görüldüğünden, bu pH aralığının dışına çıkılamadı.

#### *Adsorpsiyona derişimin etkisi:*

(i) Adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi amacıyla, stok kayaç çözeltisi; 1/3, 1/4, 1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12 oranlarında seyreltildi ve pH'ları 3,50'ye ayarlandı. Bu çözeltilerin 10'ar mL'sine optimum koşullarda amidoksimleştirilmiş, 25 mg granül adsorbanlar ( $>1000 \mu m$ ) eklendi. Çözeltiler 25 °C'daki su banyosunda 24 saat bekletildi. (ii) Adsorpsiyon izoterminin IPN şekli ve karıştırma ile nasıl değiştiğinin belirlenmesi amacıyla stok kayaç çözeltisi 1/6, 1/8, 1/9, 1/10, 1/20, 1/30, 1/40, 1/50, 1/100 ve 1/150 oranlarında seyreltildi ve bu çözeltilerin pH'sı 3,25'e ayarlandı. Bu çözeltilerin 10'ar mL'sine 25 mg 600-1000  $\mu m$  gözenek çaplı eleklerin arasında kalan optimum koşullarda amidoksimleştirilmiş yonga adsorbanlar eklendi ve 25 °C'taki çalkalayıcıda 24 saat bekletildi. Her iki denemede de 24 saat sonunda adsorbandan ayrılan çözeltiler ve adsorpsiyon sonrasında yıkanıp kurutulan adsorbanlar belirli sürelerde gama-spektrometresiyle sayıldı.

#### **2.3.2. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltilisinden $UO_2^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu**

$UO_2^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunda çözeltilerin denge derişimlerinin saptanması için UV-GB ve gama spektroskopisi yöntemleri kullanıldı. (i) UV-GB spektrofotometrik ölçümlerde kompleksleştirici olarak kütlece %10'luk sodyum salisilat ( $C_7H_5NaO_3$ ) kullanıldı.  $UO_2^{2+}$  iyonu derişimi 10, 30, 50, 70, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 ppm olan ve 0,500 mL kompleksleştirici içeren 5'er mL'lik standart çözeltiler hazırlandı. Karşılaştırma çözeltisi olarak su kullanıldığında, saf sodyum salisilatın taramalı spektrumunda 317 nm'de tek bir pik gözlenirken,  $UO_2^{2+}$  iyonu ile oluşan kompleksin taramalı spektrumunda 332, 365 ve 464 nm'de üç pik maksimumu verdiği görüldü. Her üç dalga boyu için absorbans-derişim ayar eğrileri çizildi ve çalışılması en uygun dalga boyu maksimumunun 463 nm olduğuna karar verildi (EK-4). Adsorpsiyon

sonrası çözeltiler, derişimleri en fazla 1000 ppm olacak şekilde seyreltildi ve 464 nm'deki soğurum (absorbans) değerleri ölçölüp, denge derişimleri ( $C_d$ ) hesaplandı ve buradan adsorplanan  $UO_2^{2+}$  [ $Q(\text{mg}UO_2^{2+}/\text{gIPN}_a)$ ] ve uranyum [ $Q(\text{mg}U/\text{gIPN}_a)$ ] miktarlarına geçildi. (ii) Gama-spektrometresi ölçümlerinde adsorpsiyondan sonra süzölüp, 40 °C'ta kurutulan adsorbanlar doğrudan sayıldı. Adsorplanan U miktarı  $\gamma$ -spektrumundaki 186 keV  $^{235}\text{U}$  pikindeki bağıl artıştan bulundu. Saniyedeki sayım sayısı değerlerinden kütleyle geçilebilmesi için adsorbanlarla aynı kütledeki (10 mg)  $UO_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu (standart) aynı geometride sayıldı. Ayrıca değişik derişimlerdeki  $UO_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri sayılarak aktivite (sayım/s  $\text{cm}^3$ )-derişim (ppm) ayar eğrileri çizildi. Her iki durumda da zemin sayımı için aynı kütlede adsorpsiyon yapmamış, adsorbanlar kullanıldı.

#### ***Uranyum adsorpsiyonuna pH etkisi:***

Bu amaçla  $UO_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan hazırlanan 10'ar mL 500 ppm'lik  $UO_2^{2+}$  çözeltilerinin pH'sı  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{NH}_4\text{OH}$  yardımıyla 3,00; 3,50; 4,00; 5,00 ve 6,00'ya ayarlandı ve 10'ar mg 600-1000  $\mu\text{m}$  boyutlu yonga adsorban eklenip, 25°C sabit sıcaklıktaki 100 dev/dak karıştırma hızındaki çalkalayıcıda 24 saat bekletildi. Çözeltilerin denge derişimleri doğrudan ve gram adsorban başına adsorplanan  $UO_2^{2+}$  miktarı (Q) dolaylı olarak UV-GB spektrofotometresi ile belirlendi.

#### ***Uranyum adsorpsiyonuna derişim etkisi:***

Adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi amacıyla, (i) 100 g/L'lik stok  $UO_2^{2+}$  çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmış; 0,01-50 g/L  $UO_2^{2+}$  çözeltilerinin (çözeltilerin kendi pH'sı 1-5 aralığında değişmektedir) 10 mL'sine 10 mg yonga adsorban (600-1400  $\mu\text{m}$ ) atılıp, 25 °C sabit sıcaklıktaki su banyosunda karıştırmasız olarak 24 saat bekletildi. 24 saat sonunda çözeltiden ayrılıp, yıkanan ve 40 °C'ta kurutulup, sabit tartıma getirilen adsorbanlar, 3600'er saniye aynı geometride sayıldı. Ayrıca halen oldukça derişik olan adsorpsiyon sonrası çözeltilerin denge derişimleri, belirli oranlarda seyreltilerek, UV-GB spektrofotometresi ile belirlendi. (ii) Çözelti pH'sının ayarlanmasının ve karıştırmanın adsorpsiyon eğrisinin şeklini ne şekilde değiştireceğinin saptanması

amacıyla; 0,05-30 g/L derişim aralığındaki  $UO_2^{2+}$  çözeltilerinin pH'sı  $HNO_3$  ve  $NH_4OH$  ile 3,50'ye ayarlandı. 10'ar mL çözeltiliye 10 mg yonga adsorban (600-1400  $\mu m$ ) atılıp, 100 dev  $dak^{-1}$  karıştırma hızında ve 25  $^{\circ}C$  sabit sıcaklıktaki çalkalayıcıda 24 saat bekletildi (pH=3,50 seçilmesinin nedeni daha yüksek  $UO_2^{2+}$  iyonu derişimlerinde, yüksek pH'larda çökme olmasıdır). Çözeltilerin denge derişimleri ( $C_d$ ) doğrudan; ve gram adsorban başına adsorplanan  $UO_2^{2+}$  miktarı ( $Q$ ) dolaylı olarak UV-GB spektrofotometresi ile belirlendi.

### 2.3.3. Diğer radyoaktif türlerin varlığında uranyum adsorpsiyonu;

#### *Aktivite-derişim değişimi:*

Kayaç çözeltisi içine katılmış farklı derişimlerdeki uranyum çözeltilerinin aktivite-derişim değişiminin incelenmesi amacıyla, 3 mL 1/10 seyreltilmiş kayaç çözeltisi içeren, 10'ar mL 25, 30, 40, 50 ve 150, 200 ve 250 g/L'lik  $UO_2^{2+}$  çözeltileri hazırlandı ve aktiviteleri ölçülerek, aktivite-derişim ayar eğrileri çizildi (EK-5).

#### **Adsorpsiyona derişim etkisi:**

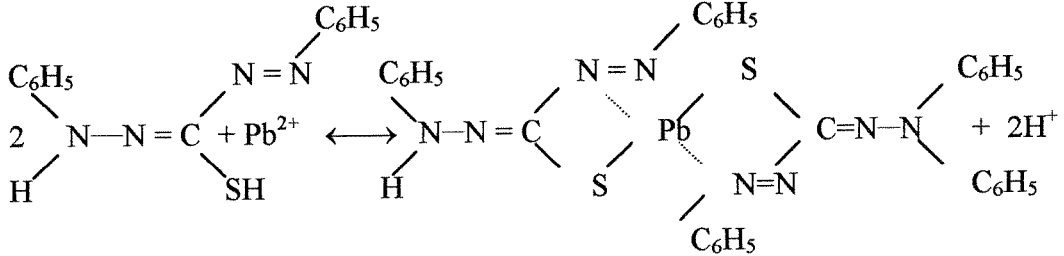
3'er mL'si 1/10 seyreltilmiş kayaç çözeltisi olan 10'ar mL; 0,1-250 g/L derişim aralığındaki  $UO_2^{2+}$  çözeltileri hazırlandı. Çözeltilere 10'ar mg 600-1000  $\mu m$  çaplı yonga adsorban eklenip, 25  $^{\circ}C$  sabit sıcaklıktaki su banyosunda karıştırmasız olarak 24 saat bekletildi ve adsorpsiyon miktarı gama-spektrometresiyle saptandı.

### 2.3.4. $Pb(NO_3)_2$ çözeltilisinden $Pb^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu

#### *UV-GB spektrofotometresi ile Pb saptama yöntemi;*

$Pb(NO_3)_2$ 'in %43'lük alkoldeki çözünürlüğünün 8,77 olması ve %95 etil alkolde çözülmüş %0,02'lik ditizonun (1,5-difeniltiyo karbazon)  $Pb^{2+}$  ile Şekil 2.1'de verilen tepkimeye göre kompleks oluşturması temeline dayanır. pH=4,50'de etil alkolde çözülmüş mavi renkli ditizon çözeltilisinin, karşılaştırma çözeltisi olarak etil alkol kullanılarak alınan taramalı spektrumunda dalga boyu 319, 439 ve 594 nm olan üç pik ve aynı pH'da pembe-mor renkli Pb-ditizon kompleksinin, karşılaştırma çözeltisi olarak ditizon kullanılarak alınan taramalı

spektrumunda, dalga boyu 346 ve 510 nm olan iki pik gözlemlendi. 5 ppm  $Pb^{2+}$  içeren 50 mL Pb-ditizon çözeltisinin hazırlanmasında 100 ppm'lik  $Pb(NO_3)_2$  stok çözeltisi kullanıldı. Kompleksleşme tepkimesinin mol oranlarından, eklenmesi gereken ditizon hacmi hesaplandı ve bu hacmin %50 fazlası eklendi. Çözeltinin toplam hacmi etil alkolle 50 mL'ye tamamlandı ve pH'sı 4,50'ye ayarlandı. Bu çözelti kullanılarak  $Pb^{2+}$  iyonu derişimleri 0,25; 0,75; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 4,50 ppm olan standart çözeltiler hazırlandı ve adsorbans-derişim ayar eğrisi çizildi (EK-6). Adsorpsiyon sonrası çözeltiler, derişimi en fazla 5 ppm olacak şekilde seyreltildi ve her birine gerekli miktarda ditizon eklendi. Çözeltiler etil alkolle 5 mL'ye tamamlandı ve pH'ları  $HNO_3$  ve  $NH_4OH$  yardımıyla 4,50'ye ayarlandıktan sonra 510 nm'deki absorbans değerleri ölçülerek ayar eğrisinden derişime geçildi.



Şekil 2.1. Kurşun-ditizon kompleksleşme tepkimesi

#### ***Kurşun adsorpsiyonuna pH etkisi:***

Pb adsorpsiyonunun pH ile değişiminin saptanması amacıyla; (i) 3 ppm'lik  $Pb(NO_3)_2$  çözeltilerinin pH'sı  $HNO_3$  ve  $NH_4OH$  ile 3,08; 3,50; 3,77; 4,07; 4,38 ve 5,08'e ayarlandı. Bu çözeltilere 600-1400  $\mu m$  çaplı granül adsorbanların 25 mg'ı eklendi ve 25  $^{\circ}C$ 'ta 24 saat bekletildi. (ii) 10 ppm  $Pb(NO_3)_2$  çözeltilerinin pH'sı  $HNO_3$  ve  $NH_4OH$  ile 2,5; 3,00; 3,50; 4,00; 4,50 ve 5,00'e ayarlandı. Bu çözeltilere 300-600  $\mu m$  çaplı yonga IPN'lerin 25 mg'ı eklendi ve 25  $^{\circ}C$ 'ta 24 saat bekletildi. Her iki denemede de çözeltilerin denge derişimleri UV-GB spektrofotometresi ile belirlendi.

***Kurşun adsorpsiyona derişim ve kütle etkisi:***

Adsorbanlara kurşun adsorpsiyonunda  $Pb^{2+}$  derişiminin etkisini araştırmak amacıyla; 1, 3, 5, 7, 10, 30, 50, 70, 80, 90 ve 100 ppm'lik pH'sı 4,50 olan Pb çözeltileri hazırlanıp, her bir çözeltiliye 10 mg (optimum kütle) granül adsorban eklendi ve 25 °C'ta 24 saat sabit hızda karıştırıldı. (ii) 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 35, 40, 50 ppm'lik  $Pb(NO_3)_2$  çözeltilerinin 10mL sine, 25'er mg yonga adsorban eklendi ve 25 °C'ta 24 saat sabit hızda karıştırıldı. Her iki denemede de dengedeki derişimleri UV-GB spektrofotometresi ile belirlendi.

Adsorpsiyonun kütle ile değişiminin saptanması için, pH'sı 4,50 olan 10 ppm  $Pb(NO_3)_2$  çözeltilisine 2,5; 5; 10; 15; 25; 50 mg 300-600 µm boyutlu yonga adsorban eklenip, 25 °C'ta 24 saat karıştırıcıda bekletildi. Çözeltilerin denge derişimleri UV-GB spektrofotometresi ile belirlendi.

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmanın amacı, bu kayadaki elementlerin ya da uranyum, toryum ve bozunma ürünlerinin mutlak derişimlerinin belirlenmesi değil, bu türlerin sulu çözeltiden amidoksimleştirilmiş IPN (IPN<sub>a</sub>) ile kazanımı olduğundan kayaç örneklerinin tüm elementel analizi yapılmamıştır.

#### 3.1. Kayacın XRF ve Gama Spektrometrik Analizleri

Kayacın, MİPJAL'da standardı bulunan bazı minör ve eser element içeriklerinin saptanması amacıyla XRF analizleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kayacın XRF analiz sonuçları ve bu elementlerin litosferdeki bileşimi

Element	Derişim/ppm	Litosferde kütlece %
Cr	-*	$2 \times 10^{-2}$
Pb	2128,37	$1,6 \times 10^{-3}$
Ga	8,59	$1,5 \times 10^{-3}$
Ni	28,48	$8 \times 10^{-3}$
Zn	99,82	$5 \times 10^{-3}$
Nb	-	$1 \times 10^{-3}$
Co	-	$3 \times 10^{-3}$
Rb	-	$3,1 \times 10^{-2}$
Zr	-	$2 \times 10^{-2}$
V	10,60	$1,5 \times 10^{-2}$
Ba	-	$5 \times 10^{-2}$
Y	881,89	$2,8 \times 10^{-3}$
Cu	-	$1 \times 10^{-2}$
Sr	-	$4 \times 10^{-2}$
Th	0,00**	$8 \times 10^{-4}$

\* Gözlem sınırının altında

\*\* Gözlem sınırının çok üzerinde

Çizelgeden de görülebileceği gibi, XRF ile saptanabilen elementlerden Th, Pb, Zn ve Y toprak bolluğunun çok üzerinde; Cr, Ga, Ni, Nb, Co, Rb, Zr, V, Ba, Cu ve Sr toprak bolluğunun çok altındadır (Busev, ve diğerleri, 1981).

Elimizde kayaç örneği matriksinde standartlar olmadığından TAEK, ANAEM'de verim kalibrasyonu yapılmış olan HPGe dedektörlü gama-spektrometresinden, yan kayaçlarından temizlenmiş örnekler için, <sup>228</sup>Ac'un (torun çekirdek) 911,07 keV enerjili piki kullanılarak ve veriler aşağıdaki bağıntılarda

yerine yazılarak toryum miktarı, kütlece yaklaşık %70 olarak bulunmuştur. Uranyum miktarı ise oldukça düşüktür (~%9).

$$\text{Verim} = 105,9913 E^{-1,08704} \quad (E; \text{spektrumda görülen pikin enerjisi, keV,})$$

$$A = \frac{\text{cps}(\text{sayı} / \text{saniye})}{(\text{Verim})(f_\gamma)(m_{\text{örnek}})}$$

$$A_1 = A_2 \Rightarrow \lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \quad (\text{Sürekli denge bağıntısı})$$

$$(t_{1/2} = 1,4 \times 10^{10} \text{ yıl})$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2} \times (365 \text{ gün} / \text{yıl}) \times (24 \text{ saat} / \text{gün}) \times (3600 \text{ saniye} / \text{saat})}$$

$$A = \lambda N = \lambda \times \frac{m_{\text{kayaç}} \times \%Th}{MA_{Th}}$$

$$A = \frac{0,693}{1,4 \times 10^{10} \times 365 \times 24 \times 3600} \times \frac{4,2231 \times \%Th}{232}$$

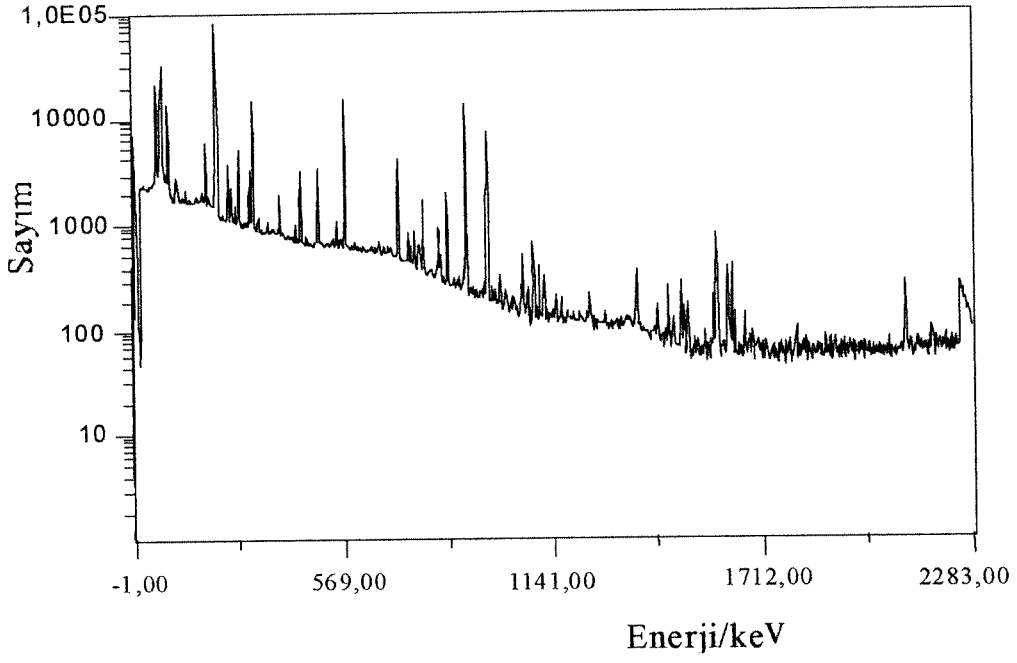
İncelenen kayaç örneğinin, HPGe dedektörlü gama-spektrometresi ile alınan spektrumu Şekil 3.1'de, NaI(Tl) dedektörlü gama-spektrometresi ile alınan spektrumu ise Şekil 3.2'de görülmektedir. Adsorpsiyon ölçümleri laboratuvarımızda bulunan NaI(Tl) dedektörlü gama-spektrometresi ile yapılmıştır.

Şekil 3.2'deki NaI(Tl) dedektörlü gama-spektrometresi ile alınan spektrumda görülen piklerin hangi çekirdeğe ait olduğunun bulunabilmesi için  $^{60}\text{Co}$  (1173,23; 1332,48 keV),  $^{137}\text{Cs}$  (661,60 keV) ve  $^{241}\text{Am}$  (56,658 keV) standartları sayılmış ve pikler sırasıyla 1284, 1141, 640 ve 66 keV'de bulunmuş, çizilen enerji-kanal grafiğinin (EK-1) eğiminden enerji/kanal (keV/kanal) değeri 1.043 olarak hesaplanmıştır.

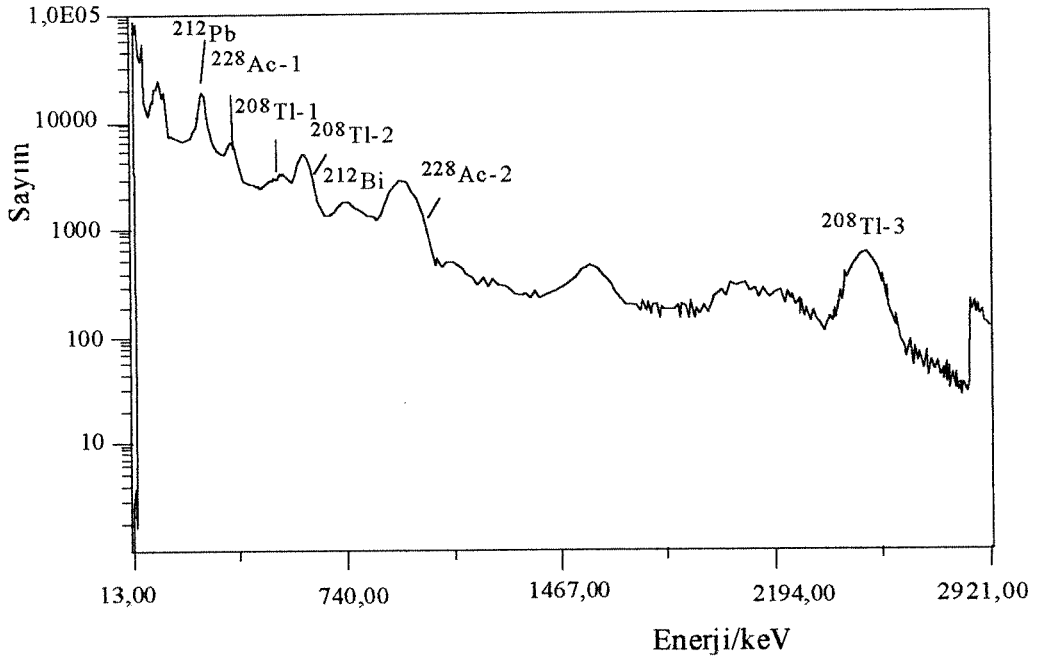
İlgilenilen türlerin  $\gamma$ -enerjileri ve bağıl  $\gamma$ -yoğunluklarının literatür değerleri (Ortec Trump-8K/2K çok kanallı analizör programı; lib.0) Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Yukarıdaki enerji/kanal oranı kullanılarak, NaI(Tl) dedektörlü  $\gamma$ -spektrumunda  $^{228}\text{Ac}$ 'un 911,07 keV,  $^{212}\text{Pb}$ 'un 238,63; ve  $^{212}\text{Bi}$ 'un 727,17 keV,  $^{208}\text{Tl}$ 'un 583,14 keV'deki pikleri gözlenmiş, tüm aktivite ölçümlerinde bu pikler kullanılmıştır.





Şekil 3.1. Kayaç örneklerinin HPGe dedektörlü gama-spektrometresi ile alınan  $\gamma$ -spektrumu



Şekil 3.2. Kayaç örneklerinin NaI(Tl) dedektörlü gama-spektrometresi ile alınan  $\gamma$ -spektrumu

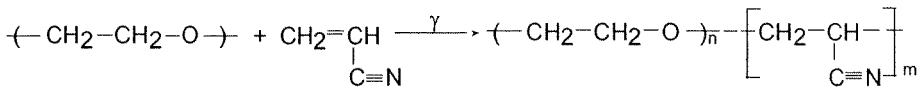
Çizelge 3.2. İncelenen kayaç örneğinin  $\gamma$ -spektrumlarında bulunan izotopların  $\gamma$ -enerjileri ve bağıl  $\gamma$ -yoğunlukları (Ortec Trump-8K/2K çok kanallı analizör prog.; lib.0)

İzotop	E $\gamma$ /keV	f $\gamma$ (%)	İzotop	E $\gamma$ /keV	F $\gamma$ (%)
<sup>228</sup> Ac	99,45	1,36	<sup>212</sup> Pb	74,81	9,60
	129,10	2,93		77,11	17,50
	209,40	4,55		87,20	6,30
	270,30	3,77		89,80	1,75
	328,00	3,36		238,63*	43,10
	338,40*	12,01		300,09	3,27
	409,40	2,23	<sup>212</sup> Bi	39,86	1,10
	463,00	4,64		727,17*	11,80
	755,20	1,10		785,42	2,00
	772,10	1,62		1620,56	2,75
	794,80	4,84	<sup>208</sup> Tl	72,80	2,00
	835,60	1,82		74,97	3,50
	911,07*	29,00		84,80	1,20
	964,60	5,45		277,36	6,50
	968,90	17,46		510,72*	22,50
	1459,20	1,04		583,14*	86,00
	1495,80	1,05		763,30	1,20
	1630,40	1,95		860,47	12,00
				2614,47*	100,0

\* NaI(Tl) dedektörlü  $\gamma$ -spektrumunda gözlenen piklerin enerji değerleri

### 3.2. Adsorbanların Karakterizasyonu ve Amidoksimleşme Kinetiği

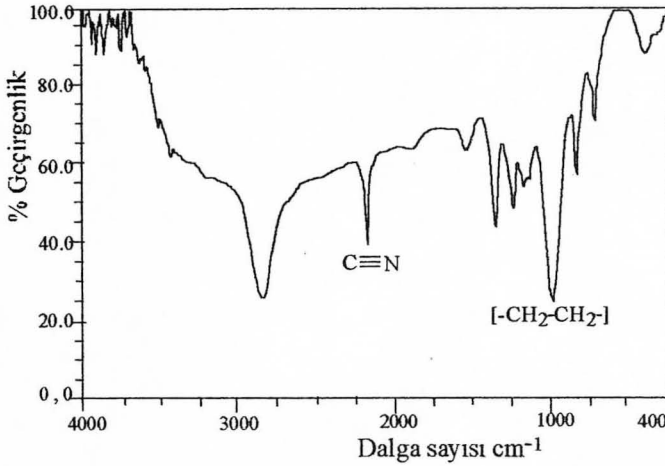
Poli(etilen glikol)'ün akrilonitril içerisindeki çözeltisinin  $\gamma$ -ışını ile ışınlanması sonucu elde edilen IPN'lerin dönüşüm oranı Bölüm 2.2'de verilen bağıntı kullanılarak %58 olarak saptanmıştır.



Şekil 3.3. IPN'lerin oluşum mekanizması

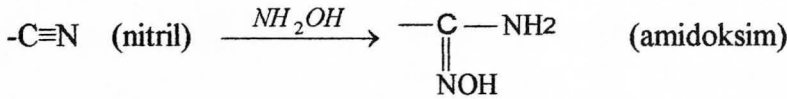
Işınlama sonucu Şekil 3.3'deki mekanizma üzerinden oluştuğu düşünülen IPN'lerin kimyasal yapısının belirlenmesi için alınan FTIR spektrumu Şekil 3.4'de görülmektedir. Örneklerin FTIR spektrumlarında dalga sayısı 2254  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenen pik, nitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) grubunun karakteristik gerilme bandıdır. 1100

$\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ile iki tarafında simetrik bir şekilde yer alan daha küçük pikler ise polimer zincirinin  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$  oluşumunu göstermektedir (Parmak izi bölgesi).



Şekil 3.4. Amidoksitleştirilmemiş granül IPN'nin FTIR spektrumu

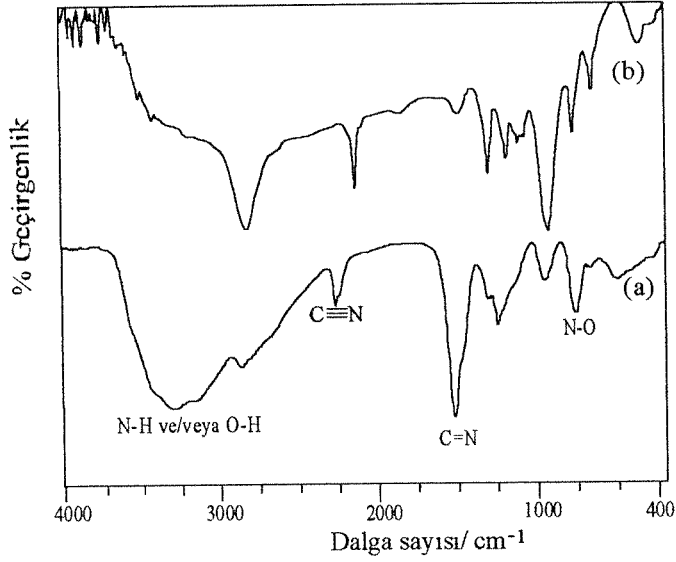
Adsorbanların daha önce belirlenen optimum koşullarda amidoksitleştirilmesi sonucunda adsorbanların (IPN<sub>a</sub>) renklerinde bir değişiklik gözlenmemiştir.



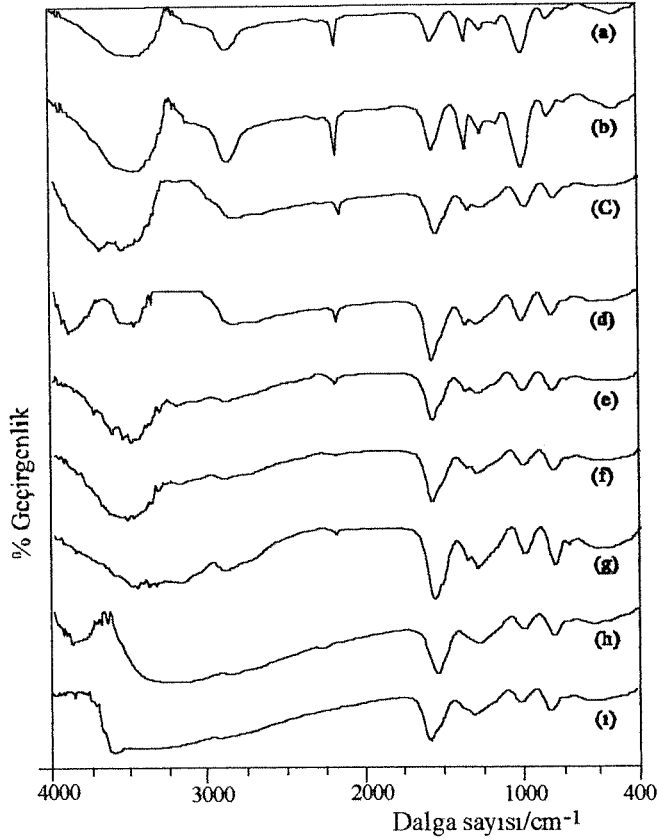
Şekil 3.5. IPN'lerin amidoksitleşmesi sonucu fonksiyonel grupların dönüşümü

70 °C'da 2 saat amidoksitleştirilmiş IPN'lere (IPN<sub>a</sub>) ait spektrumda (Şekil 3.6.b) amidoksitleşmenin kanıtı olan, 1661  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C=N, 940  $\text{cm}^{-1}$  deki N-O gerilme bandı ve 3360-3390  $\text{cm}^{-1}$ 'deki NH<sub>2</sub> grubunun asimetrik ve simetrik gerilme bandının oluştuğu, 2254  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki nitril grubunun (C≡N) gerilme bandının şiddetinin azaldığı ancak bu azalmanın yeterli olmadığı görülmüştür. IPN'lerin diğer koşullar sabit tutularak daha düşük sıcaklıkta (65°C) amidoksitleştirilmesi sonucunda daha yüksek amidoksitleşme verimine ulaşıldığı amidoksitleşme tepkimesinin kinetiğinin izlendiği, Şekil 3.7'de verilen FTIR spektrumlarında görülmektedir.

Şekil 3.7'den de görüleceği gibi 1,5 saatten itibaren dalga sayısı 2254  $\text{cm}^{-1}$  olan C≡N (nitril) piki giderek küçülmüş ve 4 saat sonunda tümüyle kaybolmuştur.



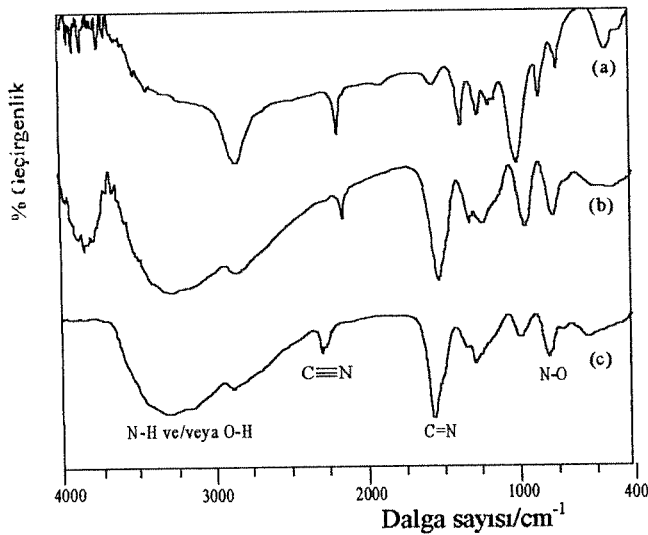
Şekil 3.6. (a) Amidoksimleştirilmemiş, (b) 70 °C'ta 2 saat amidoksimleştirilmiş granül IPN'lerin FTIR spektrumları



Şekil 3.7. Amidoksimleşme kinetiğinin FTIR spektrumu ile incelenmesi: (a)0,5 (b)1,0 (c)1,5 (d)2,0 (e)2,5 (f)3,0 (g)3,5 (h)4,0 (i)4,5 saat 65 °C'ta amidoksimleştirilmiş granül IPN'lerin FTIR spektrumları

1661  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve amidoksimleşmenin varlığını kanıtlayan C=N ile 940  $\text{cm}^{-1}$ 'deki =N-OH piklerinin 3,5 saatte en büyük olduğu saptanmıştır. 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki H-N-H asimetrik ve simetrik gerilme bantlarının değerlendirilmesinden amidoksimleşme zamanının 3,5 saat olduğu anlaşılmış ve adsorpsiyon çalışmalarının tümünde 65<sup>0</sup>C'ta 3,5 saat süreyle optimum koşullarda amidoksimleştirilmiş IPN'ler kullanılmıştır.

Optimum koşullarda amidoksimleştirilmiş granül ve yonga IPN'lerin FTIR spektrumları (Şekil 3.8. b ve c) amidoksimleştirilmemiş granül IPN'nin FTIR spektrumu (Şekil 3.8. a) ile karşılaştırıldığında çok büyük yapısal farklılıkların olmadığı görülmektedir. Ancak yüzey alanları farkından dolayı, adsorpsiyon çalışmalarında yonga adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır.



Şekil 3.8. (a) Amidoksimleştirilmemiş granül ve 65 <sup>0</sup>C'ta 3,5 saat amidoksimleştirilmiş, (b) granül, (c) yonga IPN'lerin FTIR spektrumları

### 3.3. Adsorpsiyon Sonuçları

Çalışmanın temel amacı doğal çözelti ortamından, doğada bulunan U ve Th bozunma ürünlerinin kazanılması ve giderilmesi olduğundan, kullanılan örneklerin çözünmesiyle oluşan sulu ortamdan bunların soğurulmasında, Bölüm 2.3.1'deki gibi hazırlanan yonga adsorbanlar doğrudan kullanılmış, öte yandan nicel değerlendirme yapabilmek için yapay çözeltiler de hazırlanarak bazı

iyonların ( $Pb^{2+}$  ve  $UO_2^{2+}$ ) kullanılan adsorban tarafından soğurulması incelenmiştir. Bunlardan  $^{228}Ac$ ,  $^{212}Pb$ ,  $^{212}Bi$ ,  $^{208}Tl$ , ve  $^{235}U$   $\gamma$ -spektrometresi, sulu çözeltideki  $UO_2^{2+}$  ve inaktif (radyoaktif olmayan)  $Pb^{+2}$  iyonları ise UV-GB spektrometresi ile saptanmıştır. Bahsedilen türlerin aktivite-derişim ve absorbands-derişim ayar eğrileri sırasıyla EK 2-6 da verilmiştir.

Adsorbanların renkleri kayaç çözeltisini ve uranyumu adsorpladıktan sonra koyu kahverengiye, kurşun adsorpladıktan sonra ise açık sarıya dönüşmüştür.

Adsorpsiyon sonuçlarının grafiğe geçirilmesinde *Sigma Plot 4.0* programı kullanılmıştır.

### 3.3.1. Kayaç çözeltisinden U ve Th bozunma ürünlerinin adsorpsiyonu

Kayaç çözeltisinden U ve Th bozunma ürünlerinin adsorpsiyonunun, adsorban kütlesi, adsorban tanecik boyutu, çözelti pH'sı ve çözelti denge derişimi ile değişimi sonuçları aşağıda aynı sıra ile verilmiştir.

Kayaç çözeltilerinden Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonunu (Q) saptamak amacıyla çözeltiler, adsorpsiyon öncesi ve sonrasında belirlenen uygun piklerinden sayılmış, ancak tutarlı sonuçlar alınamadığı için adsorpsiyon sonrasındaki katı  $IPN_a$ 'ların aktiviteleri ölçülerek Q değerleri (fg/g  $IPN_a$ ) saptanmıştır.

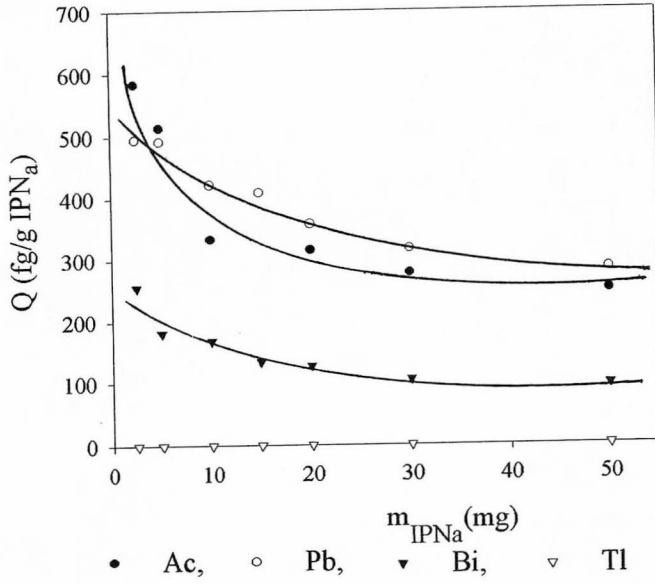
#### *Adsorpsiyona adsorban kütlesi etkisi:*

Adsorpsiyonun adsorban kütlesi ile değişiminin incelenmesi amacıyla granül ve yonga adsorbanlar ile yapılan deneyler sonucunda, granül adsorbanlarda tutarlı sonuçlar elde edilemediğinden adsorpsiyon çalışmalarında büyük oranda 600-1400  $\mu m$  boyutlu yonga adsorbanlar kullanılmıştır.

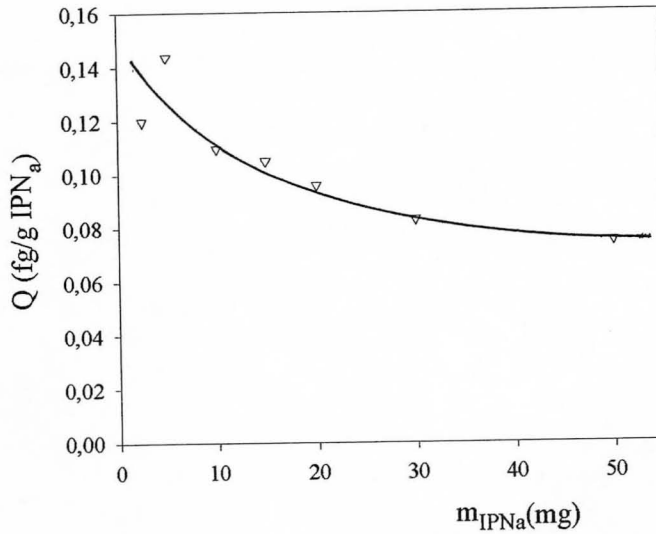
Farklı adsorban kütleleri için,  $^{228}Ac$ ,  $^{212}Pb$ ,  $^{212}Bi$  ve  $^{208}Tl$  izotoplarının adsorplanan miktarlarının (fg), adsorban kütlesi (mg) ile değişimi Şekil 3.9'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tl'un adsorplanan miktarı çok küçük olduğundan Şekil 3.9'da, değişim gözlenememiştir. Şekil 3.10'da eksen büyütülerek Tl adsorpsiyonuna adsorban kütlesinin etkisi daha kolay izlenmektedir.

Çizelge 3.3. Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyona (fg/g IPN<sub>a</sub>) adsorban kütesinin etkisi

$m_{IPNa}(mg)$	$Q_{Ac}$	$Q_{Pb}$	$Q_{Bi}$	$Q_{Tl}$
2,5	584	495	25,6	0,12
5,0	513	492	18,2	0,14
10,0	334	422	16,8	0,11
15,0	236	409	13,4	0,11
20,0	316	358	1,27	0,10
30,0	278	317	1,04	0,08
50,0	250	284	0,96	0,08



Şekil 3.9. Adsorbanın gramı başına adsorplanan tür miktarlarının, adsorbanın kütlesiyle değişimi



Şekil 3.10. Adsorbanın gramı başına adsorplanan Tl miktarının, adsorbanın kütlesiyle değişimi

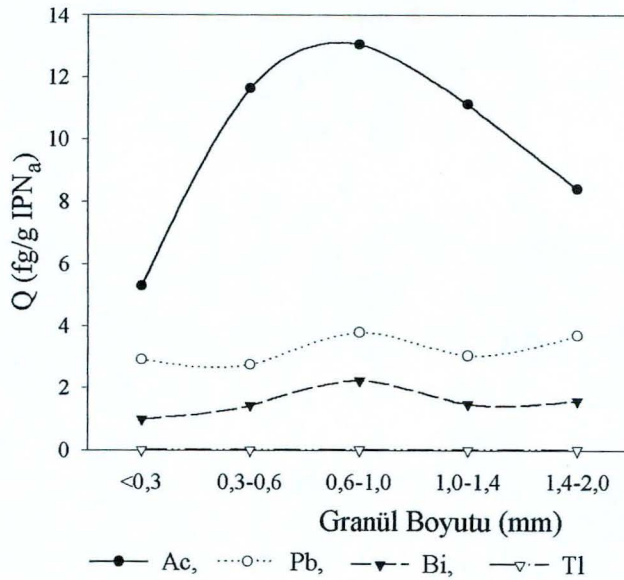
Şekillerden de görülebileceği gibi adsorbanla tutulan türlerin kütleleri, adsorban kütlesi ile artmakta; adsorbanın gramı başına tutulan türlerin kütleleri ise adsorban kütlesi ile azalmaktadır. Bunun nedeni, adsorban kütlesinin artışıyla katıyla dengede olan çözelti derişiminin azalmasıdır.

**Adsorpsiyona adsorban şekli ve boyutunun etkisi:**

Adsorbanın gramı başına adsorplanan türlerin miktarlarının (fg/g IPN<sub>a</sub>) granül adsorbanların tanecik boyutu ile değişimi Çizelge 3.4 ve Şekil 3.11-12’de görölmektedir.

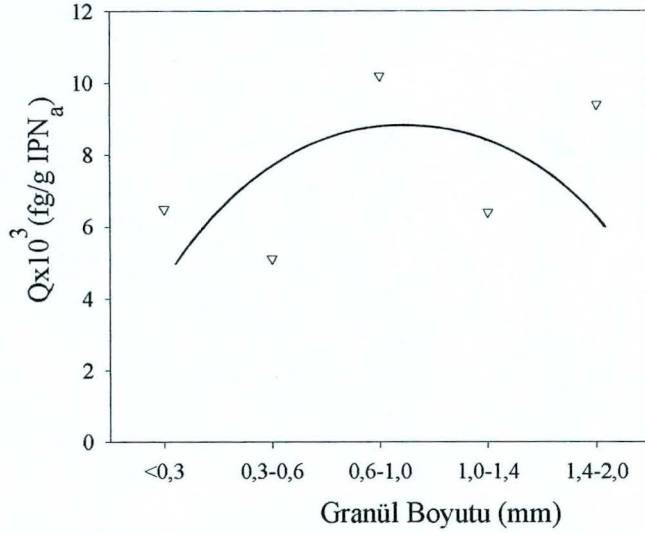
Çizelge 3.4. Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonuna (fg/gIPN<sub>a</sub>) adsorbanın tanecik boyutunun etkisi

Tanecik boyutu(µm)	Q <sub>Ac</sub>	Q <sub>Pb</sub>	Q <sub>Bi</sub>	Q <sub>Tl</sub> × 10 <sup>3</sup>
<300	5,28	2,91	0,99	6,50
300-600	11,62	2,73	1,43	5,12
600-1000	13,04	3,78	2,24	10,20
1000-1400	11,10	3,02	1,48	6,64
1400-2000	8,40	3,68	1,58	9,40



Şekil.3.11. İncelenen elementlerin adsorpsiyonuna adsorbanın tanecik boyutunun etkisi





Şekil.3.12. Tl adsorpsiyonuna adsorbanın tanecik boyutunun etkisi

Grafiklerden de görüldüğü üzere birim kütle başına en yüksek oranda madde adsorplayan tanecik boyutu 300-1400  $\mu\text{m}$  olarak saptanmıştır. Tl adsorpsiyonu, diğer elementlere göre çok düşük olduğu için ayrı bir grafikte gösterilmiştir. Deneylerde çoğunlukla adsorpsiyonun en yüksek olduğu 600-1000  $\mu\text{m}$  boyutundaki adsorbanlar kullanılmıştır.

#### *Adsorpsiyona pH'nın etkisi:*

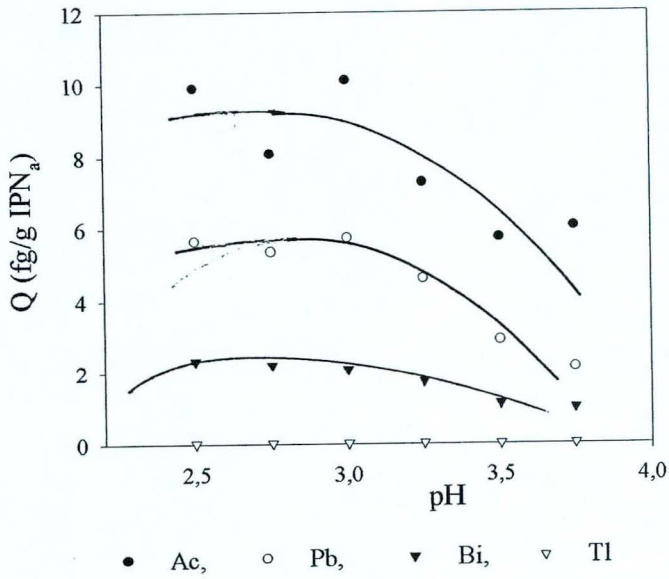
Kayaca asit çözündürmesi uygulandığında doğal olarak başlangıçtaki kayaç çözeltisi asidiktir ve  $\text{pH} < 2,5$ 'da  $\text{IPN}_a$ 'ların fiziksel görünümünde aşırı şişme gözlenmiş ve küçük parçacıklar kopmuştur. "Taş ve topraktan" oluşan cevherin içerisinde neredeyse doğadaki tüm elementler bulunduğundan bu çözeltinin nötrleştirilmesi sırasında saptanabilen ve saptanamayan türlerin çözünmeyen tuzları oluşmaktadır (CRC Handbook; Busev ve diğ., 1981). Bu nedenle deneylerin çoğunluğu 2,5-4,0 pH aralığında yapılmış ve tampon çözelti kullanılamamıştır.

Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonunun pH ile değişimi adsorbandaki  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  ve  $^{208}\text{Tl}$  izotoplarının  $\gamma$ -sayımlarıyla saptanmış ve sonuçlar Çizelge 3.5 ve Şekil 3.13'de verilmiştir. Şekil 3.13'de net olarak görünmeyen Tl adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği ise Şekil 3.14'dedir.

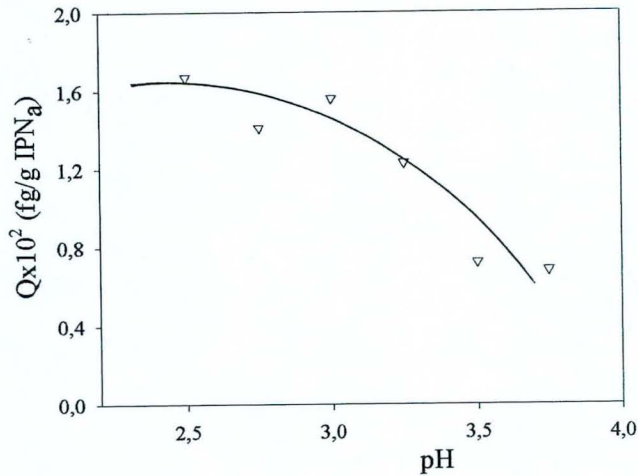
Ac ve Pb'un, en yüksek adsorpsiyon değerlerine pH=2,50-3,00 arasında ulaşılmış, pH>3,00'den sonra adsorpsiyon oranı hızla azalmıştır. Bi ve Tl adsorpsiyonu ise pH=2,50'den başlayarak artan pH'la azalmaktadır.

Çizelge 3.5. Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonuna (fg/g IPN<sub>a</sub>) pH'nın etkisi

pH	Q <sub>Ac</sub>	Q <sub>Pb</sub>	Q <sub>Bi</sub>	Q <sub>Tl</sub> ×10 <sup>2</sup>
2,50	9,90	5,66	2,33	1,67
2,75	8,09	5,36	2,21	1,41
3,00	10,12	5,75	2,08	1,56
3,25	7,28	4,60	1,74	1,23
3,50	5,74	2,90	1,12	0,72
3,75	6,04	2,13	1,00	0,68



Şekil 3.13. (a) <sup>208</sup>Ac, (b) <sup>212</sup>Pb, (c) <sup>212</sup>Bi, (d) <sup>208</sup>Tl adsorpsiyonuna pH'nın etkisi



Şekil 3.14. <sup>208</sup>Tl adsorpsiyonuna pH etkisi

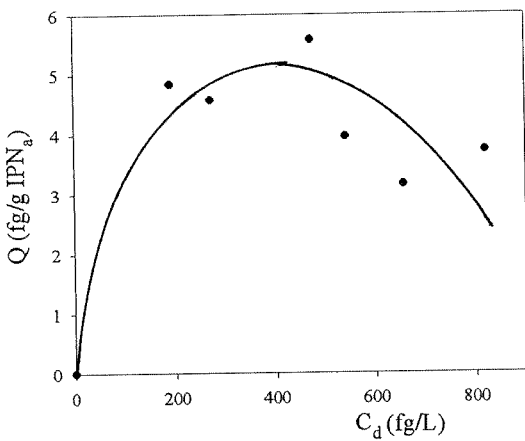
### Adsorpsiyona derişim etkisi:

Adsorpsiyonun derişimle değişimi hem granül hem de yonga adsorban için incelenmiştir.

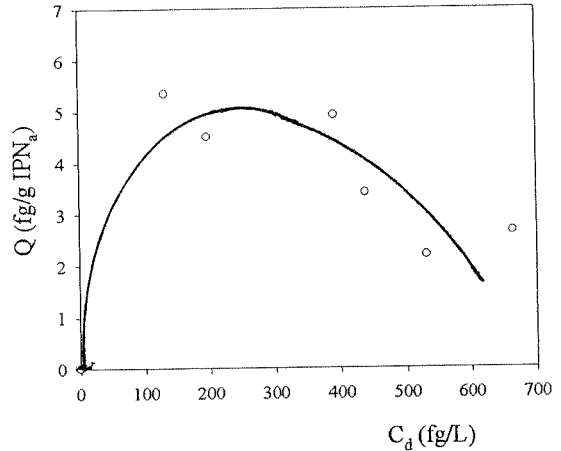
(i) Granül adsorbanın ( $>1000 \mu\text{m}$ ) değişik oranlarda seyreltilmiş kayaç çözeltilerinden Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonu ve adsorpsiyon sonrası çözeltilerin denge derişimleri Çizelge 3.6-7’de ve  $Q$ - $C_d$  grafikleri Şekil 3.15-16’da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Ac ve Pb adsorpsiyonuna derişimin etkisi (granül)

Seyrelme	$C_{dAc}$ (fg/L)	$Q_{Ac}$ (fg/gIPN <sub>a</sub> )	$C_{dPb}$ (fg/L)	$Q_{Pb}$ (fg/gIPN <sub>a</sub> )
1/12	192	4,84	132	5,36
1/10	273	4,58	197	4,51
1/6	474	5,58	391	4,92
1/5	542	3,96	438	3,42
1/4	656	3,16	530	2,20
1/3	821	3,72	663	2,65



(a)



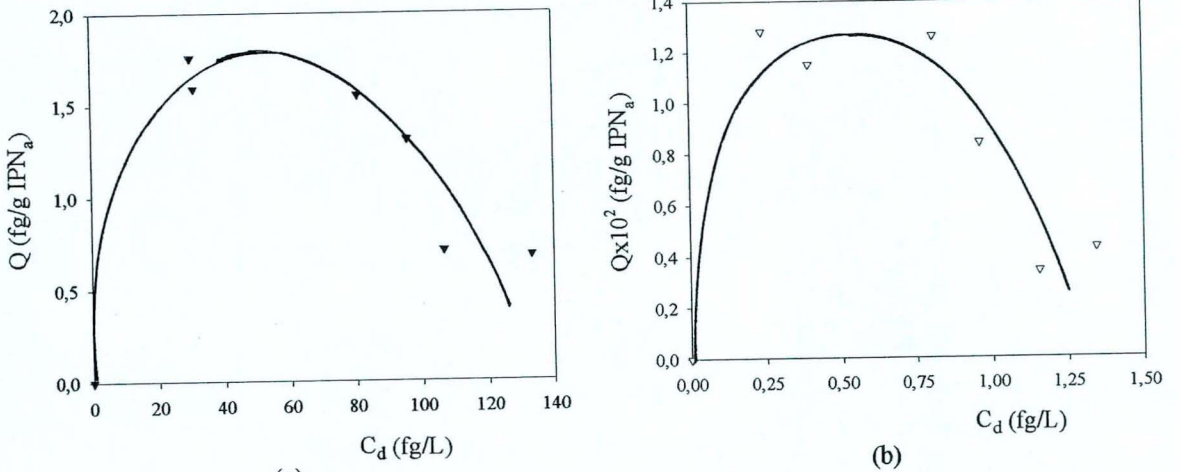
(b)

Şekil 3.15. (a)  $^{228}\text{Ac}$ , (b)  $^{212}\text{Pb}$  adsorpsiyon izotermi (Granül)

Şekil 3.15’den de görüldüğü gibi Ac ve Pb adsorpsiyonu sırasıyla yaklaşık 200-500 fg/L ve 15-25 fg/L denge derişimi aralıklarında en yüksek değerine ulaşmakta ve sonra üstel olarak azalmaktadır.

Çizelge 3.7. Bi ve Tl adsorpsiyonuna derişimin etkisi (granül)

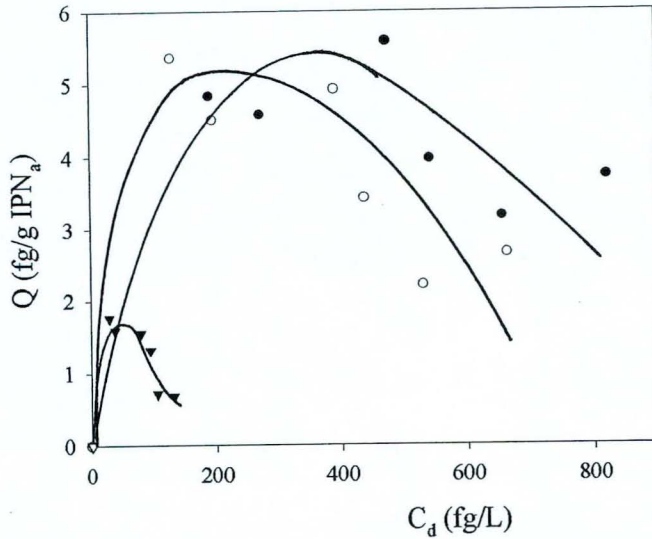
Seyrelme	$C_{dBi}$ (fg/L)	$Q_{Bi}$ (fg/gIPN <sub>a</sub> )	$C_{dTl}$ (fg/L)	$Q_{(Tl)} \times 10^2$ (fg/gIPN <sub>a</sub> )
1/12	30,6	1,76	0,24	1,28
1/10	39,4	1,59	0,40	1,15
1/6	80,8	1,55	0,81	1,26
1/5	95,8	1,31	0,96	0,84
1/4	106,6	0,71	1,15	0,34
1/3	133,1	0,68	1,34	0,43



Şekil 3.16. (a)  $^{212}\text{Bi}$ , (b)  $^{208}\text{Tl}$  adsorpsiyon izotermi (Granül)

Şekil 3.16'dan görüldüğü gibi ve  $^{212}\text{Bi}$  ve  $^{208}\text{Tl}$  adsorpsiyonları sırasıyla yaklaşık 20-60 fg/L ve 0,2-0,6 fg/L denge derişimi aralıklarında en yüksek değerine ulaşmakta ve sonra üstel olarak azalmaktadır.

Şekil 3.17'de granül adsorbana adsorplanan  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  ve  $^{208}\text{Tl}$  izotoplarının adsorpsiyon miktarlarının, denge derişimi ile değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 3.17.  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  ve  $^{208}\text{Tl}$  izotoplarının adsorpsiyon izotermi (granül)

Granül adsorbanlarla Ac, Pb, Bi ve Tl için elde edilen Q-C<sub>d</sub> adsorpsiyon izotermeleri Giles'e göre m<sub>x</sub> tipine benzemektedir. Granül adsorbanla yapılan deneylerde derişik çözeltilerle (1/3-1/12 seyrelme oranı aralığında) çalışıldığından ve ortamda çok fazla iyon bulunduğundan granül adsorbanların çözücü ile yeterince şişme fırsatı bulamadığı ve bu nedenle adsorplanan türlerin aktif sitelere ulaşamadığı düşünülmektedir. Yeterince seyreltik çözeltide çalışılmaması nedeniyle izotermelerin başlangıç karakteri izlenememiştir. Bu da izotermin hangi m<sub>x</sub> (S<sub>m</sub>, L<sub>m</sub> ya da H<sub>m</sub>) tipine uyduğu hakkında yorum yapılamamasına neden olmuştur. 600-1400 µm boyutlu yonga adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin çok daha yüksek olduğu saptandığından granül adsorbanla daha seyreltik çözeltilerde çalışma yapılmamıştır.

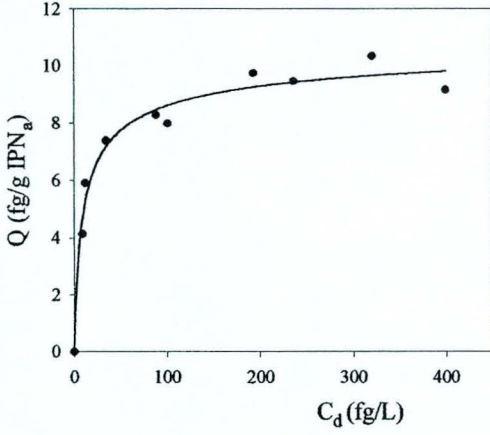
m<sub>x</sub> (maxima) tipi eğrilerde bir ve bazen daha fazla maksimum görülebilir. Bu durum çözünen-çözünen molekülleri arasındaki etkileşimin, adsorban-çözünen arası etkileşimden daha kuvvetli olmasından yani bu etkileşimin desorpsiyona neden olmasından kaynaklanır (Giles ve diğ., 1960;1973).

(ii) Yonga adsorbanın daha büyük oranlarda seyreltilmiş kayaç çözeltilerinden Ac, Pb, Bi ve Tl adsorpsiyonu ve adsorpsiyon sonrası çözeltilerin denge derişimleri Çizelge 3.8-9'da ve Q-C<sub>d</sub> grafikleri Şekil 3.18-20'de verilmiştir.

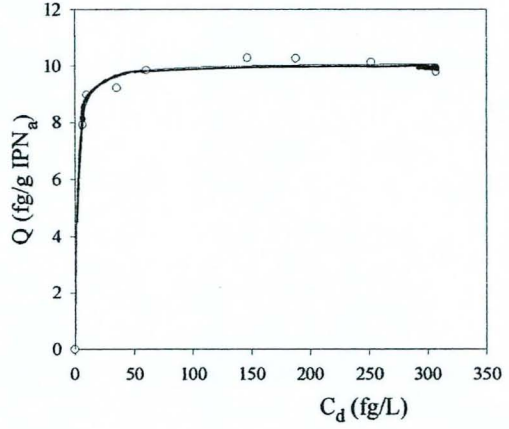
Çizelge 3.8. Ac ve Pb adsorpsiyona derişimin etkisi (yonga)

Seyrelme	C <sub>dAc</sub> (fg/L)	Q <sub>Ac</sub> (fg/ gIPN <sub>a</sub> )	C <sub>dPb</sub> (fg/L)	Q <sub>Pb</sub> (fg/ gIPN <sub>a</sub> )
1/150	-	2,36	-	2,64
1/100	9,2	4,14	-	4,46
1/50	11,7	5,91	6,6	7,91
1/40	34,7	7,38	10,1	8,97
1/30	88,3	8,27	35,8	9,22
1/20	101,0	7,97	60,3	9,84
1/10	192,9	9,75	146,6	10,28
1/9	236,2	9,45	187,8	10,25
1/8	320,4	10,34	251,8	10,12
1/6	399,5	9,16	307,2	9,79





(a)

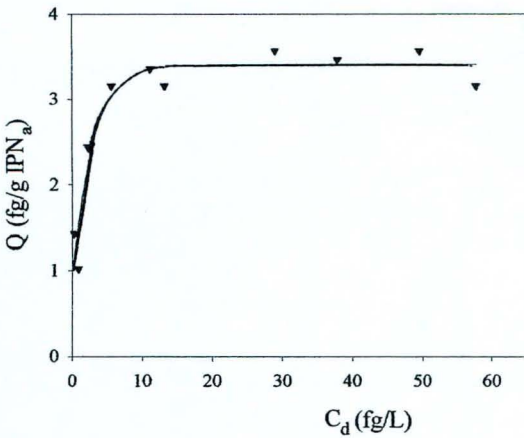


(b)

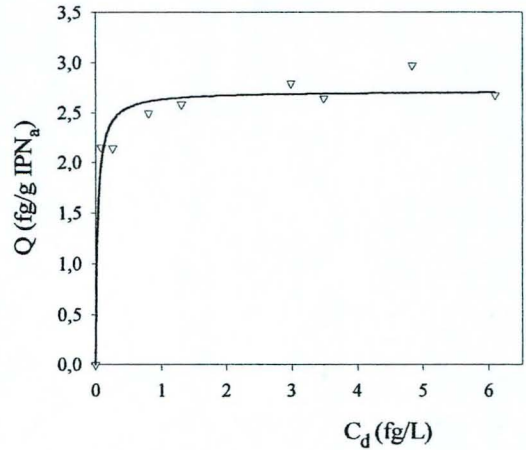
Şekil 3.18. (a)  $^{228}\text{Ac}$ , (b)  $^{212}\text{Pb}$  adsorpsiyon izotermi (yonga)

Çizelge 3.9. Bi ve Tl adsorpsiyonuna derişimin etkisi (yonga)

Seyrelme	$C_{d\text{Bi}}$ (fg/L)	$Q_{\text{Bi}}$ (fg/ gIPN <sub>a</sub> )	$C_{d\text{Tl}}$ (fg/L)	$Q_{\text{Tl}} \times 10^2$ (fg/ gIPN <sub>a</sub> )
1/150	0,89	1,02	-	-
1/100	0,26	1,43	-	-
1/50	2,26	2,44	0,09	2,15
1/40	5,68	3,16	0,26	2,14
1/30	13,22	3,16	0,80	2,49
1/20	11,16	3,36	1,31	2,58
1/10	28,97	3,56	2,99	2,79
1/9	37,88	3,46	3,49	2,64
1/8	49,52	3,56	4,84	2,97
1/6	57,74	3,16	6,10	2,67



(a)

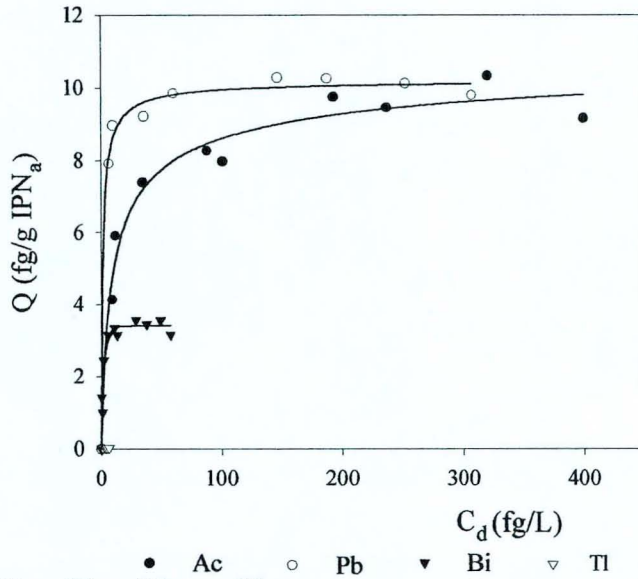


(b)

Şekil 3.19. (a)  $^{212}\text{Bi}$ , (b)  $^{208}\text{Tl}$  adsorpsiyon izotermi (yonga)

Şekil 3.20’de yonga adsorbana adsorplanan  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  ve  $^{208}\text{Tl}$  izotoplarının adsorplanma miktarının denge derişimi ile değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Adsorpsiyon izotermelerinden görüleceği gibi Ac, Pb, Bi ve Tl’un Q değerlerisıraşıyla yaklaşık 9,28; 10,1; 3,41 ve  $2,64 \times 10^{-2}$  fg/g IPN<sub>a</sub> değerine kadar artmış, daha sonra sabit kalmıştır.



Şekil 3.20.  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  ve  $^{208}\text{Tl}$  izotoplarının adsorpsiyon izotermeleri (yonga)

Yonga adsorbanlarla Ac, Pb, Bi ve Tl için elde edilen Q-C<sub>d</sub> adsorpsiyon izotermeleri Giles’e göre L2 (Langmuir) ve H2 (Yüksek ilgi) tiplerine uymaktadır.

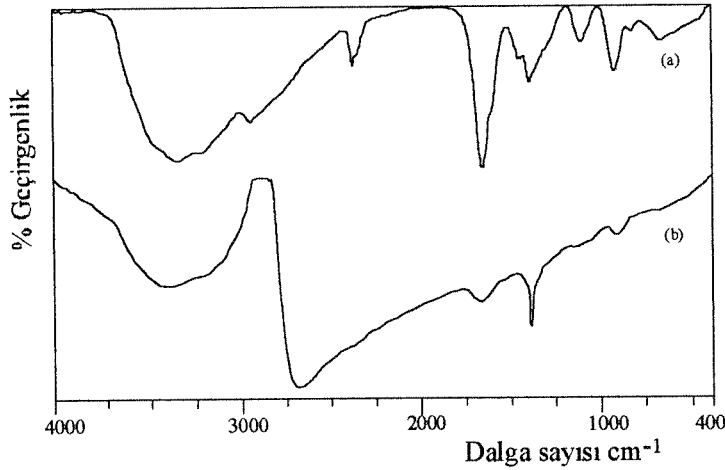
### 3.3.2. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden $\text{UO}_2^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu

Hazırlanan amidoksimleştirilmiş IPN’lerin U adsorpsiyonunu nicel olarak saptayabilmek amacıyla derişimi belirli  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri hazırlanarak ölçümler yapılmış,  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu UV-GB spektrofotometrik ve gama-spektrometrik yöntemlerle karşılaştırmalı olarak ölçülmüştür.

#### **Uranyum adsorpsiyon mekanizması:**

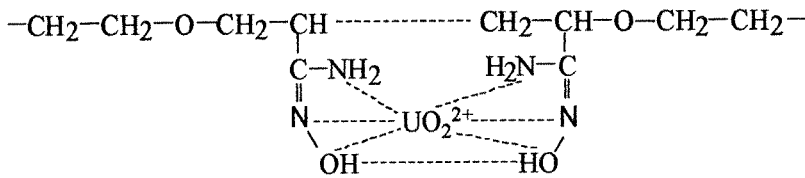
Yonga adsorbanların, adsorpsiyon öncesi ve sonrasında ( $C_1=40000$  ppm) alınan FTIR spektrumları Şekil 3.21’de verilmiştir. Amidoksim grubuna özgü olan  $940 \text{ cm}^{-1}$ ’deki =N-OH ve  $1661 \text{ cm}^{-1}$ ’deki C=N gruplarına ait piklerin  $\text{UO}_2^{2+}$

iyonunun adsorpsiyonu sonrasında küçülmesi, adsorpsiyonun amidoksim grubu üzerinden olduğunu bir kez daha kanıtlamıştır.



Şekil 3.21. Yonga adsorbanların  $UO_2^{2+}$  iyonu ( $C_i=40\ 000$  ppm  $UO_2^{2+}$ ) adsorpsiyonu (a) öncesi ve (b) sonrası alınan FTIR spektrumları.

$UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun mekanizması Şekil 3.22’de görülmektedir.  $UO_2^{2+}$  iyonu, amidoksimleştirilmiş IPN örneklerinin yapılarında bulunan amidoksim grubundaki azot atomlarıyla koordine kovalent bağ ve oksijen atomlarıyla iyonik bağ yaparak şelat oluşturduğu ve bu yolla metal iyonunun IPN tarafından adsorplandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.22. Olası amidoksim-uranil şelat kompleksi oluşum mekanizması

#### **Uranyum adsorpsiyonuna pH etkisi:**

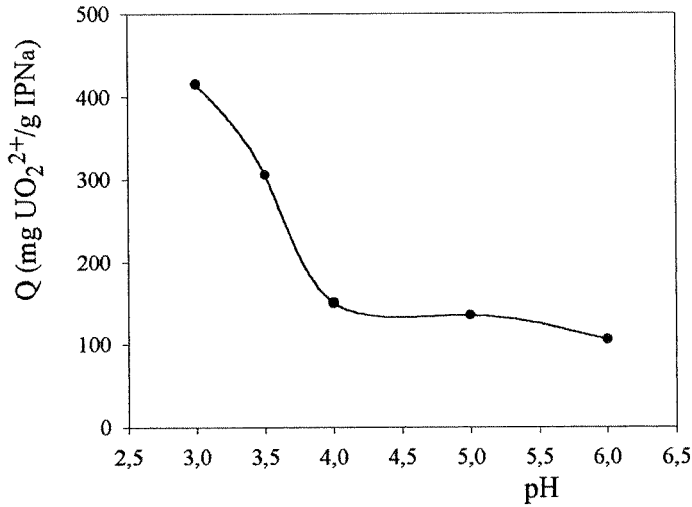
$UO_2^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun (Q), pH ile değişiminin UV-GB spektrofotometrik ölçüm sonuçları Çizelge 3.10 ve Şekil 3.23’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi en yüksek adsorpsiyon değerine pH 3,0’de ulaşılmıştır. Ancak bu pH’da adsorbanın aşırı şişmesi ve geometri değiştirmesi nedeniyle en uygun pH, 3,50 olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon izotermi hem bu pH değeri hem de çözeltinin kendi pH aralığı (1-5) için çizilmiştir. Bu



pH'larda adsorpsiyonun yüksek bulunması çok normaldir. Çünkü Şekil 1.4'ten de görüldüğü gibi pH 4,0'e kadar sulu çözeltide  $UO_2^{2+}$  türü baskındır. 4,5'tan sonra ortamdaki uranil bolluğu azalır,  $(UO_2)_3(OH)_5^+$  ve diğer hidroksitle çevrilmiş iyonların bolluğu artmaktadır.

Çizelge 3.10.  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (UV-GB) ( $C_i=500$  ppm)

pH	$C_d UO_2^{2+}$ (ppm)	$Q(mg UO_2^{2+} /g IPNa)$
3,00	84,6	415,4
3,50	194,8	305,2
4,00	350,2	149,8
5,00	365,1	134,9
6,00	394,9	105,1



Şekil 3.23.  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (UV-GB)

#### ***Uranyum adsorpsiyonuna derişimin etkisi:***

Adsorpsiyonun çözelti derişimi ile değişiminin, çözelti pH aralığı ve pH=3,5 için elde edilen sonuçları Çizelge 3.10 ve Şekil 3.24'de UV-GB spektrofotometrik yöntemle; çözelti pH aralığında UV-GB spektrofotometrik ve gama-spektrometrik yöntemlerle elde edilen sonuçlar ise Çizelge 3.11 ve Şekil 3.25'de görülmektedir.

pH=3.50'de düşük derişimlerde daha yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşılırken, yüksek derişimlerde bu farklılık giderek azalmakta ve 100 g/L gibi denge derişimlerine ulaşıldığında  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu miktarındaki

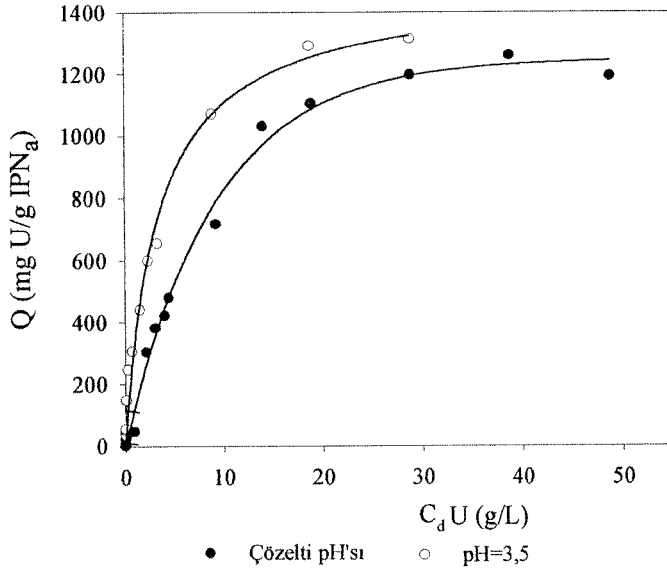
farklılığın tamamen ortadan kalkacağı görülmektedir (Şekil 3.24). Ancak pH=3.50'de  $C_i > 30$  g/L  $UO_2^{2+}$  iyonu derişimlerinde çökme görüldüğünden bu değerin üzerinde, çözelti pH'sında çalışılması daha uygun olacaktır. Ayrıca adsorbanın daha geniş bir pH aralığında yaklaşık aynı verimle kullanılabilirliğinin ve bu verimin düşük derişimlerde daha yüksek olmasının teknolojik açıdan ekonomik yararlar sağlayacağı düşünülmektedir.

Şekil 3.25'den görüleceği üzere ~15 g/L denge derişiminden itibaren gama-spektrofotometrik ve UV-GB spektrometrik olarak saptanan Q değerleri arasındaki fark giderek artmakta, 40 g/L denge derişiminde bu fark yaklaşık %25'e ulaşmaktadır. Yüksek derişimlerde UV-GB yöntemiyle saptanan değerlerin pek güvenilir olmadığı, aynı adsorbanın kullanıldığı başka bir çalışmada da belirlenmiştir (Güler ve diğ., 1997).

Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'den de görülebileceği gibi, adsorpsiyon izotermi kayaç çözeltisindeki radyoaktif türlerinkine benzer şekilde, Giles'e göre L2 (Langmuir) ve H2 (Yüksek ilgi) tiplerine uymaktadır.

Çizelge 3.11. İki farklı pH'da  $UO_2^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu için UV-GB spektrofotometrik yöntemle elde edilen veriler

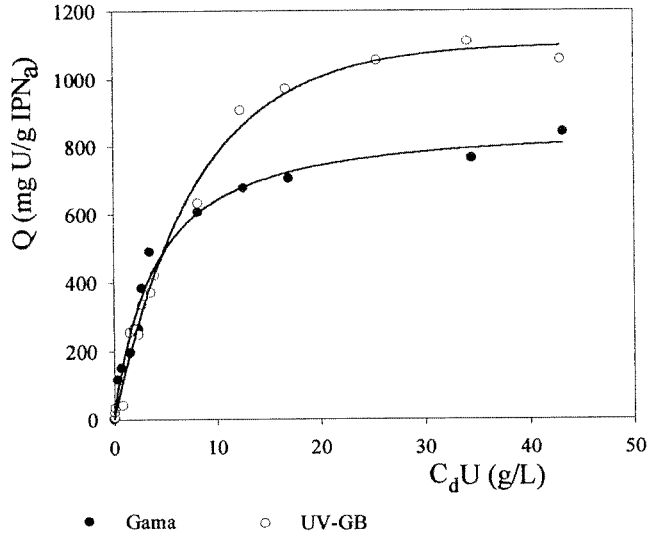
Çözelti pH aralığında (1-5)			pH=3,5		
$C_i UO_2^{2+}$ (g/L)	$C_d UO_2^{2+}$ (g/L)	Q (mg $UO_2^{2+}$ /gIPN <sub>a</sub> )	$C_i UO_2^{2+}$ (g/L)	$C_d UO_2^{2+}$ (g/L)	Q (mg $UO_2^{2+}$ /gIPN <sub>a</sub> )
0,010	0,008	2,2	0,050	0,013	36,8
0,030	0,027	2,6	0,070	0,020	50,2
0,050	0,043	6,5	0,100	0,043	54,1
0,070	0,047	22,8	0,250	0,102	147,8
0,150	0,113	37,0	0,500	0,254	246,0
0,500	0,455	45,0	1,000	0,695	305,2
1,000	0,954	46,3	2,000	1,560	440,0
2,500	2,198	302,4	3,000	2,401	598,9
3,500	3,119	381,4	4,000	3,344	655,7
4,500	4,078	421,5	5,000	-	-
5,000	4,521	479,2	10,000	8,929	1070,6
10,000	9,282	717,6	15,000	-	-
15,000	13,969	1030,8	20,000	18,709	1290,8
20,000	18,897	1102,9	30,000	28,786	1312,7
30,000	28,804	1196,0			
40,000	38,741	1259,2			
50,000	48,802	1192,6			



Şekil 3.24.  $UO_2^{2+}$  iyonunun farklı pH'lardaki adsorpsiyon izotermi (UV-GB)

Çizelge 3.12. Uranyum adsorpsiyonu için UV-GB ve gama-spektrometrik yöntemlerle elde edilen veriler

$C_i UO_2^{2+}$ (g/L)	$\gamma$ -spektrometrik		UV-GB spektrofotometrik	
	$C_d U$ (g/L)	$Q$ (mg U/g IPN <sub>a</sub> )	$C_d U$ (g/L)	$Q$ (mg U/g IPN <sub>a</sub> )
0,010	-	-	0,007	1,9
0,030	-	-	0,024	2,3
0,050	-	-	0,006	5,7
0,070	-	-	0,042	20,1
0,150	-	-	0,100	32,6
0,500	0,324	117,1	0,401	39,7
1,000	0,729	152,2	0,841	40,8
2,000	1,566	197,0	1,508	255,3
2,500	-	-	1,937	266,6
3,000	2,378	266,1	2,396	248,7
3,500	2,701	384,4	2,749	336,2
4,500	3,478	488,7	3,595	371,6
5,000	3,849	557,1	3,985	422,4
10,000	8,209	605,7	8,182	632,6
15,000	12,544	678,0	12,316	908,6
20,000	16,925	704,9	16,658	972,2
30,000	-	-	25,391	1054,3
40,000	34,495	765,0	34,150	1110,0
50,000	43,233	841,8	43,019	1055,7



Şekil 3.25. Uranyumun, iki farklı yöntemle çizilen adsorpsiyon izotermleri

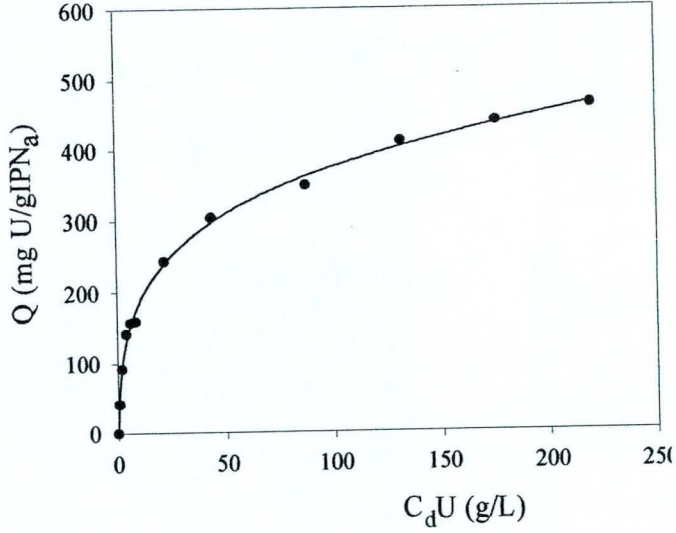
### 3.3.3. Diğer radyoaktif türlerin varlığında uranyum adsorpsiyonu

pH=3,5 olan kayaç çözeltisi içerisindeki uranyum adsorpsiyonunun, uranyum derişimi ile değişiminin gama-spektrometrik sonuçları Çizelge 3.13'de Q- $C_d$  grafikleri ise Şekil 3.26'de görölmektedir.

Şekil 3.26'dan da görüleceği gibi adsorpsiyon izotermleri kayaç çözeltisindeki radyoaktif türlerin adsorpsiyon izotermlerine benzer şekilde Giles'e göre L2 (Langmuir) tipine uymaktadır.

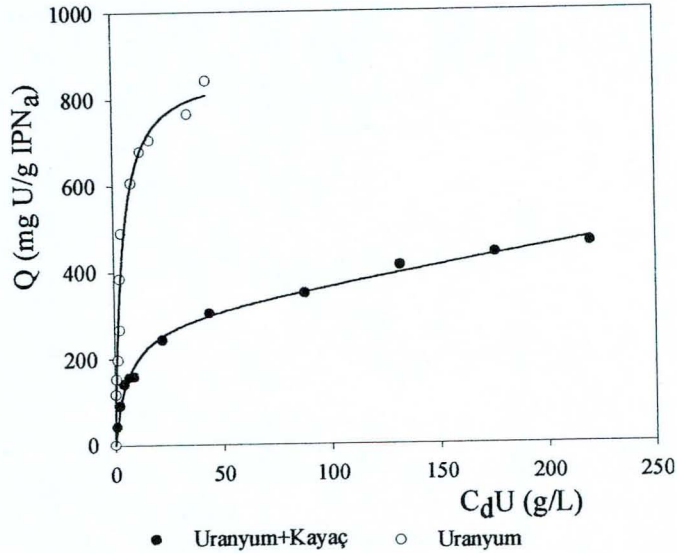
Çizelge 3.13. Kayaç içindeki uranyum adsorpsiyonuna derişimin etkisi

$C_i UO_2^{2+}$ (g/L)	$C_i U$ (g/L)	$C_d U$ (g/L)	QU (mgU/gIPNa)
1,000	0,8831	0,8828	0,3
2,500	2,2077	2,1634	44,3
5,000	4,4155	4,2231	192,4
7,500	6,6232	6,4111	212,1
10,000	8,8309	-	-
40,000	35,3237	35,0383	285,4
50,000	44,1546	43,8401	314,5
70,000	61,7046	-	-
100,000	88,1495	-	-
150,000	132,2242	131,8502	374,0
200,000	176,2989	175,9733	325,6
250,000	220,3737	220,0637	310,0



Şekil 3.26. Kayaç içindeki U adsorpsiyonunun derişimle değişimi

Uranyum adsorpsiyonu sadece uranyumun bulunduğu çözeltilerden, 50 g/L'lik denge derişimi için ~816 mg U/g IPN<sub>a</sub> iken, kayaç çözeltilerinden uranyum adsorpsiyonu aynı denge derişimi için ~ 307 mg U/g IPN<sub>a</sub> olarak bulunmuştur (Şekil 3.27). Ortamın zemin etkisinin uranyum adsorpsiyonunda %62'lik bir azalmaya neden olduğu görölmektedir. Bu da kayaç çözeltilerinden uranil adsorpsiyonunun saptanabilen ve saptanamayan diğer yığınlarla yarışmalı olarak yürüdüğünün bir göstergesidir.



Şekil 3.27. Saf uranyum ve kayaç içindeki uranyum adsorpsiyonuna derişimin etkisi

### 3.3.4. $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinden $Pb^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu

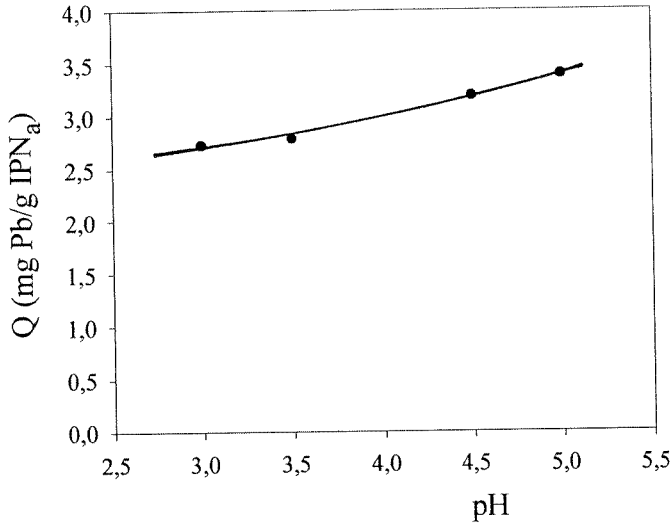
Adsorbana inaktif  $Pb(NO_3)_2$  çözeltisinden  $Pb^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu UV-GB spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

#### *Kurşun adsorpsiyonuna pH etkisi:*

Granül adsorbana (600-1400  $\mu m$ )  $Pb^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun pH ile değişiminin sonuçları Çizelge 3.14 ve Şekil 3.27'de verilmiştir.

Çizelge 3.14. Pb adsorpsiyonunun pH'la değişimi ( $C_i=6,26$  ppm $Pb^{2+}$ )

pH	$C_d$ Pb (ppm)	Q (mg Pb/g IPN <sub>a</sub> )
3,0	3,53	2,73
3,5	3,47	2,79
4,5	3,07	3,19
5,0	2,87	3,39



Şekil 3.28. Pb adsorpsiyonuna pH etkisi

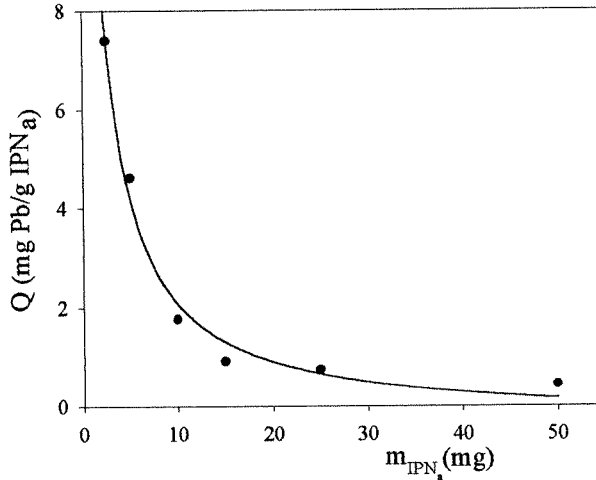
Şekil 1.6'dan da görüldüğü gibi pH=1-5 aralığında  $Pb^{2+}$  iyonu baskındır ve derişimi sabit kalmaktadır (Sun, 2001). Şekil 3.28'den görüldüğü gibi granül adsorbana  $Pb^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu, pH=3-5 aralığında fazla değişmemiştir. Çünkü pH=1-5 aralığında  $Pb^{2+}$  iyonu derişimi yaklaşık sabittir. Bu da çalışılan pH'ta kurşunun IPN'ye  $Pb^{2+}$  formunda tutunduğunu göstermektedir. Ayrıca Şekil-3.30'un incelenmesinden yaklaşık 10 ppm'lik  $Pb^{2+}$  derişiminden sonra ikinci tabaka adsorpsiyonunun olduğu söylenebilir.

**Kurşun adsorpsiyonuna kütle etkisi:**

$Pb^{2+}$  iyonu adsorpsiyonununun kütleyle değişimi verileri Çizelge 3.15 ve Şekil 3.29'da görülmektedir.

Çizelge 3.15. Pb Adsorpsiyonuna adsorban kütlesinin etkisi

$m_{IPNa}$ (mg)	$C_d$ Pb (ppm)	Q (mg Pb/g $IPNa$ )
2,50	2,555	7,40
5,00	1,643	4,62
10,00	2,721	1,77
15,00	3,495	0,92
25,00	2,541	0,74
50,00	1,947	0,43



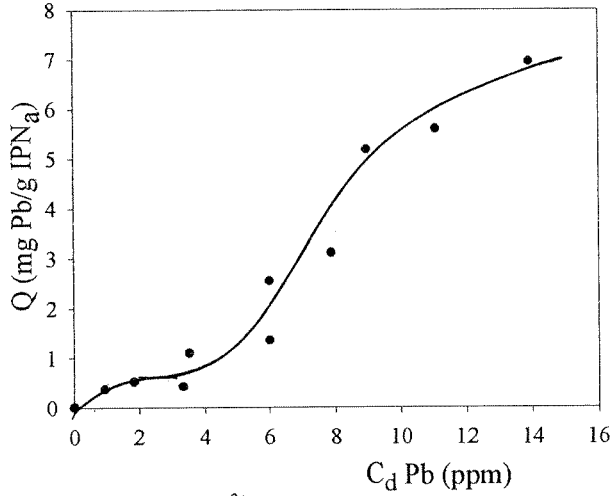
Şekil 3.29. Pb Adsorpsiyonuna adsorban kütlesinin etkisi

**Kurşun adsorpsiyonuna derişim etkisi:**

Kurşun adsorpsiyon eğrisi Şekil 3.30'da görülmektedir. Adsorpsiyon izotermi Giles'e göre L3 tipine uymaktadır. Bu da yüksek derişimlerde adsorpsiyonun çift tabakalı olabildiği anlamına gelir.

Çizelge 3.16. Pb adsorpsiyonuna derişimin etkisi

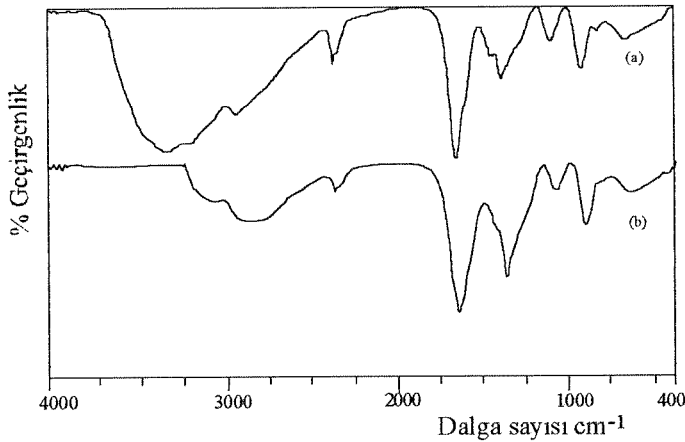
$C_i$ Pb (ppm)	$C_d$ Pb (ppm)	Q (mg Pb/g $IPNa$ )
1,88	0,95	0,37
3,13	1,83	0,52
4,38	3,32	0,42
6,26	3,52	1,10
9,39	6,02	1,35
12,52	6,02	2,55
15,65	7,88	3,11
21,91	8,97	5,18
25,04	11,07	5,59
31,30	13,92	6,95



Şekil 3.30. Pb<sup>2+</sup> için adsorpsiyon izotermi

#### ***Kurşun adsorpsiyon mekanizması:***

Yonga adsorbanların, adsorpsiyon öncesi ve sonrasında ( $C_i=6,26$  ppm Pb<sup>2+</sup>) alınan FTIR spektrumları Şekil 3.31'de verilmiştir.



Şekil 3.31. Yonga adsorbanın Pb<sup>2+</sup> iyonu ( $C_i=6,26$  ppm Pb<sup>2+</sup>) adsorpsiyonu (a) öncesi ve (b) sonrası alınan FTIR spektrumları.

Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki adsorbanların FTIR spektrumlarının karşılaştırılmasından, yapının çok az değiştiği görülmektedir. Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyon mekanizmasının UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonunununkine benzer olduğu düşünülmekle birlikte, adsorplanan miktarının UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>'e göre çok az olması nedeniyle FTIR spektrumunda bir farklılık gözlenememiştir.



#### 4. SONUÇLAR

Bir önceki bölümde ayrı ayrı verilerek tartışılan sonuçların adsorbanın birim kütlesi başına elde edilen en yüksek soğurum değerleri toplu halde Çizelge 4.1-2'de, en yüksek adsorpsiyon yüzdesi değerleri ise Çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu çizelgeden elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

1. Kayaç çözeltisinden adsorplanan Ac, Pb, Bi ve Tl elementlerinin, en büyük Q değerleri  $Ac > Pb > Bi > Tl$  sıralamasına göre azalmaktadır. Kullanılan  $IPN_a$ 'lar; 24 fg/L'lik derişimde Ac'un %43'ünü, 26,50 fg/L'lik derişimde Pb'un %75'ini, 3,77 fg/L'lik derişimde Bi'un %95'ini ve 0,14 fg/L'lik derişimde Tl'un %38'ini adsorplamıştır ve adsorplama oranları  $Bi > Pb > Ac > Tl$  sıralamasına göre azalmaktadır. IPN miktarının artırılmasıyla bu oranlar da çok daha artacak ve basamaklı adsorpsiyonla nicel oranda sulu çözeltiden kazanılma ve giderilmeleri mümkün olacaktır.
2. Doğrudan  $Pb(NO_3)_2$  ve  $UO_2(NO_3)_2$  çözeltisiyle optimum koşullarda yapılan deneylerde, aynı boyuttaki yonga  $IPN_a$ 'ların 40 g/L U denge derişimi için gramı başına ~804 mg U ve 14 ppm Pb denge derişimi için ~7 mg Pb adsorpladığı saptanmıştır.
3. Kayaç çözeltisi içine eklenen uranyum adsorpsiyonu 40 g/L U denge derişimi için gram  $IPN_a$  başına ~291 mg olarak bulunmuştur. Ortamın zemin etkisinin U adsorpsiyonunda %64'lük bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bu da kayaç çözeltisinden uranyum adsorpsiyonunun saptanabilen ve saptanamayan diğer yığınlarla yarışmalı olarak yürüdüğünün bir göstergesidir.
4. Tüm bu sonuçlardan, kullanılan IPN'lerin; gerek doğal kayalardan U ve diğer radyoaktif elementlerin kazanılması, gerekse özellikle radyoaktif prosesler sonucunda açığa çıkan atık suların arıtımında oldukça verimli bir şekilde kullanılabilceği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.1. Kayaç çözeltisi içindeki elementlerin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri

Adsorplanan Türler	Adsorban Kütleli		Adsorban Boyutu		pH		Çözelti Derişimleri			
	m <sub>IPNa</sub> (mg)	Q (fg/g IPNa)	IPNa(mm)	Q (fg/g IPNa)	pH	Q (fg/g IPNa)	Yonga		C <sub>d</sub> (fg/L)	Q (fg/g IPNa)
							C <sub>d</sub> (fg/L)	Q (mg/g IPNa)		
c (Gama)	3,3	530	0,6-1,0	13,04	3,00	10,12	200	9,28	474	5,58
b (Gama)	3,5	487	0,6-1,0	3,78	3,00	5,75	200	10,06	391	4,92
i (Gama)	3,3	125	0,6-1,0	2,24	2,50	2,33	20	3,41	31	1,76
l (Gama)	3,7	0,013	0,6-1,0	0,010	2,75	0,017	2	0,026	0,24	0,013
J (Gama)	-	-	-	-	-	-	200 <sup>(1)</sup>	456,5 <sup>(2)</sup>	-	-

(1) C<sub>d</sub> denge derişimi birimi: g/L,

(2) Q adsorplanan miktarın birimi: mg/g IPNa'dır.

Çizelge 4.2. Uranil nitrat çözeltisindeki uranyumun ve kurşun nitrat çözeltisindeki kurşunun en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri

Adsorplanan Türler			Adsorban Kütleli		pH		Çözelti Derişimleri	
			m <sub>IPNa</sub> (mg)	Q (mg/g IPNa)	pH	Q (mg/g IPNa)	Yonga	
			C <sub>d</sub> (g/L)	Q (mg/g IPNa)				
pH=3,5 (UV-GB)			-	-	3,00	339,4	25	1315,2
Çözelti pH'sı	(UV-GB)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-	-	-	-	25	1163,8
		U	-	-	-	-	40	1093,3
	Gama	186 keV	-	-	-	-	40	803,9
Pb <sup>2+</sup> (UV-GB)			2,5	7,40	5,00	3,39	13,92 <sup>(3)</sup>	6,90

(3) C<sub>d</sub> denge derişimi birimi: ppm,

Çizelge 4.3. Tüm çalışmaların en yüksek adsorpsiyon yüzdesi değerleri

Adsorpsiyon Ortamı	Adsorplanan Türler		Adsorban Kütleli		Adsorban Boyutu		pH		Çözelti Derişimleri				
			m <sub>IPNa</sub> (mg)	%A	IPN <sub>a</sub> (mm)	%A	pH	%A	Yonga		Granül		
									C <sub>d</sub> (ppm)	%A	C <sub>d</sub> x10 <sup>10</sup> (ppm)	%A	
Yayaç çözeltisi	<sup>228</sup> Ac (Gama)		2,5	7	0,6-1,0	13	3,0	3	2,40x10 <sup>-11</sup>	43	2,04x10 <sup>-10</sup>	6	
	<sup>212</sup> Pb (Gama)		5	7	0,6-1,0	4	3,0	2	2,65x10 <sup>-11</sup>	75	1,45x10 <sup>-10</sup>	9	
	<sup>212</sup> Bi (Gama)		2,5	18	0,6-1,0	13	2,5	4	3,77x10 <sup>-12</sup>	95	3,50x10 <sup>-11</sup>	13	
	<sup>208</sup> Tl (Gama)		5	10	0,6-1,0	6	2,5	3	1,42x10 <sup>-13</sup>	38	2,73x10 <sup>-13</sup>	12	
	<sup>235</sup> U (Gama)		-	-	-	-	-	-	839,9	5	-	-	
Sulu çözelti	pH=3,5 (UV-GB)		-	-	-	-	-	-	13,2	74	-	-	
	Çözelti pH'sı	(UV-GB)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-	-	-	-	84,6	83	7,8	33	-	-
			U	-	-	-	-	74,6	83	6,9	27	-	-
		Gama	186 keV	-	-	-	-	-	-	323,75	27	-	-
	Pb <sup>2+</sup> (UV-GB)		5	74	-	-	3,47	45	0,95	50	-	-	

## KAYNAKLAR

1. Akyil, S., Aslani, M.A.A., Ölmez, Ş., Eral, M., 1996. Kinetic Studies of U(VI) Adsorption on A Composite Ion Exchanger: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **213(5)**, 441-456
2. Akyil, S., Aslani, M.A.A., Aytas, Ş., 1998. Distribution of Uranium on Zeolite X and Investigation of Thermodynamic Parameters for This System: *Journal of Alloys and Compounds*, **271/273**, 769-773
3. Alhassanieh, O., Abdul-Hadi, A., Ghafar, M., Aba, A., 1999. Separation of Th, U, Pa, Ra and from Natural Uranium and Thorium Series: *Applied Radioation and Isotopes*, **51**, 493-498
4. Aslani, M.A.A., Eral, M., 1994. Investigation of Uranium Recovery from Dilute Aqueous Solutions Using Silk Fibroin: *Biological Trace Elements Research Editor: G.N. Scrauzer © by Humana Press Inc.*, 737-743.
5. Aslani, M.A.A., Eral, M., Akyil, S., 1998. Separation of Thorium from Aqueous Solution Using Silk Fibroin: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **238**, 123-127
6. Astheimer, L., Schenk, H.J., 1983. Development of Sorbers for The Recovery of u from Seawater 2. The Accumulation of Uranium from Seawater by Resins Containing Amidoxime and Imidoxime Functional Groups: *Separation and Tecnology*, **17(11)**, 1293-1308
7. Aytas, Ş., Akyil, S., Aslani, M.A.A., Aytakin, U., 1998. Removal of Uranium from Aqueous Solutions by Diatomite (Kieselguhr): *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **240(3)**, 973-976.
8. Badawy, S.M., 2003, Uranium İsope Enrichment by Complexation with Chelating Polymer Adsorbent: *Radiation Physics and Chemistry*, **66**, 67-71.
9. Benedict, M., Pigford, T.H., Levi, H.W., 1981. Nuclear Chemical Engineering, Mcgraw-Hill Book Company .
10. Birsen, N., 1987. Dünya Uranyum Kaynakları, Yeterliliği ve Türkiye'nin Uranyum Potansiyeli: Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Başkanlığı, Teknik Rapor 10.
11. Borovinskii, V.A., Lyzlova, E.V., Ramazanov, L.M., 2001. Sorption of Uranium on Zirconium Phosphate Inorganic Cation Exchanger: *Radiochemistry*, **43**, 84-86.
12. Busev, A.I., Tiptsova, V.G., Ivanov, V.M., 1981, Analytical Chemistry of Rare Elements, Moskova, 113-133.
13. Choi, S.H., Nho, Y.C., 2000, Adsorption of  $UO_2^{2+}$  by Polyethylene Adsorbent with Amidoksime, Carboxyl and Amidoksime/Carboxyl Group, *Radiation Physics and Chemistry*: **57**, 187-193.
14. Choi, S.H., Choi, M.S., Park, Y.T., Lee, K.P., Kang, H.D., 2003, Adsorption of Uranium İons by Resins with Amidoxime and Amidoxime/Carboxyl Group Prepared by Radiation-Included Polymerization: *Radiation Physics and Chemistry*, **67**, 387-390.

15. Copenhaver, S.A., Krishnaswami, S., Turekian, K.K., 1993. Retardation of  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  Decay Chain Radionuclides in Long Island and Connecticut Aquifers: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 597-603.
16. Crisholm-Brause, C.J., Berg, J.M., Matzner, R.A., Morris, D.E., 2001. Uranium(VI) Sorption Complexes on Montmorillonite as a Function of Solution Chemistry: *Journal of Colloidal and Interface Science*, **233**, 38-49.
17. Çağlayan, B., 2002. Yeni Bir Polimerik Adsorban Kullanılarak Sulu Ortamdan Nikel İyonu Adsorpsiyonunun İncelenmesi, M.Sc.Thesis.
18. Egawa, H., Kabay, N., Shuto, T., Nonaka, T., 1988. Influence of Crosslinking and Porosity on the Uranium Adsorption of Macroreticular Chelating Resins Containing Amidoxime Groups: *J. Macromol. Sci. Chem.* **A25(10&11)**, 1407-1425.
19. Egawa, H., Kabay, N., Nakayama, M., Shuto, T., 1991. Preparation of Hollow-Fiber Adsorbents Amidoxime Groups and Their Adsorption Ability for Uranium: *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **45(2)**, 87-94.
20. Egawa, H., Nonaka, T., Nakayama, M., 1991. Low-Crosslinked Porous Chelating Resins Containing Amidoxime Groups: *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **45(6)**, 324-332.
21. El-Sweify, F.H., Tadros, N.A., 1996. Ion Exchange Studies of U(VI) from Aqueous Arsenazo-III Solutions Using AG-2X8, DOWEX-50WX8 ve CHELEX-100 Resins: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **209(1)**, 157-169.
22. Faure, G., 1986, Principles of Isotope Geology, John Wiley&Sons, New York, 283-284.
23. Friedlander, G., Kennedy, J.W., Macias, E.S., Miller, J.M., 1981. Nuclear and Radiochemistry: John Wiley&Sons, New York.
24. Ganzerli, M.T.V., Maggi, L., Caramella, V.C., 1999. Thorium Adsorption Behaviour on Mixed Ammonium Lanthanum Oxalate, LAOX: *Applied Radiation and Isotopes*, **51**, 21-26.
25. Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. Studies in Adsorption. Part XI; A System of Classification of Solution Adsorption Isotherm and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids: *J. Chem. Soc.*, **74**, 3973-3993.
26. Giles, C.H., D'Silva, A.P., Easton, I.A., 1973 A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: *Journal of Colloid and Interface Science*, **47(3)**, 766-778.
27. Godelitsas, A., Misaelides, P., Flippidis, A., Charistos, D., Anousis, I., 1996. Uranium Sorption from Aqueous Solutions Sodium-Form of Heu-Type Zeolite Crystals: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **208**, 393-402.
28. Gohlke, U., Otto, A., Kießig, G., 1995. Treatment of Mining-Wastewaters of The Erzgebirge Through Precipitation and Flocculation: Manuscript zur publikation in "Vom Wasser".

29. Güler, H., Şahiner, N., Ayçık, G.A., Güven, O., 1997. Development of Novel Adsorbent Materials for Recovery and Enrichment of Uranium from Aqueous Media: *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 2475-2480.
30. Hafez, N., Abdel-Razek, A.S., Hafez, M.B., 1997. Accumulation of Some Heavy Metals on *Aspergillus Flavus*: *J. Chem. Biotechnol.*, **68**, 19-22
31. Hirose, K., Tanove, E., 2001. Strong Ligands for Thorium Complexation in Marine Bacteria: *Marine Environmental Research*, **51**, 95-112
32. Horwitz, E.P., Chiarizia, R., 1993. Uptake of metals by A New Chelating Ion-Exchange Resin. Part 1. Acid Dependencies of Actinide Ions: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **11(5)**, 943-966.
33. Kabay, N., 1994. Modifiye Edilmiş Polimerik Amidoksim Reçinelerin Deniz Suyundan Uranyum Kazanımına Uygulanabilirliğinin İncelenmesi: *Ege Üniversitesi Rektörlüğü Araştırma Fomu Projesi*, Proje No.93 NBE 003.
34. Kabay, N., Demircioğlu, M., Yaylı, S., Günay, E., Yüksel, M., Sağlam, M., Streat, M., 1998. Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1983-1990.
35. Kabayalı, İ., 1998, Kızılcaören Köyü (Sivrihisar-Eskişehir) Civarındaki Kompleks Cevher (Florit, Barit, Bastnazit) Yatağına Ait Ön Değerlendirme Rapor Özeti.
36. Kawai, T., Saito, K., Sugita, K., Kawakami, T., Kanno, J., Seko, N., Sugo, T., 2000, Preparation of Hydrophilic Amidoxime Fibers by Cograftering Acrylonitrile and Methacrylic Acid from an Optimized Monomer composition: *Radiation Physics and Chemistry*, **59**, 405-411.
37. Kise, H., Sato, H., 1985. Synthesis of a New Chelate Resin for Uranium Adsorption from Seawater. Polystyrene Resin Containing Two Amide Oxime Functions in the Repeating Unit: *Macromol. Chem.*, **186**, 2449-2454.
38. Kostov, I., 1977. Crystallochemical Differentiation and Localization of Uranium Ore Deposits in the Earths Crust: *IAEA-TC-25/2*, 15-33.
39. Koulouris, G., Slowikowski, B., Pilvio, R., Bostrom, T., Bickel, M., 2000. Pre-concentration of Actinoids from Waters: A Comparison of Various Sorbents: *Applied Radiation and Isotopes*, **53**, 279-287.
40. Kütahyalı, C., Eral, M., Altaş, Y., 1996. Toryum Ekstraksiyonunda Mn-Fiber Yönteminin Kullanılması: TAEK VII. Ulusal Nükleer Bilimler Kongresi (Bildiri Özetleri), İstanbul.
41. Lack, S.G., Chaudhuri, S.K., Kelly, S.D., Kemmer, K.M., Connor, S.M., Coates, J.D., 2002. Immobilization of Radionuclides and Heavy Metals Through Anaerobic Bio-oxidation of Fe(II): *Radiochimica Acta*, **90**, 155-160.
42. Langmuir, D., 1980. The Mobility of Thorium in Natural Waters at Low Temperatures: *Geochim. At Cosm.Chim. Acta*, **44**, 1753-1766.
43. Lee, J.S., Hong, S.I., 1995. Synthesis and Metal Binding Properties of Poly(hydroxamic acid) Resins from Poly(ethyl acrylate-co-divinylbenzen) beads: *J. of Applied Polymer Science*, **57**, 311-317.

44. Lide, D.R. (edit.), 1991, CRC Handbook of Chemistry and Physics, *Press. Inc.*, Boca Raton.
45. Lurie, J., 1955, Handbook of Analytical Chemistry, Mir Publishers, Moscow, 361-397.
46. Misaelides, P., Godelitsas, A., Filippidis, A., Charistos, D., Anousis, I., 1995. Thorium and Uranium Uptake by Zeolitic Materials: *The Science of The Total Environment*, **173/174**, 237-246.
47. Misaelides, P., Godelitsas, A., Anousis, I., 2001. Interaction of Granitic Biotite with Selected Lanthanides and Actinides: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **247(2)**, 325-328.
48. Morton, L.S., Evans, C.V., Estes, G.O., 2002. Natural Uranium and Thorium Distribution in Podzolized Soils and Native Blueberry: *Journal of Enviromental Quality*, **31(1)**, 155-162.
49. Munoz, S.A., Blazquez, M.L., Ballester, A., Gonzalez, F., 1996. A Study of The Bioleaching of A Spanish Uranium Ore. Part III: Column Experiments: *Hydrometallurgy*, **38**, 79-97.
50. Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T., Okamoto, J., 1985. A new Type of Amidoxime-Group-Containing Adsorbent for the Recovery of Uranium from Seawater: *Separation Science and Technology*, **20(2&3)**, 163-178.
51. Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T., Okamoto, J., 1985. A new Type of Amidoxime-Group-Containing Adsorbent for the Recovery of Uranium from Seawater. II. Effect of Grafting of Hydrophilic Monomers: *Separation Science and Technology*, **21(3)**, 299-313.
52. Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T., Okamoto, J., 1985. A new Type of Amidoxime-Group-Containing Adsorbent for the Recovery of Uranium from Seawater. III. Recycle Use of Adsorbent: *Separation Science and Technology*, **20(6&7)**, 563-574.
53. Park, I.H., Rhee, M.J., Junk, Y.S., 1999. Synthesis and Heavy Metal Ion Adsorptivity of Macroreticular Chelating Resins Containing Phosphono and Carboxylic Acid Groups: *Die Angewandte Macroreticulare Chemie*, **267**, 27-34.
54. Pierini, C., Mizusaki, A.M.P., Scherer, C.M.S., Alves, D.B., 2002. Integrated Stratigraphic and Geochemical Study of the Santa Marina and Caturrita Formations (Triassic of the Parana Basin), Southern Brazil: *Journal of South American Earth Sciences*, **15**, 669-681.
55. Radenkovic, M., Vukovic, D., Sipka, V., Todorovic, D., 1996. Ion-Exchange Separation of Uranium, Thorium and Plutonium Isotopes from Enviromental Samples: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **208(2)**, 467-475.
56. Riberio, F.B., Raque, A., Boggiani, P.C., Flexor, J., 2001. Uranium and Thorium Series Disequilibrium in Quaternary Carbonate Deposits from the Serra da Bodoquena and Pantanal do Miranda, Mato Grosso do Sul State, Central Brazil: *Applied Radiation and Isotopes*, **54**, 153-173.

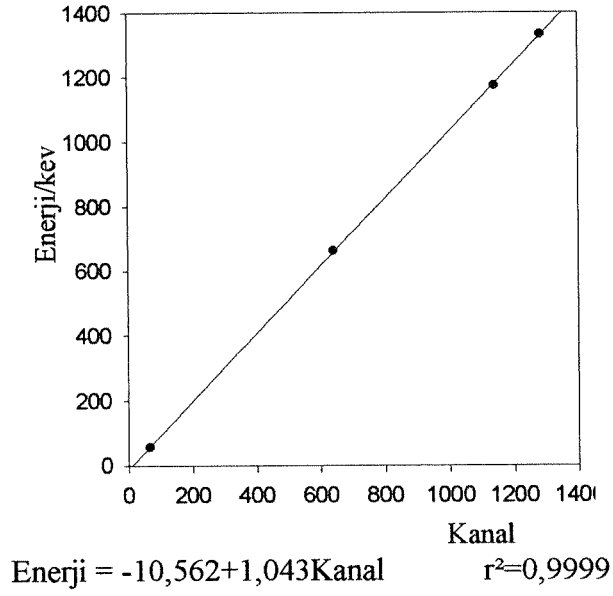
57. Richard, J.M., Lenhart, J.J., Honeyman, B.D., 1999. The Sorption of Thorium(IV) and Uranium(VI) to Hematite in Presence of Natural Organic Matter: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **157**, 47-62.
58. Rivas, B.L., Maturana, H.A., Ocampo, X., Peric, I.M., 1995. Adsorption Behavior of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  Ions on Crosslinked Poly [2.2-bis(acrylamido)acetic acid]: *Journal of Applied Polymer Science*, **58**, 2201-2205.
59. Saraydın, D., Karadağ, E., Güven, O., 1995. Adsorption of Some Heavy Metal Ions in Aqueous Solutions by Acrylamide/maleic Acid Hydrogels: *Separation Science and Technology*, **30(17)**, 3219-3302.
60. Schumann, D., Andrassy, M., Novgorodov, A.F., 1998. Sorption Behavior of W, Hf, Lu, U and Th on Ion Exchangers from HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Solutions Model Experiments for Chemical Studies of Seaborgium (Sg): *Radiochimica Acta*, **80**, 1-5.
61. Sugasaka, K., Katoh, S., Takai, N., Takahashi, H., Umezawa, Y., 1981. Recovery of Uranium from Seawater: *Separation Science and Technology*, **16(9)**, 971-985.
62. Sun, Z.X., Sköld, R.O., 2001. A Multi-Parameter Titration Method for the Determination of Formation pH for Metal Hydroxides: *Minerals Engineering*, **14(11)** 1429-1443.
63. Sutton, R.M.C., Hill, S.J., Jones, P., Sanz-medel, A., 1998. Comparison of the Retention Behaviour of Uranium and Thorium on High-Efficiency Resin Substrates Impregnated or Dynamically Coated with Metal Chelating Compounds: *Journal of Chromatography A*, **816**, 286-291.
64. Şahiner, N., Pekel, N., Güven, O., 1998. Radiation Synthesis of N-Vinyl-2-Pyrrolidone/Acrylonitrile Interpenetrating Polymer Networks and Their Use in Uranium Recovery from Aqueous Systems: *Radiat. Phys. Chem.*, **52(1-6)**, 271-276.
65. Şimşek, S., 2002. Bentonit, Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit Yapılarına Bazı Radyoaktif Metaller ile Demir ve Çinko Adsorpsiyonu, M.Sc.Thesis.
66. Tsurutu, T., 2002. Removal and Recovery of Uranyl Ion Using Various Microorganisms: *Journal Bioscience and Bioengineering*, **94**, 23-28.
67. Tümer, A., Zararsız, S., Tanrikut, A., 2000, Türkiye'nin Nadir Toprak Elementleri-Toryum Kompleks Cevheri İle İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar ve İleriye Yönelik Öneriler, Türkiye Atom Enerji Kurumu. [www.taek.gov.tr](http://www.taek.gov.tr).
68. US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 1999. International Atomic Energy Agency. İnternet adresinden.
69. Ünak, P., Özkayalar, T., 1995. Determination of Uranium(VI) and Thorium(IV) Complexes of 5-chloro-7-amino-8-hydroxyquinoline: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **196(2)**, 323-330.



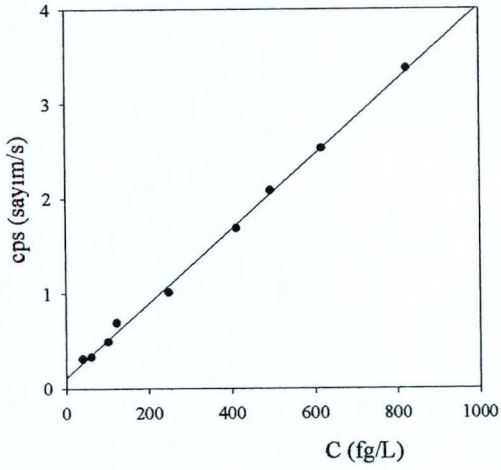
70. Villar, L.P., Reyes, E., Delgado, A., Nunez, R., Pelayo, M., Cozar, J.S., 2003. Argillization Processes at the El Berrocal Analogue Granitic System (Spain): Mineorology, İsotopic Study and Implications for the Performance Assessment of Radwaste Geological Disposal: *Chemical Geology*, **193**, 273-293.
71. Weber, R., Esterlund, R.A., 1999. Alpha-Spectromeric Analysis of Uranium and Thorium Using Solid-Phase Extraction for Sample Preparation: *Applied Radiation and Isotopes*, **50**, 929-934.
72. Yokoyama, T., Makishima, A., Nakamura, E., 1999. Separation of Thorium and Uranium from Silicate Rock Samples Using Two Commercial Extraction Cfromatographic Resins: *Anal. Chem.*, **71**, 135-141.
73. Zhou, F., Xie, X., Tang, H., 2002. Adsorption Behavior of Uranium Ion and Thorium Ion on Green Tea: *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **30(3)**, 355-358.

## ÖZGEÇMİŞ

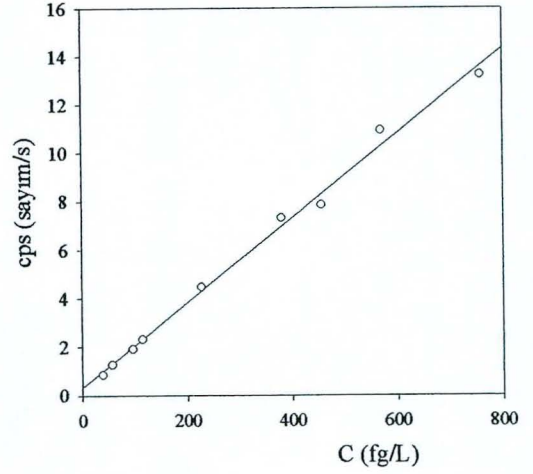
14.06.1979'da Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 1996 yılında başladığı Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2000 yılında mezun oldu. Aynı yıl Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitime ve Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevliliğine başladı. Halen aynı görevde çalışmaktadır. Araştırmacının ilgilendiği konular, nükleer kimya, izotopik fraksiyonasyon ve yüksek lisans tez konusu olan polimerik adsorbanlarla ağır metallerin adsorpsiyonudur. Lisans eğitimi sırasında bitirme tezi olarak yaptığı, "Hekzadesiltrimetilamonyum Bentonit Organo Kiline Bazı Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonu" ile ilgili çalışma 1999'da Samsun'da yapılan, XIII. Ulusal Kimya Kongresinde sunulmuş ve Turkish Journal of Chemistry dergisinde yayınlanmıştır.

**5. EKLER****EK-1. NaI(Tl) Dedektörlü Gama-Spektrometresinin Enerji Doğrusallığı****Şekil 5.1. Sayıcının enerji kalibrasyon grafiği**

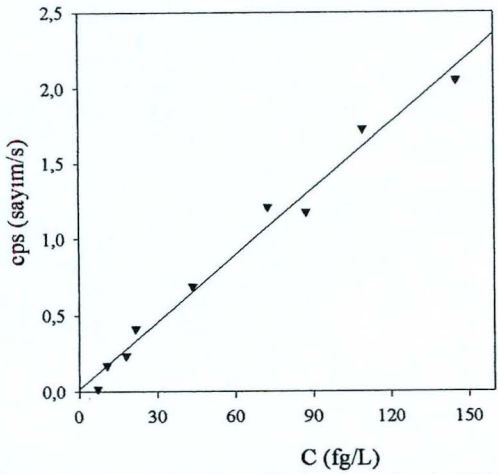
## EK 2: Kayaç Çözeltilerindeki Radyoaktif Türlerin Aktivite-Derişim Ayar Eğrileri



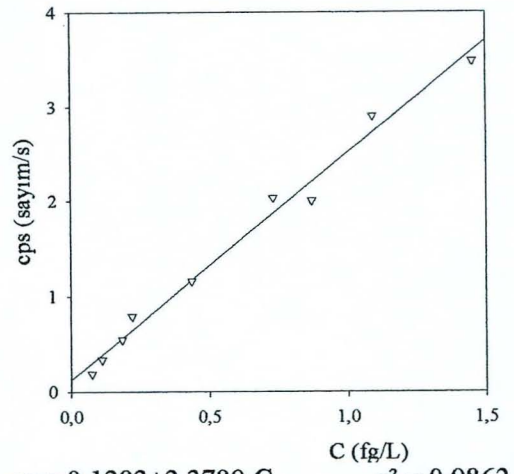
$$\text{cps} = 0,1143 + 3,9181 \times 10^{-3} C_{\text{Ac}} \quad r^2 = 0,9979$$



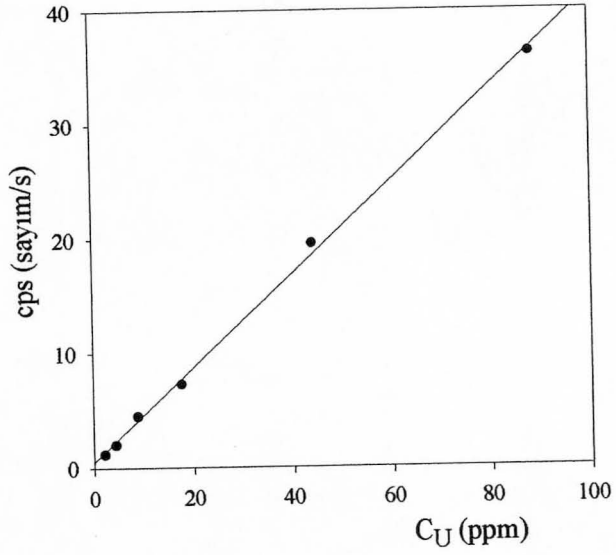
$$\text{cps} = 0,3336 + 0,0175 C_{\text{Pb}} \quad r^2 = 0,9940$$



$$\text{cps} = 0,01571 + 0,0146 C_{\text{Bi}} \quad r^2 = 0,9788$$



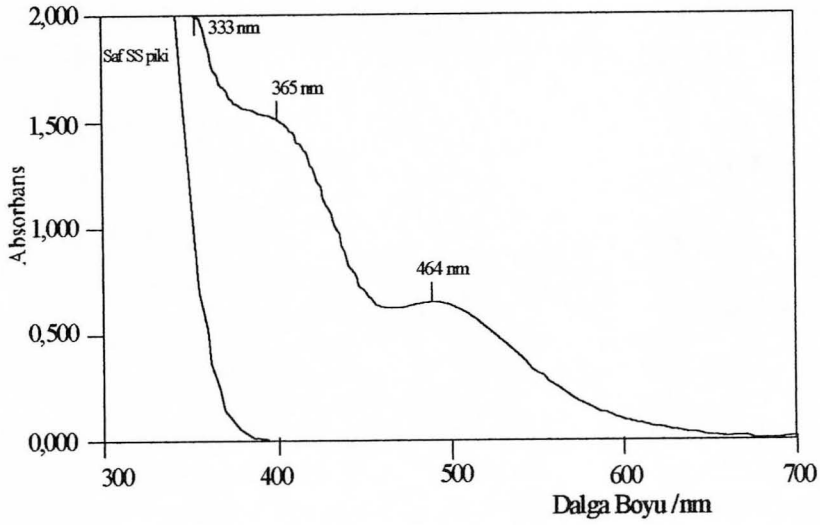
$$\text{cps} = 0,1283 + 2,3789 C_{\text{Tl}} \quad r^2 = 0,9862$$

**EK 3: Uranyumun 186 keV Enerjili Piki İçin Aktivite-Derişim Ayar Eğrileri**

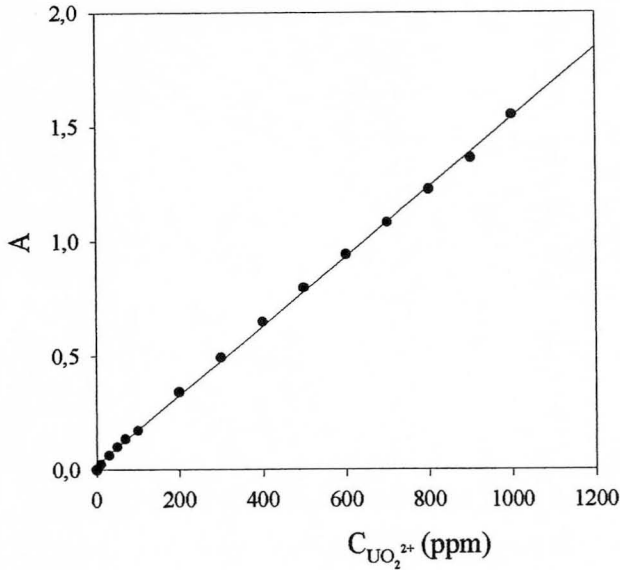
$$\text{cps} = 0,4788 + 0,4101C_U$$

$$r^2 = 0,9982$$

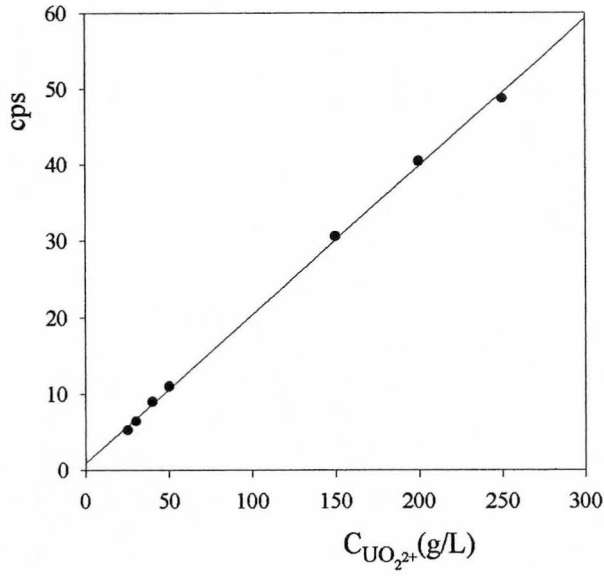
**EK-4:** Uranilsalisilat Kompleksinin Taramalı UV-Görünür Bölge Spektrumu İle Bu Spektrumda 464 nm Dalga Boyunda Gözlenen Pike Ait Absorbans-Derişim Ayar Eğrisi



Şekil 5.2. Salisilat-UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> kompleksine ait taramalı UV-spektrumu

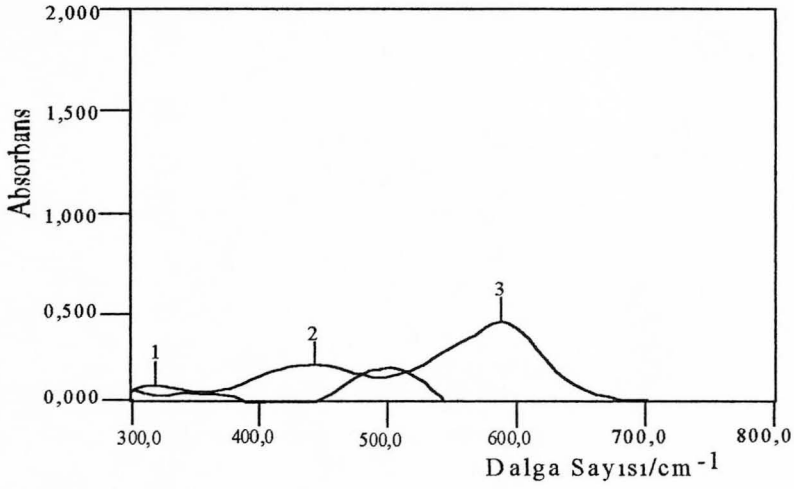


$$A_{UO_2^{2+}} = 0,0229 + 1,5176 \times 10^{-3} C_{UO_2^{2+}} \quad r^2 = 0,9992 \quad (\lambda = 464 \text{ nm})$$

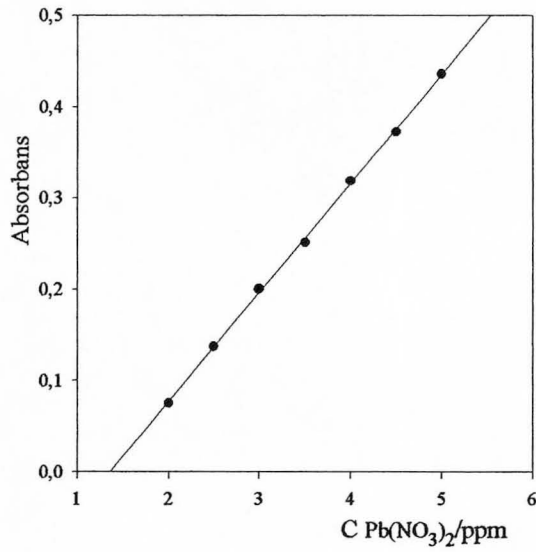
**EK-5:  $UO_2^{2+}$  İyonu İçeren Kayaç Çözeltisi İçin Aktivite-Derişim Ayar Eğrileri**

$$\text{cps} = 0,961 + 0,1943 C_{UO_2^{2+}} \quad r^2 = 0,9990$$

**EK-6. Kurşun-ditizon Kompleksinin Taramalı UV-Görünür Bölge Spektrumu İle Bu Spektrumda Dalga Boylarında Gözlenen Piklere Ait Absorbans-Derişim Ayar Eğrileri**



Şekil 5.3. Ditizon-Pb kompleksine ait taramalı UV-spektrumu



$$A_{Pb} = -0,1622 + 0,1194C_{Pb} \quad r^2=0,99948 (\lambda=510 \text{ nm})$$