

46469

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENTONİTİK KİLLERİN NÖTRON AKTİVASYONU İLE ANALİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Müh. Ayşe ALEMDAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9.Haziran.1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 26.Haziran.1995

Tez Danışmanı : Doç.Dr Nurfer GÜNGÖR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Yıldırhan ÖNER

Prof.Dr. Cemal YILDIZ

HAZİRAN 1995

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışmamda bana yardımcı olan ve yön gösteren Hocam Sayın Doç.Dr. Nurfer GÜNGÖR'e tecrübelerinden yararlandığım Hocam Sayın Prof.Dr. Hüseyin GÜVEN'e, tezimin her aşamasında bana zaman ayıran Sayın Cenap ÖZBEN'e, Birkan BELİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca İTÜ, Nükleer Enerji Enstitüsü'ndeki çalışmalarımıza olanak sağlayan enstitü müdürü Sayın Hasbi YAVUZ'a, yardımlarından dolayı Sayın Sevilay KALAYOĞLU'na, Muhittin OKKA, Secaettin YENER ve Mehmet GENCELİ'ye teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana gösterdikleri manevi destekten dolayı aileme teşekkür ederim.

Haziran 1995
İstanbul

Ayşe ALEMDAR

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. BENTONİTLER	2
2.1. Bentonitin Kristal Yapısı.....	2
2.2. Karakteristik Özellikleri.....	5
2.2.1. Değişebilir Katyonların Varlığı.....	5
2.2.2. Tane Büyüklüğü ve Absorpsiyon Yeteneği.....	7
2.3. Elektriksel Özellikleri.....	8
2.4. Radyoaktif Atıkların Depolanmasında Killer.....	10
2.5. Bentonitik killerin Endüstride Kullanıldığı Yerler.....	13
2.6. Bentonitlerin İçerik Tespiti.....	13
2.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	14
2.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri...14	
2.6.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Kullanılan Teknikler.....	15
BÖLÜM 3. NÖTRON AKTİVASYON ANALİZİ.....	17
3.1. Nötron Aktivasyon Analizinde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar.....	18
3.2. Nötron Aktivasyon Analizinde Girişimler...21	
3.3. Nötron Aktivasyon Denkleminden Radyoizotopların Relatif Şiddetlerinin Hesaplanması.....	22

3.4.	Nötron Aktivasyon Analizinde Doğruluk ve Kesinlik.....	25
BÖLÜM 4.	DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN SİSTEM.....	26
4.1.	Reaktör.....	26
4.2.	Dedektör.....	27
4.3.	Sistem 100.....	28
4.4.	Sampo 90.....	29
BÖLÜM 5.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	30
5.1.	Bentonitik Killerin Tanınması Amacıyla Yapılan Ön Çalışmalar.....	30
5.2.	Nötron aktivasyon Analizi.....	33
5.2.1.	Ünye Numunesi İçin Dedektör Verim Eğrisinin Çıkarılması.....	34
5.2.2.	Numunelerin Işınlanması.....	39
BÖLÜM 6.	VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE SONUÇLAR.....	42
KAYNAKLAR.....		47
ÖZGEÇMİŞ.....		49

ÖZET

Ana kil minerali montmorillonit ya da montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türeyen semektit grubunun bir başka elemanı olan bentonitik killerin fiziksel, kimyasal ve dolayısıyla teknolojik pek çok özellikleri birim hücreler aralığında ve kenarlarında bulundurdıkları değişebilir katyonların cins ve miktarına bağlıdır. Bentonitin içeriğinde temel kristal yapıdaki (TOT, tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{3+} , O^{2-} , OH^- iyonlarının yanında birim hücreler aralığındaki alkali ve toprak alkali iyonlar ve eser elementler vardır.

Bentonitin içerik tespiti için kullanılan pek çok analitik metod vardır; Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, DTA (Diferansiyel Termal Analiz), IR (Infrared) gibi. Ancak bu metodların uygulamaları çok zaman alır ve hassasiyetleri konusunda bazı kuşklar vardır. Çalışmada kullanılan Nötron Aktivasyon Analizi ise diğer yöntemlere göre daha kısa sürede yapılması, ışınlama öncesi herhangi bir kimyasal işlem gerektirmemesi, tahrip edici olmaması ve bir defada birçok elementi belirleyebilmesi gibi özelliklere sahiptir.

Bu çalışmada iki farklı yöreye (Ünye ve Kurşunlu) ait bentonitik kil mineralleri İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü reaktöründe (n, γ) reaksiyonuna maruz bırakılmış ve numunelerin içerikleri S100, çok kanallı analizörü ve Sampo 90 γ analiz programı kullanılarak kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilmiştir.

ANALYSIS OF BENTONITE CLAY WITH NEUTRON ACTIVATION TECHNIQUE

SUMMARY

Many clays which contain motmorillonit type minerals like calcite, dolamit, pirit feldspat, gibsit have been termed bentonite.

The structure of the clay minerals consist of three layers; Silica-oxygen atoms in tetrahedral sheet and Alumina-oxygen-hydroxil atoms in octahedral sheet that between two tetrahedral sheets. Figure 1. shows the structure of a bentonitic clay mineral. In the tetrahedral sheet, tetravalent Si is sometimes partly replaced by trivalent Al. In the octahedral sheet, there may be replacement of trivalent Al by divalent Mg without complete filling of the third vacant octahedral position. Al atoms may also be replaced by Fe, Cr, Zn, Li and other atoms. In many minerals an atom of lower positive valance replaces one of higher valance, resulting in a deficit of positive charge, or, in other words an excess of negative charge. The axcess of negative lattice charge is compensatsed by the adsorption on the layer surfaces of cations which are too large to be accomodated in the interior of the lattice.

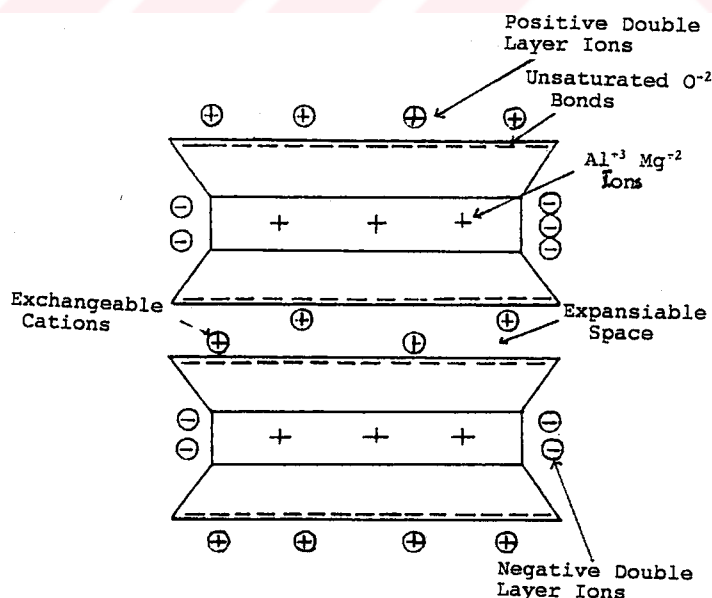


Fig.1. The structure of a bentonite clay mineral

In the presence of water, the compensating cations on the layer surfaces may be easily exchanged by cations when available in solution; hence, they are called exchangeable cations. Exchangeable cations capacity very important to determine their characteristic purposes and using fields of bentonite.

In the presence of water, these compensating cations have a tendency to diffuse away from the layer surface since their concentration will be smaller in the bulk solution. On the other hand, they are attracted electrostatically to the charged lattice. The result of these opposing trends is the creation of an atmospheric distribution of the compensating cations in a diffuse electrical double layer on the exterior layer surfaces of a clay particle. The diffuse character of counterions called Gouy Layer, or Diffuse Layer.

The Zeta potential is an electrical potential in the double layer at the interface between a particle which moves in an electric field and surrounding liquid and is the measure of stability of a clay solution which has great importance in many of industrial processes with respect to flocculation or deflocculation phenomena.

From the different physical properties of bentonite; colloidal, suspension, plasticity, viscosity properties, bentonites have various type of physical properties such as strong colloidal properties, swelling and bleaching. Hence, they have extremely large industrial usage (i.e. ceramic, medicine, food, detergent, paint, paper industries).

In this work, neutron activation analysis was used for bentonite clays to make quantitative and qualitative analysis.

Neutron activation analysis achieves a qualitative and quantitative analysis of an unknown sample by irradiating the sample and thus producing radioactive nuclides from stable or unstable isotopes present in the sample.

The activation analysis method consists of the following major steps;

1. Selection of the optimum nuclear reaction
2. Preparation of the sample for irradiation
3. Irradiation of the sample
4. Counting of the irradiated sample
5. Analysis of the counting results

Most commonly used neutron reaction is the (n, γ) reaction which takes place with almost all isotopes and has no threshold. In general, the (n, γ) cross section is higher for thermal than for fast neutrons.

One of the greatest advantages of activation analysis is its ability to detect most of the isotopes with an extremely high sensitivity and the others are that it is nondestructive, needs a sample with a very small mass, can detect more than one element at a time, identifies different isotopes of the same element, is not affected by the chemical form of the element of interest.

Therefore a lot of advantages of activation analysis, neutron activation analysis has wide use in many different fields like science, engineering, industry, minerals exploration, medicine, environmental monitoringi.e.

Two different bentonitic clays (Ünye and Kurşunlu bentonitic clays) were used.

First of all samples were irradiated with $1.66 \cdot 10^{12}$ neutron /cm²sec neutron flux in Triga Mark II reactor at Nuclear Energy Institute, ITU. After 5 minutes irradiation, spectra were taken using a germanium detector, multi-channel analyzer Canberra System 100 and a fitting program called Sampo 90.

Germanium detectors are semiconductor diodes having a P-I-N structure in which the intrinsic region is sensitive to ionizing radiation, particularly X-rays and gamma rays. Detector used is the Canberra XtRa is a coaxial germanium detector having a unique thin-window contact on the front surface which extends the useful energy range down to 3 keV. Conventional coaxial detectors have a lithium-diffused contact typically between 0.5 and 1.5 mm thick. This dead layer stops most photons below 40 keV or so rendering the detector virtually worthless at low energies.

The XtRa detector, with its exclusive thin entrance window and with a Beryllium cryostat window, offers all the advantages of conventional standard coaxial detectors such as high efficiency, good resolution, high energy range capability and excellent timing resolution.

The multichannel analyzer is the heart of most experimental measurements. It performs the essential functions of collecting the data, providing a visual monitor, and producing output, either in the form of final results or data for later analysis.

The System 100 MCA features a single slot printed circuit board with a 16k channel x 32 bit data memory. It has many features for user like using the screen with groups, energy calibration, live or true time settings, peak information options and region of interest processes.

Sampo 90 is intended for the research spectroscopics who requires the maximum flexibility in analysis of complex

pulse -height spectra. It provides two modes of operation: completely automatic and interactive peak search and fitting.

Sampo 90 provides three distinctive spectral calibrations, the first is energy calibration to establish peak energy versus channel relationships, the second is peak shape calibration to determine the proper mathematical representations for spectral peaks. The last is detector efficiency calibrations to establish relationships between measured peak areas and photon intensities.

Before the spectra were analyzed in Sampo 90, detector efficiency was done to find out the performance of the detector at new count geometry (35 cm) with using 1.5 mm Al shield between the source and the detector.

To calculate absolute detector efficiency values, Ba^{133} , Cs^{137} , Am^{241} and Co^{60} standart calibration sources were used. In addition to these standart sources Eu^{152} source was used to determine behavior of the efficiency curve near 100 keV.

Our samples have peaks at extremely high energies, the peaks at 1368 keV and 2754 keV of Na^{24} from our samples were also used as calibration sources. For the reason that we do not know activities of Eu^{152} and Na^{24} , calculated relative efficiency points of these sources were shifted in order to have better efficiency by checking of the curve RMS deviation of the curve.

Detector efficiency curve fitting was possible with a suitable fitting function. The fitting function is,

$$\epsilon = \exp(a_1 - (a_2 + a_3 e^{-a_4 E} (e^{-a_5 E})) \ln E)$$

and parameters found after fitting are;

$$a_1 = 1.1952 \quad a_2 = 0.7952 \quad a_3 = -1.7302$$

$$a_4 = 39.9227 \quad a_5 = -0.1454$$

By using, new detector efficiency, shape and energy calibrations, our spectrums were fitted in Sampo 90. Then fitting results were used in calculation of relative quantitative of bentonitic clay minerals.

Counting of Kurşunlu bentonitic clay mineral was repeated several times. Firstly sample was counted 15 min after 10 min waiting time to be able to see short lived-radioisotopes, then counted 2 hours later to see long-lived

radioisotopes. Those spectra are shown fig.2.a and fig.2.b.

In order to take qualitative results from these spectra, we classified elements in the sample according to energies, intensities and half lives of radioisotopes. The elements identified are Al^{28} , Mg^{27} , Na^{24} , K^{40} , K^{42} , Ca^{49} , Ti^{52} , Mn^{56} , V^{51} , Cl^{38} , Dy^{165} , La^{140} .

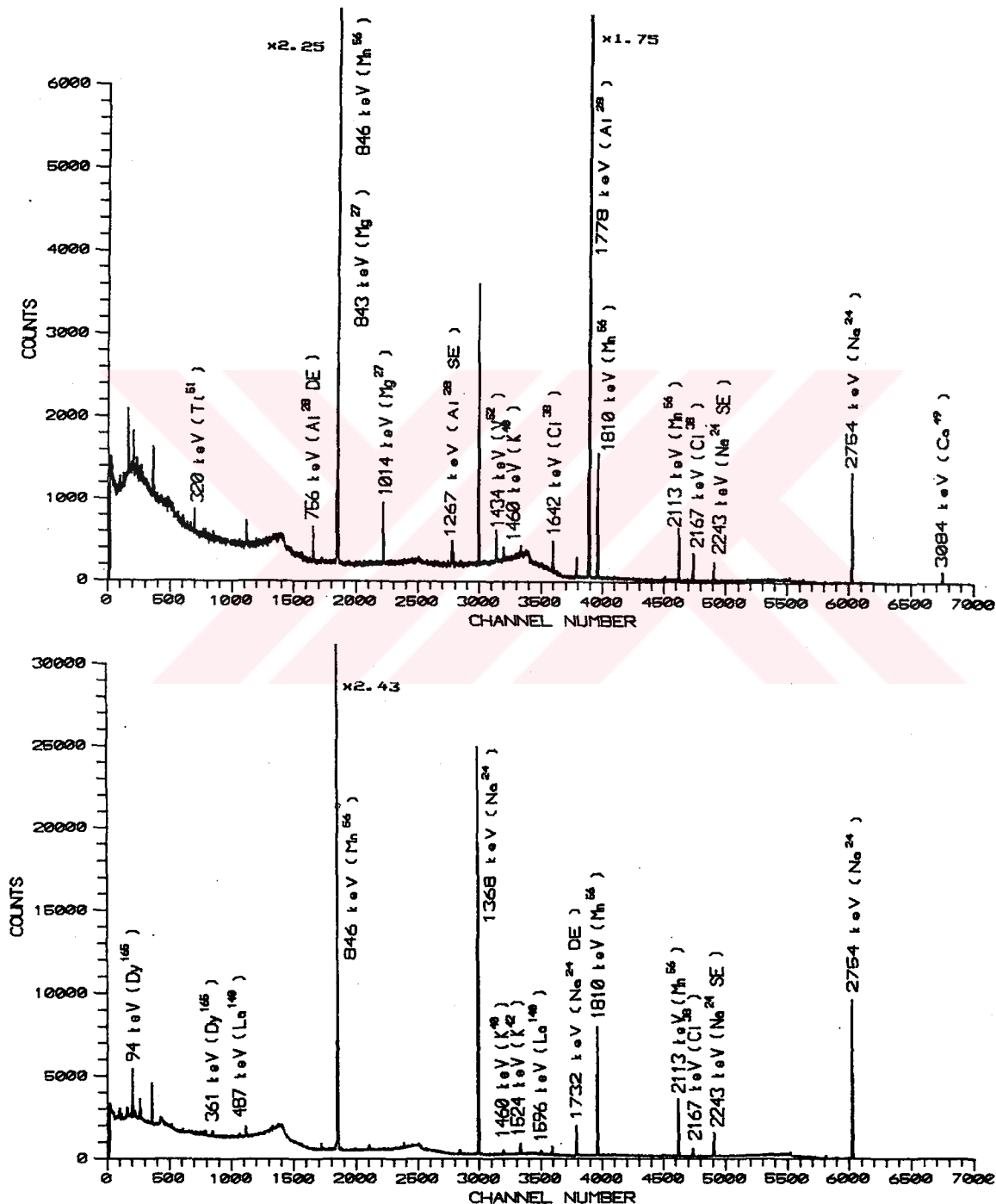


Figure 2. Sample's spectra a) at 25 minutes b) at 2 hours

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Esas içeriği montmorillonit olan bentonitik killerin fiziksel, kimyasal ve dolayısıyla teknolojik pek çok özellikleri birim hücreler aralığında ve kenarlarında bulundurdukları değişebilir katyonların cins ve miktarına bağlıdır. Bentonitin içeriğinde temel kristal yapıdaki (TOT, tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{3+} , O^{2-} , OH^- iyonları yanısıra birim hücreler aralığındaki alkali ve toprak alkali iyonlar; dolomit, kuvars gibi yabancı maddelerdeki elementler ve ayrıca eser elementler vardır.

Bugün bentonitin içerik tespiti için kullanılan pekçok analitik metod vardır. Ancak genelde uygulamaları çok zaman alır ve hassasiyetleri konusunda bazı kuşkular vardır. Nötron aktivasyonu ile içerik belirlenmesi analitik yöntemlere göre daha kısa sürede yapılır ve kullanılan malzeme üzerinde herhangi bir işlem yapma gerektirmediği gibi tahrip edici de değildir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı nötronlarla etkileşme olasılığı az olan elementlerin tesbit edilememesidir.

Çalışmada pekçok özellikleri daha önce belirlenmiş olan iki ayrı yöreye ait bentonitik kil örneğinin içeriği önce atomik absorpsiyon yöntemi (kantitatif olarak) ile daha sonra ise nötron aktivasyon yöntemi ile kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmiş; iki yöntem uygulama kolaylığı açısından karşılaştırılmıştır.

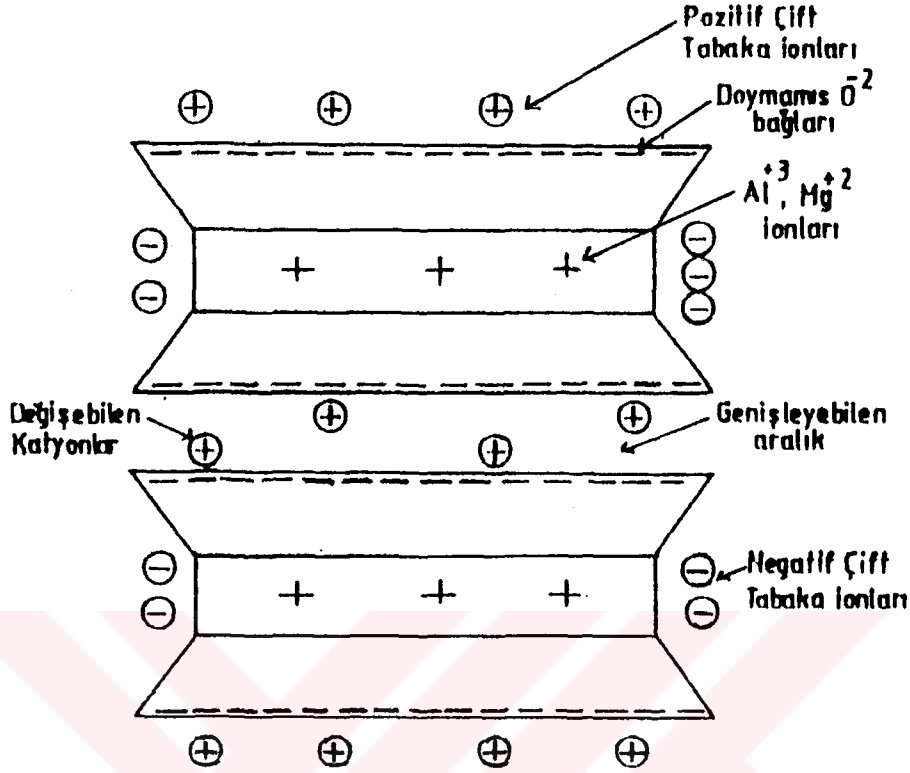
BÖLÜM 2. BENTONİTLER

Toprağın kolloidal kısmını oluşturan ve en küçük bileşeni olan kil çok eski devirlerden beri değişik amaçlarla kullanılan doğal ve çok kompleks bir hammadde. İçeriğinde kil mineralleri, kalsit, dolomit, pirit, feldspat, gipsit gibi kil olmayan mineraller ve organik bazı maddeler vardır. Ana kil minerali montmorillonit ya da montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türeyen semektit grubunun bir başka elemanı olan killere genel olarak bentonit denir. Montmorillonitlerin kendi bileşimleri de bentonitten bentonite değişebilmekte, bu değişiklik hem kristal yapıdaki iyonlarda hem de birim hücreler aralığında ve uçlarında bulunan değişebilir iyonlarda olabilmektedir[1,2,3]. Bentonitin fiziksel, reolojik, koloidal özellikleri ve dolayısıyla kullanım alanları bu katyonların cins ve miktarına bağlıdır.

Bentonitin içeriğinde temel kristal yapıdaki (TOT, tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{3+} , O^{2-} , OH^- iyonları yanısıra TOT yapılar arasındaki aralıkta bulunan alkali ve toprak alkali elementlerin iyonları; yabancı maddelerdeki element iyonları ve ayrıca eser elementler vardır.

2.1.Bentonitin Kristal Yapısı

Bentonitin kristal yapısı, iki boyutlu silisyum-oksijen(Si-O) tetrahedra tabaka ile iki (Si-O) tabaka arasında bulunan iki boyutlu (Al-O-OH) oktahedral tabakadan meydana gelmiştir[1].



Şekil 2.1. Bentonitin kristal yapısı

Silikon-Oksijen tabakalarında, silikon atomları 4 oksijen atomuyla bağlanmıştır. Oksijen atomları merkezde bir silikon atomu olmak üzere düzenli bir tetrahedronun 4 köşesine yerleşmiştir. Tabakalarda her bir tetrahedronun 4 oksijen atomundan üçü komşu tetrahedra yapılar tarafından paylaşılır. Her bir tetrahedronun dördüncü oksijen atomu şekilde de görüldüğü gibi aşağıya doğru sivrilmiş durumdadır ve alümina oktahedra tabakasının (OH) grupları ile aynı düzlemedir.

Al-O-OH tabakalarında Al atomları sekiz oksijen atomuyla ya da bir oktahedranın altı köşesi üzerinde merkezleri olan Al atomlarının çevresinde lokalize olmuş hidroksil (OH) gruplarıyla bağlıdır. Oksijen atomlarının komşu oktahedranlarla paylaşılması sonucu oluşan yapı şekil-2.1'den de görülmektedir. Oksijen atomları ya da

hidroksil grupları iki paralel tabaka olarak uzanır. Oksijen atomları ve hidroksil grupları hegzagonal sıkı bir yapı oluştururlar.

Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar. Tetrahedral tabakadan çıkan dördüncü oksijen atomu oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılır[1,2]. Bentonitte bir alümina tabakası oksijen atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşır. Bu tip killeri üç tabakalı mineral olarak adlandırılır. Böylece bir oktahedral ve iki tetrahedral tabaka kombinasyonu bir birim hücre olarak tanımlanır. Bu tabakalar birbirine iyonik bağlarla bağlıdır. Yüzlerce birim hücrenin üst üste gelmesiyle bentonit minerali meydana gelir[3].

Ancak killeri bazen yukarıda söz edildiği gibi düzgün teorik yapıdan farklılık gösterebilirler. Tabaka yapısındaki bazı Si ve Al iyonları jeolojik zaman içinde diğer iyonlarla yer değiştirebilir. Tetrahedral tabakalarda Si^{+4} yerine Al^{+3} ve oktahedral tabakadaki Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+2} iyonları yer alabilir. Bu iyon değişimleri yapının elektriksel dengesini bozar ve yapıda bir (+) yük noksanlığı doğar (ya da negatif yük fazlalığı)[4].

Birim hücreler arasında kil çeşidine göre değişen su molekülleri ve çeşitli katyonlar içeren aralıklar vardır. Bu yapısal birimlerin geniş yüzeyleri doymamış bağlar nedeniyle negatif, dar kenar yüzeyleri ise Al^{+3} iyonları nedeniyle pozitif yüklüdürler. Daha önce sözedilen yük noksanlığı da alkali veya toprak alkali iyonların bu bölgeye girmesi ile dengelenir.

Bentonitik killerde komşu birim hücreler birbirlerine zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır bu yüzden sulu bir süspansiyonda bunların birim hücrelere kırılması mümkündür. Flokulan ortamlarda, bu birim hücreler

birbirlerine yüz-kenar bağıntılarıyla bağlanırlar, çok şiddetli olmayan deflokülan ortamlarda da bu birim yapılar birbirlerine tekrar bağlanma eğilimindedirler.

2.2.Karakteristik Özellikleri

2.2.1. Değişebilir Katyonların Varlığı

Daha önce de sözedildiği gibi bentonitik kil minerallerinin kristal örgü yapısı, tetrahedral yapıdaki iki silika tabakası (Si-O) arasında yer alan oktahedral yapıda (Al-O-OH) bir alümina tabakasından meydana gelmiştir. Oktahedral yapıda Al^{+3} iyonları yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Cr^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+2} iyonları geçebilir veya tetrahedral yapıdaki Si^{+4} iyonları yerine Al^{+3} iyonlarının geçmesi ile kristal yapıda değişiklik olabilir. Oluşan bu negatif yük fazlalığı tabaka yüzeyindeki katyonların absorplanmasıyla karşılanır. Böylece bozulan yük dengesi yeniden bu pozitif katyonlar tarafından sağlanır. Bu iyonların görevi yapıda bulunan doymamış negatif iyonları doyurmak yani elektriksel nötralityi sağlamaktır. Bu katyonlar zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulurlar ve kilin bir çözeltiyle işleme girmesi durumunda çözelti katyonlarıyla değişebilirler, bu katyonlara değişebilen katyonlar denir.

Değişebilen katyonlar kilin Si-Al temel yapısının dışında bulunduklarından iyon değiştirme reaksiyonları yapıda bir değişiklik meydana getirmez; bu reaksiyonlar tamamen stökiyometrik olup, denge sabitesi yazılabilir. Burada bu konuda çok sıkça rastlanılan bir tanımlı vermek gerekir, bu da Katyon Değiştirme Kapasitesi C.E.C.'dir [2].

Katyon Değiştirme Kapasitesi; 100 gr kil tarafından içerilen değişebilir katyonların miliekivalantı olarak tanımlanır. Katyonların yer değiştirme güçleri; katyonların değerliklerine ve hidratize çarpanlarına göre değişmektedir. Bazı katyonların yerdeştirmelerinin

tamamlanması özel tuz çözeltilerinin kullanılmasını gerektirir. Bu yüzden katyon değişim kapasitesi tayini için yapılan deneylerde kullanılan metodların farklılığı aynı kil çeşidi için farklı sonuçlar verebilir.

Kil minerallerinin kolloidliği ve fiziksel özellikleri içerdikleri değişebilir iyonların tabiatına ve miktarına yani net yük miktarına bağlıdır. Aynı bir kilin değişik katyonlarla doyurulmuş halleri değişik özellikler gösterir, dolayısıyla herbiri sanayide ayrı bir kullanım alanı bulur.

Bağıl nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidratasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonların cinsine bağlıdır. Bir fikir vermesi açısından Na ve Ca ile doyurulmuş killer üzerine yapılmış çalışmalardan sonuçlar verecek olursak, şu farklılıkların gözlemlendiğini görürüz: Na-bentonitinde partiküllerin zeta potansiyelleri yüksektir, partiküllerin birbirleriyle kümeleşmeleri ihmal edilebilir, partiküller birbirlerinden ayrı durabilirler. Oysa Ca-bentonitlerde partiküllerin zeta potansiyelleri çok azdır. Bu nedenle partiküller kümeleşirler ve süspansiyon floküle olur. Na iyonlarının mobiliteleri büyük olduğundan negatif yüklü kil yüzeyi ile pek kuvvetli bir bağ kuramazlar ve böylece nötralizasyon olamayacağından partikül çökmeye karşı direnç göstermeye devam eder, flokülasyon olmaz. Oysa Na'a göre daha yüklü ve daha az hareketli olan Ca katyonları partikül yüzeyine sıkıca bağlanmak isterler. Böylece yüzey nötralize olduğundan kolloidal sistemde floküle olur. Na-bentonit çok dispersedir, viskozdur, suda çok şişer, nem-ekivalent değeri yüksektir, geçirgendir, mobilitesi büyüktür ve elektriksel iletkenliği büyüktür[4-7].

2.2.2.Tane Büyüklüğü ve Absorpsiyon Yeteneği

Bentonit kristalinde birim yapılar arasındaki bağların(Van der Walls) zayıf olmasından dolayı, yapı içinde sulu bir süspansiyonda bunların tek birim hücrelere kırılma eğilimi vardır. Flokülan ortamlarda, bu birim hücreler birbirlerine yüz-kenar bağıntılarıyla bağlanırlar. Bu yüzden bentonitin görünen parçacık boyutu büyük oranda erişilen dispersiyon derecesine bağlıdır. Buna bağlı olarak parçacık boyutuyla ilgili yaklaşımlar, bu amaçla yapılan deneysel tekniklere bağlı olarak değişir. Tanecikler arasında çeşitli etkileşimler olduğundan görünen boyuttan söz etmek daha doğrudur, görünen çap 0.02 ile 2.0 μ arasında bulunmuştur. Kalınlığın hesaplanması ise oldukça güçtür X-Ray difraksiyonu, laser ve birtakım kimyasal yöntemler tanecik boyutları konusunda daha detaylı bilgiler verebilmektedir[6].

Daha önce de sözedildiği gibi bentonitik kil minerallerinin büyüklüğünün çok küçük olması nedeniyle, spesifik alanları bir hayli büyüktür ve ağırlıklarının yaklaşık 5-6 katı kadar su adsorplayabilirler.

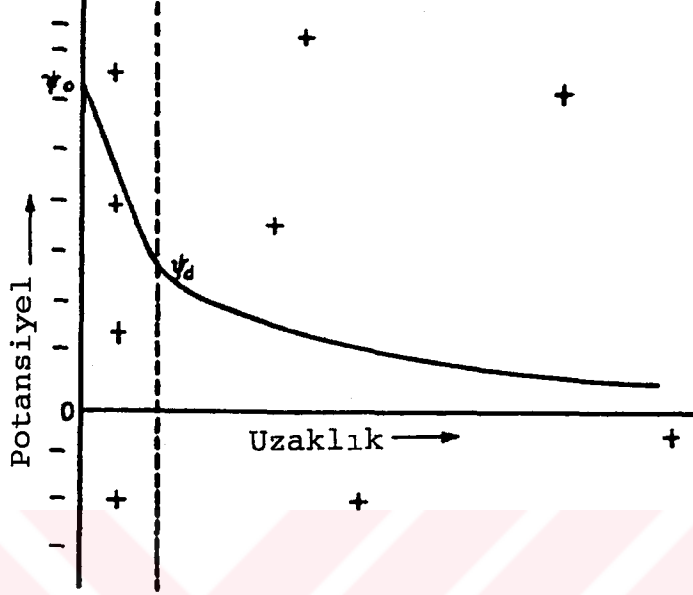
Bugün genel olarak kilin yüzeyindeki suyu tutan iki mekanizmadan sözedilmektedir: Bu mekanizmalardan biri kilin yüzeyinde adsorbe edilen suyun, su molekülünün dipol özelliğinden ileri geldiğini öne sürer. Buna göre negatif yüklü kil yüzeyinde, suyun pozitif ucu kile doğru gelir ve negatif taraf ise dışarıya doğrudur. Böylece diğer su molekülüleri de birbirleri üzerinde yer alırlar. Kil yüzeyinde suyu tutan ikinci mekanizma ise değişebilen katyonların mobilitesidir. Katyonlar negatif kil yüzeyinden uzaklaşamayacaklarından suyu çekerler, bu nedenle değişebilen katyonlar kil-su sisteminde önemli yer tutar[8].

Kuru kil yüzeyi tarafından adsorblanan katyonlar negatif yüklü yüzey tarafından sıkıca tutulurlar. Kilin negatifliğini dengeleyecek miktardan fazla olan katyonlarla onlara ait anyonlar kilin su ile temasında çözeltiye geçerler, adsorblanan katyonlar taneciklerin yüzeyleri yakınında çok daha büyük konsantrasyonlara sebep oldukları için taneciğin yüzeyinden dışa doğru konsantrasyonu dengelemek için difüze olma eğilimleri vardır[9]. Ancak katyonların difüze olma eğilimleri taneciğin orjinal elektrik alanı tarafından sınırlandırılır.

2.3.Elektriksel Özellikleri

Elektriksel çift tabakayı(negatif yüklü), bir yüzey yükü ve sıvı içindeki bu parçacık yüzeylerinin çevresinde birikmiş olan bu negatifliği karşılayabilecek karşı iyon yükünün bileşimi olarak tanımlayabiliriz.

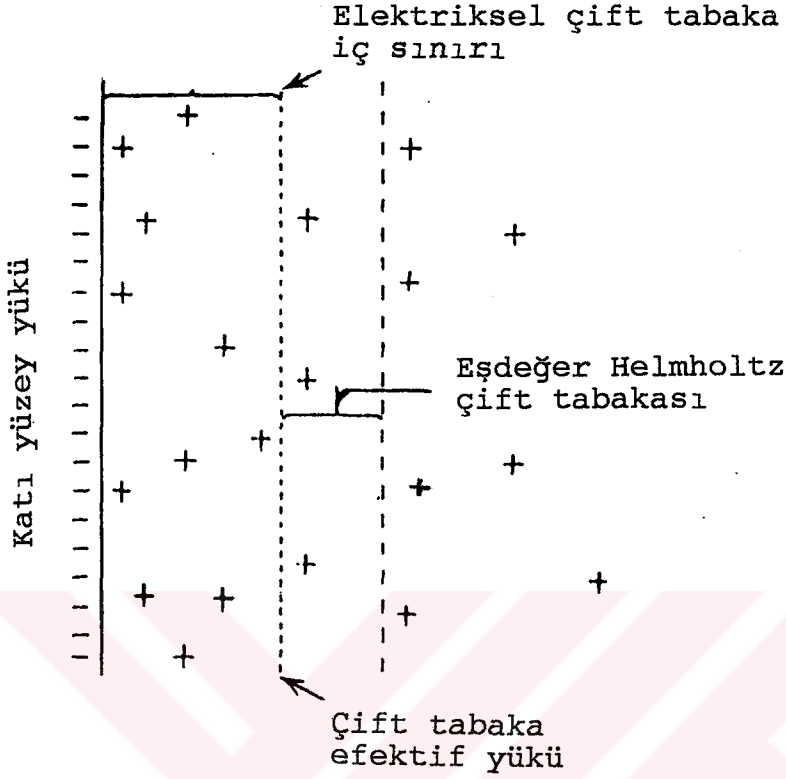
Karşı iyonlar zıt yüzey yükleri tarafından elektrostatik olarak çekilir fakat aynı zamanda bu iyonlar, yüzeyden konsantrasyonlarının az olduğu bulk solüsyonu diye adlandırılan bölgeye difüze olma eğilimindedirler. Bu durum yeryüzü atmosferindeki gravitasyon ve difüzyon çekişmesine maruz kalmış gaz moleküllerine benzer. Çekişen bu iki eğilimin(difüzyon-gravitasyon) sonucu olarak gaz molekülleri yoğunluğunun dünya yüzeyinden artan uzaklıkla azaldığı bir denge dağılımına ulaşır ki aynı tip dağılım bu 2elektriksel çift tabakada da gözlenir. Karşı iyonların konsantrasyonu parçacık yüzeyinde yüksek, yüzeyden olan uzaklığın artmasıyla da azalır. Karşı iyonların bu difüze karakteri Gouy ve Chapman tarafından tanımlanmıştır ve çoğunlukla Gouy Layer ya da Difüze Layer olarak adlandırılır. Böyle bir difüze tabaka şekil-2.2'de gösterilmiştir[10].



Şekil 2.2. Bentonitte elektriksel çift tabaka

Elektriksel çift tabaka iki kısımdan oluşmaktadır: Sabit tabaka ve hareketli tabaka. Çift tabakadaki yüzeyle ters yüklü iyonlar yüzeye elektrostatik olarak çekilirler. Bu çekme bir konsantrasyon farkı oluşturur, sonuç olarak da daha önce de söz edildiği gibi tanecikler aynı zamanda konsantrasyonun düşük olduğu bölgeye doğru difüze olurlar. Böylece bu iki zıt olayın sonucunda bir geçiş tabakası oluştururlar.

Zıt yüklü iyonların konsantrasyonu, partikül yüzeyinde çok yüksek olup, katı-sıvı ara yüzeyinden itibaren eksponansiyel olarak azalır. Geçiş tabakasındaki potansiyel değişimi tanecik yüzeyindeki değişime oranla daha yavaştır. Şekil-2.3'te görüldüğü gibi sabit tabakanın bittiği noktayla geçiş tabakası arasındaki bölge zeta potansiyeli olarak adlandırılır.



Şekil 2.3. Bentonitte Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli tanecikler arasındaki etkileşmelerinde bir ölçüsüdür. Zeta potansiyeli tanecik yüzey yükü ile, tanelerin taşıdığı net pozitif (+) yük değeri ve pH 'ı ile direkt etkilidir. Elektrolit konsantrasyonu ve katyon değeri arttıkça Zeta Potansiyeli azalır.

Elektriksel çift tabakanın kalınlığı, çözeltinin iyonik şiddetine bağlıdır[11]. İyonik şiddetin artması çift tabaka kalınlığını azaltır, geçiş tabakası daralır.

2.4. Radyoaktif Atıkların Depolanmasında Killer

Radyoaktif atıklar her türlü maddenin değişik alanlarda kullanımları sonucu meydana gelirler. Radyoaktif atıkların aktiviteleri zaman içinde radyoizotopların yarıömürlerine bağlı olarak azalır.

Son yıllarda nükleer enerjiden elektrik enerjisi elde edilmesi giderek artan şekilde önem kazanmaktadır. Buna paralel olarak nükleer yakıt çevrimi nedeniyle oluşan radyoaktif atıklar çoğalmaktadır. Bunların sağlıklı şekilde çevreden uzaklaştırılması için güvenli yöntemlerin geliştirilmesi insan ve çevre sağlığı için artık bir sorun olmaktadır.

Radyoaktif atık yöntemi ile ilgili iki temel seçenek bulunmaktadır. Bunlardan biri atığı belirli bir yerde, çok uzun süre aynı durumda tutmak; diğeri ise doğal olayların atık kaynağını mobilize edip zararsızca etrafa yaymalarını sağlamak. Bunlardan ilkinde "Yoğunlaştır ve Sınırla", ikincisine ise "Seyrelet ve Dağıt" yaklaşımı denir. Birçok durumda bu iki yaklaşım birlikte kullanılabilir. Tabii bunların yanında radyoaktif atıkların insan çevresinden uzaklaştırılması konusunda başka alternatiflerde düşünülmektedir. Örneğin;

- a-) Yeraltına gömmek
- b-) Uzaya göndermek
- c-) Buzullar içine gömmek
- d-) Deniz dibine gömmek [12]

Son yıllarda radyoaktif atıkların toprağa gömülerek depolanması giderek yaygınlaşan bir yöntem olmuştur. Bu mekanizmaları çevreleyen jeolojik materyaller, yeraltı suyuna bir bariyer oluşturmakta ve suyla taşınan radyo-elementlerle kayaç ve killer arasında difüzyon, fiziksel, elektrostatik, kimyasal yüzey tutunumları, iyon değişimleri gibi etkileşimler söz konusu olur.

Radyoaktif atıkların bulundukları ortamda taşınmaları, yayılmaları ve yüzey tutunumlarına yönelik mekanizmaların anlaşılması, depolanmalarına yönelik bölge materyal seçimi ve yöntemlerin belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Kil mineralleri radyoaktif atıkların depolanmasında

uygun bir katkı maddesi olarak kullanıldığından dolayı, son yıllarda radyoaktif elementlerin kil mineralleri üzerindeki tutunma özellikleri birçok deneysel ve teorik çalışmanın konusu olmuştur.

Bu amaçla yapılan deneylerde tanecik büyüklüğü, radyoelementin cinsi, katı matrisin yapısı, pH, radyoelement derişimi yeraltı sularının kompozisyonuna bağlı olarak radyoaktif elementlerin davranışları incelenmektedir. Bu deneylerde genellikle statik bir yöntem olarak tanımlanan Bach tekniği kullanılır. Bach tekniğinin asıl amacı sıvı fazdan katı faza alınan madde derişimlerinin ölçülmesi olup, fazlar arasındaki dağılım katsayısı ile ifade edilmektedir.

$$R_D = \frac{VA^0 - A_{ads}(V + W_{pt})}{W_s A_{ads}} \quad (2.1)$$

- R_D (ml/gr) : Dağılım katsayısı
 V (ml) : Başlangıçta katı faza eklenen aktif çözeltinin hacimi.
 W_{pt} (gr) : Katı faz suyla dengeye geldikten ve santrifüj ile ayrıldıktan sonra tüp içinde kalan su miktarı.
 W_s (gr) : Katı fazın net ağırlığı.
 A^0 (cpm) : Çözeltinin başlangıç aktivitesi.
 A_{ads} (cpm) : Tutulma sonrası aktivite.

Genel olarak incelendiğinde bentonit kili ile yapılan pekçok çalışmalar neticesinde alınan sonuçlarda fazlar arasındaki dağılım katsayısı (R_D), örneğin Kaolin kili ile yapılanlardan büyük, bunun nedeni olarak şunu söylemek mümkün; iki tabakadan oluşan Kaolin kilinde tabakalar hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanarak sıkı bir yapı oluşturmaktadır. Oysa Bentonit tipi killer gevşek olarak bağlanmış üç tabakadan oluşmuştur. Suyun kil yapısının

derinliklerine inmesine elverişlidir. Şişme özelliği göstermekte olup, yüksek iyon değişimi kapasitesine sahiptir[13].

2.5. Bentonitik Killerin Endüstride Kullanıldığı Yerler

Bentonitler çok farklı fiziksel özelliklerinden dolayı endüstrinin çok geniş bir kullanım yelpazesinde yer almaktadır. Ticari amaçlar için kullanılacak bentonitlerin değerlendirilmesinde onları kimyasal bileşiminden çok fiziksel özellikleri önemli yer tutar.

Bentonitlerin, kuvvetli kolloidal özellikleri, şişme, ağartma ve bağlayıcı özellikleri onlara endüstride çok çeşitli kullanım alanları yaratmaktadır.

Bentonitler, kolloidal niteliği ve yüksek plastisite-leri nedeniyle döküm kumlarında, sondaj sırasında matkap uçlarını ve borularını soğutma ve yağlama işleminde, değişebilen katyonlara bağlı olarak şarap, bira ve meyve suyu endüstrisinde; renk veren maddeleri absorbe etme özelliğinden dolayı yağların ağartılması işleminde; süspansiyon özelliğinden dolayı ilaç sanayiinde, şekillendirmede döküm çamurunun viskozitesini ve tiksotropiği ayarladığından emaye sanayii ve seramik endüstrisinde; mekanik mukavemeti ve plastisiteyi arttırmasından dolayı Portland çimentosunda, kağıt endüstrisi, lastik sanayii, sabun ve temizleyici maddeler, gübre yapımı, yangın söndürücüler ve boya endüstrisi gibi pekçok endüstri dalında kullanılmaktadır[14].

2.6. Bentonitlerin İçerik Tespiti

Bugün bentonitlerin içerik tesbiti için kullanılan pekçok analitik metod vardır. Ancak genelde uygulamaları çok zaman alır. Bu metodlardan biri(bizim karşılaştırmada kullandığımız metod) Atomik Absorbsiyon Spektrometresi'dir.

2.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre(AAS) tekniği, elektromagnetik radyasyonun atomlar tarafından absorblanmasının ölçümüne dayanan bir metoddur. Homojen bir ortamın uniform kalınlıktaki bir tabakasından geçen ışık miktarını, ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı d 'ye bağlı ve geçen ışığın şiddetinin, I gelen ışık I_0 ' a oranının ışığın şiddetinden bağımsız olduğu ispatlanmıştır[15].

$$I = I_0 e^{-kd} \quad (2.2)$$

$$x = kc \quad (2.2.a)$$

$$A = \log I_0/I = kcd \quad (2.3)$$

I : d kalınlığındaki tabakadan geçen ışık

I_0 : Gelen ışık

x : Absorpsiyon faktörü

A : Absorbans

d : Absorpsiyon tabakasının kalınlığı

c : Absorpsiyon maddesinin konsantrasyonu

k : Absorplanan madde türüne ve ışık yoluna bağlı sabit

2.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Bir Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresindeki en önemli bölümler:

a-) İncelenen elementin spektrumunu yayan bir ışık kaynağı,

b-) İncelenen elementin, atomlarına ayrıştığı atomlaştırıcı absorpsiyon hücresi,

c-) Çalışılan dalga boyunun ayrıldığı monokromatör,

d-) Işık şiddetinin ölçüldüğü bir alıcı,

e-) Elektronik devre.

2.6.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Kullanılan Teknikler

AAS' de kullanılan başlıca teknikler şunlardır:

- 1-) Alev Tekniği
- 2-) Grafit Fırın Tekniği
- 3-) Hidrür Tekniği
- 4-) Soğuk Buhar Tekniği

Bizim numunelerimizin içerik tespitinde Perkin Elmer (3030 model) Atomik Absorbsiyon cihazında alev tekniği kullanılmıştır.

Alev tekniğinde kullanılan alevin görevi, örneği atomik hale dönüştürmektir. Alevdeki gazların ve dolayısıyla örnek bileşimlerin alevdeki hızı, örneğin atomlaşması için gerekli süre gibi faktörler alevde ölçüm yapılacak bölge için oldukça önemlidir. Bu nedenle atomlaşmanın mümkün olduğunca çabuk olması istenir.

AAS'de hava-asetilen alevi en iyi bilinen ve kullanılandır. Birçok element için atomlaşmada iyi bir çevre ve sıcaklık sağlar, ayrıca hava-asetilen alevinin emisyonu oldukça düşüktür bu nedenle çok sayıdaki element için ideal şartlar sağlar. Ancak hava-asetilen alevinin sıcaklığı metal-oksit bağlarının birçoğunu ayrıştırmak için yeterli değildir. Böylece alevde yeterli atom oluşumunu sağlamaz ve spektral olmayan girişimler olur bu nedenle 30 kadar element hava-asetilen aleviyle tayin edilemez.

Alternatif olarak azotperoksit-asetilen alevi kullanılmıştır. Bu alev oldukça düşük yanma hızının olması nedeniyle sıcak alev çok sayıda metal için iyi bir kimyasal, termal ve optik çevre oluşturmaktadır.

Alevli AAS' de iki tür yakıcı kullanılır. Ön karıştırmasız yakıcılarda örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gaz birbirine karışmadan ayrı ayrı taşınırlar ve yakıcı

başlığının hemen çıkışında karışırlar. Günümüzde ön karıştırmalı yakıcılar kullanılır, çünkü bu alev başlıkları minimum girişimlerle tayin yapabilmek için iyi bir çalışma ortamı sağlar. Örnek çözelti pinömatik sisleştirci ile emilir ve bir sis gibi püskürtülür. Sis halindeki örnek yanmanın gerçekleştiği aleve ulaşmadan önce yakıcı ve yanıcı gaz ile tamamen karışır. Alev tekniği özellikle örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa kullanılır.



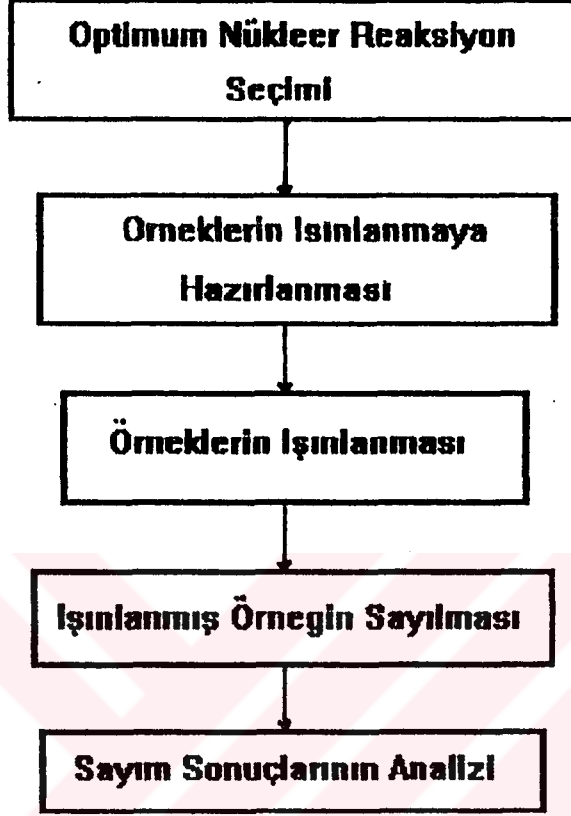
BÖLÜM 3. NÖTRON AKTİVASYON ANALİZİ

Nötron Aktivasyon Analizi çok hassas ve kesin sonuç veren çoklu element analiz yöntemidir[16]. Aktivasyon analizi kimyasal analizlerdeki gibi atomların dış elektronlarıyla değil çekirdek yapısı ile ilgilidir.

Aktivasyon analizinde numune içindeki atomlar; nötronlar, protonlar, fotonlar veya yüklü parçacıklarla bombardıman edilerek radyoaktif hale getirilirler, böylelikle bombardıman eden taneciğin cinsine ve maddenin yapısına bağlı olarak ya aynı elementin izotoplarına ya da değişik elementlerin izotoplarına dönüşürler.

Aktivasyon analizi 1936 ' da G.V. Hevesy ve H. Levy ' nin cevher örneklerinde Europium tayini yapmasından beri uygulanmaktadır. Bu metodun duyarlılığı yüksek nötron akısına sahip nükleer reaktörlerin ortaya çıkmasıyla artmıştır. Nötron kaynaklarının çeşitlenmesi, elementlerin nükleer özellikleri hakkındaki bilgilerin artması ve ayırma gücü yüksek katı-hal dedektörlerinin kullanılmaya başlanması ile Nötron Aktivasyon Analizi çok kullanılan bir eser element analiz yöntemi olmuştur. Analiz hem kalitatif hem de kantitatif yapılır. Numune üzerinde herhangi bir işlem gerektirmeyen ve tahrip etmeden kullanılabilen bir analiz yöntemidir. Bu özelliğinden dolayı da; jeoloji, arkeoloji, metalurji, çevre kirliliği araştırmaları, tarım, veterinerlik, tıp, biyoloji ve endüstri gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Genel olarak nötron aktivasyon analizi aşağıdaki şemada verilen basamaklardan oluşur.



Şekil.3.1- Nötron Aktivasyon Analizinin İşlem Basamakları.

3.1. Nötron Aktivasyon Analizinde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

Nötron aktivasyon analizinde dikkat edilmesi gereken hususların başında analiz için en uygun reaksiyonun seçimi gelir. En uygun reaksiyon seçiminde aşağıdaki durumlar gözönüne alınmalıdır:

1. istenilen aktivite uygun bir ısınlama zamanı içinde gerçekleşmelidir.
2. Üretilen radyoizotop uygun bir yarıömre sahip olmalıdır ($T > \min$)

3. Radyoizotop tarafından yayılan radyasyonun cinsi ve şekli büyük sayım zorlukları oluşturmamalıdır.

4. Minimum sayıda girişim reaksiyonu oluşmalıdır[16].

En uygun nükleer reaksiyon seçimi sadece izotop ve bombardıman eden parçacığa değil aynı zamanda analiz edilen örneğin kompozisyonuna da bağlıdır.

Nötronlar elementlerin çekirdekleriyle başlıca iki tip tepkime verirler:

1. Saçılma

a-) Elastik saçılma

b-) İnelastik saçılma (n, n')

2. Soğurma

a-) Parçacık salınması (n, α), (n, p), ($n, 2n$)

b-) Radyoaktif kapma (n, γ)

c-) Fisyon (n, f)

Bütün bu olayların meydana gelme olasılıkları, hedef çekirdeğin cinsine ve nötronun enerjisine bağlıdır. Radyoaktif ürün çekirdek karakteristik bir yarı ömür ve belli bir modla parçalanarak kararlı hale dönüşür. Genellikle çekirdeklerin % 90 'ı (n, γ) reaksiyonu ile aktiflenir; beta ve onu takip eden bir veya birkaç karakteristik gamma ışını salarak kararlı hale gelir.

Bu karakteristik yarı ömür ve enerji sayesinde elementin tayini yapılır. Birden fazla gamma ışını salınması durumunda bu gamma ışınlarının şiddetlerinin oranları, element tayininde üçüncü bir veri olarak kullanılır. Her radyoaktif çekirdeğin parçalanma şemalarını gösterir tablolar mevcuttur[17].

Nötron aktivasyonunda en uygun nükleer reaksiyon seçiminin yanında numunelerin ışınlamaya hazırlanma şekli de çok önemlidir. Nötron aktivasyon yöntemi kimyasal

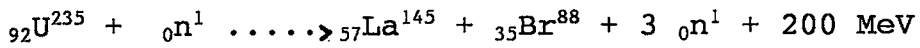
metodlarla bulunamayan elementlerin gözlenmesini sağlayan bir metoddur. Bu yüzden de numuneler ışınlamaya hazırlanırken temiz olarak hazırlanmasına dikkat edilmeli ve daha sonra da temiz kaplarda muhafaza edilmelidir. Numunelerin hazırlanmasında temiz aletler kullanılmalı ve eldivenle çalışılmalıdır[16].

Nötron aktivasyon analizinde kullanılan kaynakların seçimine gelince, kaynakları;

- 1-) Nötron kaynakları
- 2-) Yüklü parçacık kaynakları
- 3-) Fotonlar

şeklinde sıralayabiliriz. Nötron aktivasyon analizinde kullanılan nötron kaynakları ise; reaktörler, hızlandırıcılar ve izotopik kaynaklar olarak sınıflayabiliriz.

Nötron aktivasyon analizi için en yüksek nötron akısı sağlayan kaynak reaktörlerdir. Reaktörler U^{235} 'in zincirleme bölünme reaksiyonu prensibine dayalı olarak çalışırlar. Bu reaksiyon aşağıdaki şekildedir.



Reaktörde açığa çıkan nötronların enerji spektrumu geniştir 0.001 eV - 15 MeV aralığına yayılmıştır.

Hızlı nötronlar ($E > 0.5 \text{ MeV}$)

Epitermal nötronlar ($0.2 \text{ MeV} < E < 0.5 \text{ MeV}$)

Termal nötronlar ($E < 0.2 \text{ MeV}$)

Pekçok elementin termal nötronlarla etkileşme kesidinin büyük olmasından dolayı nötron aktivasyon analizinde termal nötronlar daha çok kullanılır. Ayrıca reaktörler verdikleri akının yüksekliği, akının stabil

oluşu, uzun süreli ışınlamaların yapılabilmesi gibi avantajları vardır.

Yukarıda sözü edilen hususlar dikkate alındıktan sonra, ışınlama esnasında ve sayımların değerlendirilmesi sırasında nötron aktivasyon analizinin hassasiyetini etkileyen birtakım faktörleri de şöyle sıralayabiliriz:

- a-) Reaktördeki nötron akısı
- b-) Işınlama süresi
- c-) Bekleme süresi
- d-) Matris elementlerinden oluşan radyonüklidlerin gama ışınları ve yarı ömürleri
- e-) Gama spektrometrenin ayırma gücü ve verimi

Bu parametrelerin bazıları analiz esnasında optimize edilebilir. Özellikle ışınlama ve sayma olanakları bunda etkilidir[18].

3.2. Nötron Aktivasyon Analizinde Girişimler

Nötron aktivasyon analizinde görülen girişimler iki tiptir:

- 1-) İki farklı radyonüklidin aynı enerjide gama ışını salması.
- 2-) İki veya daha fazla nükleer reaksiyonun aynı radyoizotopu üretmesi sonucu oluşan girişimler.

Birinci tip girişimler, radyonüklidlerin yarı ömürlerinin farklı olması ve bir radyonüklidin birden fazla gama ışını salabilmesi ve böylelikle şiddetlerinden kolaylıkla ayırdedilebilir.

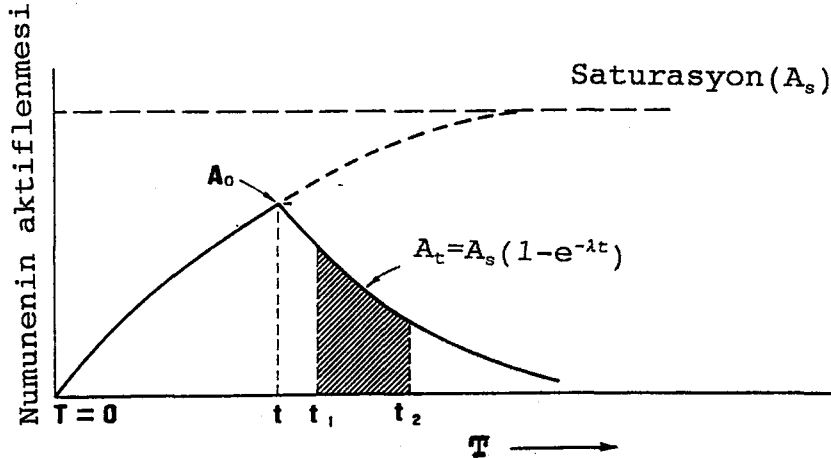
İkinci tip girişimler ise genellikle hızlı nötron reaksiyonlarında görülürler. En çok görülen ikinci tip girişimler:

$\text{Al}^{27} (n, \gamma)$	Al^{28}	$\text{Mg}^{26} (n, \gamma)$	Mg^{27}
$\text{Si}^{28} (n, p)$	Al^{28}	$\text{Al}^{27} (n, p)$	Mg^{27}
$\text{P}^{31} (n, \alpha)$	Al^{28}	$\text{Si}^{30} (n, \alpha)$	Mg^{27}
$\text{Mn}^{55} (n, \gamma)$	Mn^{56}	$\text{Na}^{23} (n, \gamma)$	Na^{24}
$\text{Fe}^{56} (n, p)$	Mn^{56}	$\text{Mg}^{24} (n, p)$	Na^{24}
$\text{Co}^{59} (n, \alpha)$	Mn^{56}	$\text{Al}^{27} (n, \alpha)$	Na^{24}

Araştırma reaktörlerinde hızlı nötron akısı termal nötron akısından çok düşüktür, ayrıca (n, α) ve (n, p) gibi hızlı nötron reaksiyon tesir kesitleri, termal nötron (n, γ) tesir kesitlerinden çok daha düşüktür. Bu sebeple ikinci tip girişimden gelen katkı da küçüktür. Ancak girişimi yaratan radyonüklidin konsantrasyonu analizini yaptığımız radyonüklidin konsantrasyonuna göre daha fazla ise girişimden gelen katkı büyük olacaktır. Bu durumda girişimden gelen katkı girişim veren elementler tek tek ışınlanarak bulunur [18,19,20].

3.3. Nötron Aktivasyon Denkleminden Radyoizotopların Relatif Şiddetlerinin Hesaplanması

Aktivasyonun oluşumu ve bozunma bir şema halinde verilirse (şekil 3.2),



Şekil 3.2. Aktivasyondan sonra örneğin saturasyonu ve bozunması

Numune t süresi boyunca nötron bombardımanına (Φ nötron/ $\text{cm}^2 \text{ sn}$) maruz bırakılıyor. t anı boyunca radyoaktif atomların sayısı ve numunenin aktivitesi (3.1) bağıntısına göre azalacaktır.

$$A_t = A_s (1 - e^{-\lambda t}) \quad (3.1)$$

A_t : t anındaki aktivite
 A_s : saturasyondaki aktivite
 λ : bozunma sabiti

(3.1) bağıntısından da görüldüğü gibi pratikte saturasyon aktivitesine ulaşamaz ($\lambda = 0.693/t_{1/2}$). Örneğin numune 2 yarı ömür kadar süre aktiflenirse $A_t / A_s = \%75$ olur. Numuneyi ışınladıktan sonra saymaya başlandığı ana kadar geçen süreye bekleme zamanı (t_1) denir[21].

Numune t kadar süre aktivite edilirse, numunenin aktivitesi (A_0) şu bağıntıyla belirlenir(3.2),

$$A_0 = \frac{\sigma m_0 N_0 \Phi a S}{W} \quad (3.2)$$

σ : termal etki kesidi (cm^2)
 m_0 : numunenin kütlesi (gr)
 N_0 : avagadro sayısı ($6.023 \cdot 10^{23}$ atom/gr)
 Φ : nötron akısı (nötron/ $\text{cm}^2 \text{ s}$)
 a : numunenin bolluğu
 S : saturasyon faktörü ($1 - e^{-\lambda t}$)
 W : numunenin atomik ağırlığı

Numuneyi aktifledikten sonra t_1 süresi kadar bekletilip, t_2 süresi kadar sayılırsa, sayımların sayısı N_d şu şekilde hesaplanır(3.3),

$$N_d = N_0 (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_3}) \quad (3.3)$$

N_0 : ışınlama bittiği andaki radyoaktif atomların sayısı

$$t_3 : t_1 + t_2$$

Aynı zamanda N_d ;

$$N_d = \frac{N}{\epsilon_{abs} G I_\gamma} \quad (3.4)$$

N : fotopikin altında kalan alan

ϵ_{abs} : intrinsic pik verim değeri

I_γ : geçiş şiddeti

$$G = A/4\pi r^2$$

A : dedektör alanı

r : dedektörle numune arasındaki mesafe

(3.3) ve (3.4) eşitliklerinden teorik ve deneysel sonuçları N_d için birleştirirsek;

$$N_0 = \left(\frac{N}{\epsilon_{abs} G I_\gamma} \right) \left(\frac{1}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_3}} \right) = \frac{A_0}{\lambda} \quad (3.5)$$

(3.2) ve (3.5) eşitliklerinden

$$\lambda \left(\frac{N}{\epsilon_{abs} I_\gamma G} \right) \left(\frac{1}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_3}} \right) = \frac{\sigma m_0 N_0 \phi a S}{W} \quad (3.6)$$

G faktörünü her radyoizotop için aynı olarak alırsak ve $m = N_0 \phi m_0$ olarak tanımlarsak m relatif olarak aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir;

$$m = \frac{N \lambda W}{\epsilon_{abs} I_\gamma \sigma a (1 - e^{-\lambda t}) (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_3})} \quad (3.7)$$

3.4. Nötron Aktivasyon Analizinde Doğruluk ve Kesinlik

Nötron aktivasyon analizinde doğruluk sistematik hatalara bağlıdır.

Kesinlik ise bir deneydeki rastgele hataların miktarının etkisindedir ve deneyin tekrar edilebilirliğidir. Yüksek kesinlik yüksek tekrar edilebilirliktir[18].

Sistematik ve rastgele hataları şu şekilde sıralayabiliriz:

Rastgele hatalar:

- 1-) Sayımdaki istatistikî hatalar
- 2-) Örnek hazırlamadaki kirlilikler
- 3-) Kullanılan aletlerdeki dalgalanmalar

Bu rastgele hatalar üstüste binerek toplanır ve standart sapma ile karakterize edilir.

Sistematik hatalar:

- 1-) Standardın yanlış hazırlanması
- 2-) Kantitatif analizlerde kullanılan standart ve numune arasındaki konsantrasyon ve geometri farklılıklarından doğan hatalar
- 3-) Ölü zaman kaybı
- 4-) Br, Hg ve I gibi bazı elementlerin ışınlama esnasında kaybolması
- 5-) Reaktör akısının ışınlama boyunca sabit kalmaması
- 6-) Transfer zamanının tam olarak belirlenememesinden kaynaklanan hata

Sistematik hataların belirlenmesi ve dolayısıyla da giderilmesi zordur. Bu sebeple çalışma önceden çok iyi bir şekilde planlanmalı ve bu program dahilinde yürütülmelidir.

BÖLÜM 4. ÇALIŞMADA KULLANILAN SİSTEM

4.1.Reaktör

Triga Mark II Eğitim ve Araştırma Reaktörü; hafif su soğutuculu, grafit yansıtıcılı ve % 20 zenginleştirilmiş Uranyum yakıtın Zirkonyum hidrit yavaşlatıcı ile homojen bir şekilde karıştırılmasıyla 69 yakıttan meydana gelen reaktör kalbinde, değişik konumlarda bulunan 3 adet kontrol çubuğunun hareket etmesi ile çalışan açık tank tipi bir reaktördür[22].

Sürekli halde 250 kW ve darbeli halde 1200 MW güç seviyelerine kadar çıkılmaktadır.

Reaktörde açığa çıkan ısı birinci ve ikinci soğutma devreleri yardımı ile atmosfere atılmaktadır. Reaktör kalbi doğal taşınım ile soğutulmaktadır.

Reaktörde minimum kütle ile maksimum akı elde edebilmek amacıyla reaktör; çevresinde, yakıtların alt ve üst taraflarından grafit yansıtıcılar kullanılmaktadır. Böylece nötron kaçağı minimuma indirilmektedir.

Reaktörde birçok deney ve araştırmalar için gerekli nötron ve gama akılarının elde edilebileceği ışınlama düzenekleri aşağıdaki gibidir.

- 1-) Merkezi ışınlama
- 2-) Tavşan sistemi
- 3-) Radyal ışınlama tübü
- 4-) Delici ışınlama tübü
- 5-) Teğetsel ışınlama tübü
- 6-) Isıl kolon
- 7-) Kuru ışınlama tübü

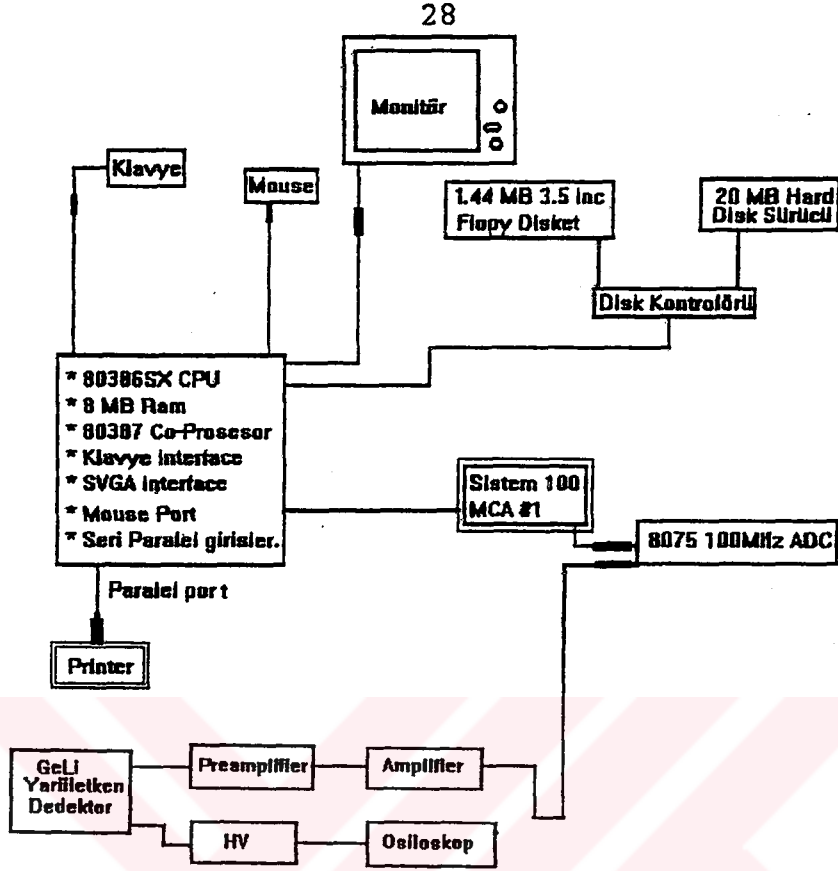
Çalışmada kullanılan sistem Tavşan sistemidir. Tavşan sistemi çok kısa yarı ömürlü izotoplara sahip malzemelerin ışınlamasında kullanılır. Tavşan sisteminde çalışılan termal nötron akısı yaklaşık olarak $1.66 \cdot 10^{12}$ nötron/cm²s'dir.

4.2.Dedektör

Çalışmada kullanılan dedektör XTRA (Extended Range) % 20 verimli ve 0.5 mm berilyum pencere kalınlıklı yüksek saflıkta bir germanyum dedektördür. Yarıiletken dedektör malzemesi p-i-n yapısında bir dioda dönüştürülmüş germanyum kristalidir. Bu kristallerin yapısını band modeliyle anlamak mümkündür; Kristalin valans bandıyla iletkenlik bandı arasındaki yasak bölge genişliği oda sıcaklığında bile valans elektronları için aşılabilecek kadar küçüktür (yaklaşık olarak 2.9 - 3.6 eV) böylece yarıiletken dedektörden elde edilen yük sinyali büyümüş ve istatistik sapma küçülmüştür. İletkenlik bandına foton etkileşmesiyle uyartılan elektronlara ek olarak termal olarak uyartılan elektronlar istatistiksel bir gürültü backgroundu meydana getirirler. Bu gürültüyü minimuma indirmek için dedektör sıvı azot sıcaklığında soğutulmaktadır[23].

Çalışmada kullanılan dedektör Canberra Nuclear Inc. firmasının GX2018 HpGe modelidir. Dedektör için firma tarafından verilen özellikler aşağıda verilmiştir[24].

Relatif Verim	: % 20
Enerji Rezolüsyonu (FWHM)	: 22.0 keV de 0.8 keV
	: 88.0 keV de 0.9 keV
	: 1.33 MeV de 1.8 keV
Pik Compton Oranı	: 1.33 MeV de 48:1
Cd ¹⁰⁹ ; 22 keV ve 88 keV	
Enerjide Verim Oranı	: 20:1



Şekil 4.1. Sistem 100 blok şeması

4.2. Sistem 100

Sistem 100 PC bazlı bir analizör olup tüm spektroskopik araştırmalarda kullanılabilir. PC içine yerleştirilmiş çok kanallı analizör kartı ile analog dijital çeviriciden gelen sinyali kendi mikroişlemcisinde anında değerlendirip hafızasında saklayabilmekte ve bu nedenle PC den bağımsız olarak çalışabilmektedir. Çok kanallı analizör bünyesinde Intel 80186 8 MHz 16 bitlik bir işlemci bulunmaktadır. Bu işlemciyle veriler 16384 kanalda 32 bit hafızada olmak üzere saklanır. Her grupta farklı spektrumlar alınabildiği gibi ekranda bunları ayrı ayrı veya karşılaştırmalı olarak aynı anda ikişer ikişer görebilmekte mümkün.

Spektrumların enerji kalibrasyonları lineer veya ikinci dereceden bir polinomla enerji ve kanal numaraları

verilerek ya da doğrudan bilinen parametrelerden gidilerek yapılabilir. Sistem 100 blok şeması şekil 4.1 de verilmiştir.

4.4. Sampo 90

Sistem 100 de alınan spektrumların değerlendirilmesinde kullanılan bir çok γ spektrum analiz programı vardır. Bunlardan biri olan Sampo 90 GeLi ve HpGe dedektörlerle alınan γ spektrumlarının analizinin hızlı ve doğru olarak yapılmasını sağlayan Micro Sampo ve Sampo software ailesinin son versiyonu olan bir γ spektrum analiz programıdır. Bu programın PC bilgisayarlarda çalışan bu versiyonu ile Sistem 100 de alınan spektrumlar değerlendirilir.

Sampo da pikler lineer veya logaritmik bir background üzerinde gaussien bir tepe ile yanlarda exponansiyel kuyruklara fit edilirler. Program fit işleminde en küçük kareler metodunu kullanır ve ağırlıklı x^2 fonksiyonu minimize edilir[24].

Sampo da enerji kalibrasyonunda Sistem 100 den farklı olarak önce shape kalibrasyonu yapılır; değerlendirilecek spektrumlar için önce izole pikler içeren standart nokta kaynaklara ait spektrumlar alınır ve bunlar analiz edilerek shape parametreleri bulunur. Bu kalibrasyon belli enerjiler için piklerin genişliği ve kuyruk uzunluklarının enerjile değişimini verir. Enerji kalibrasyonu ise; shape kalibrasyonu sonucunda elde edilen kanal numaraları kullanılarak Sistem 100 deki enerji kalibrasyonu gibi lineer veya ikinci dereceden polinoma yapılır.

Sampo da bir spektrum değerlendirilmeden önce bu spektrum için yapılmış shape, enerji ve verim kalibrasyonları çağırılır daha sonra analizi yapılacak spektrum bunların üzerine çağırılarak fite geçilir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Bentonitin Tanısı Amacıyla Yapılan Ön Çalışmalar

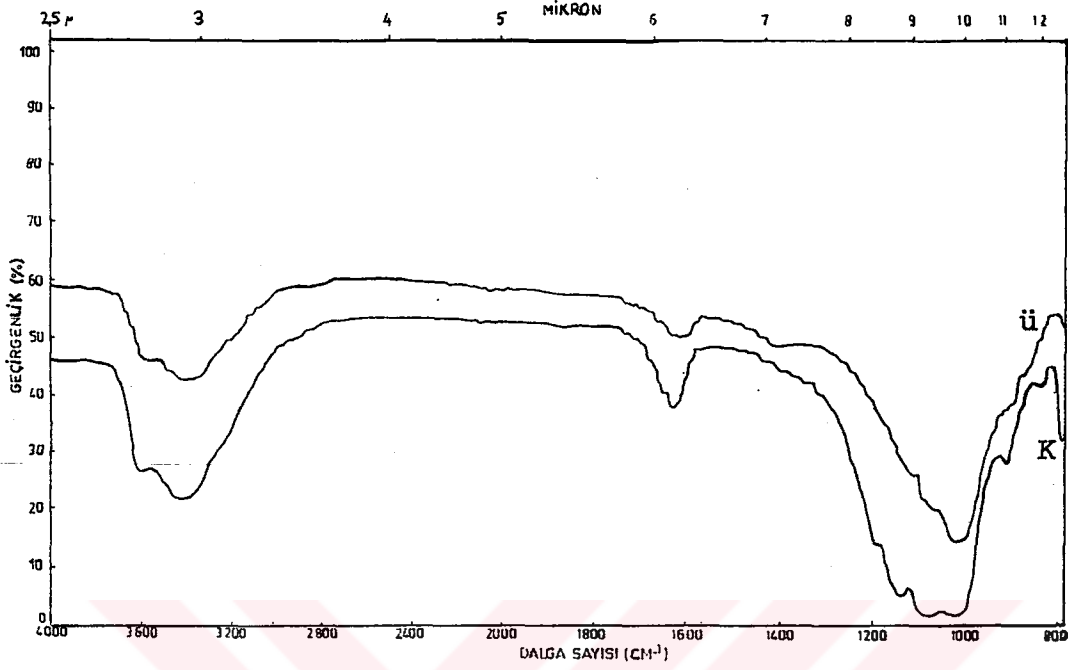
Deneysel çalışmalar Ordu ilinin Ünye; Çankırı ilinin Kurşunlu kazalarından alınan numunelerle yapılmıştır. Ünye numunesi İstanbul Yıldız Porselen fabrikasından, Kurşunlu numunesi Esmag A.Ş.'den alınmıştır. Doğal hali ile Ünye numunesi seramik yapımında, Kurşunlu numunesi döküm sanayiinde kullanılmaktadır.

Doğal numuneler kurutulduktan sonra İTÜ, Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Kürsüsü Laboratuvarında öğütülmüş; 325 mesh'lik (44 μ) eleklerde elenmiş, elek altında kalan kısımla çalışılmıştır.

Numuneler yapılan IR ve DTA analizleri ile bentonitik kil olarak tanımlanmışlardır.

IR analiz çalışmaları Shimadzu IR-400 analiz cihazı ile yapılmıştır. Cihaz numunenin üzerine düşen IR ışığının bir kısmını absorbe etmesi bir kısmında geçirmesi esasına dayanmaktadır. Geçirgenlik ile dalga boyu (veya dalga sayısı) arasında çizilen grafik maddenin bir karakteristiğidir ve tanısında kullanılabilir. Kullanılan cihazın çalışma bölgesi $650-4000\text{ cm}^{-1}$ (2.5-15 μ) arasındadır.

Analiz için numuneler KBr dağıtma ortamı kullanılarak tablet haline getirilmişlerdir. 10 mm'lik bir disk için 8.5 ton/inc² 'lik bir baskı vakumda uygulanmaktadır.



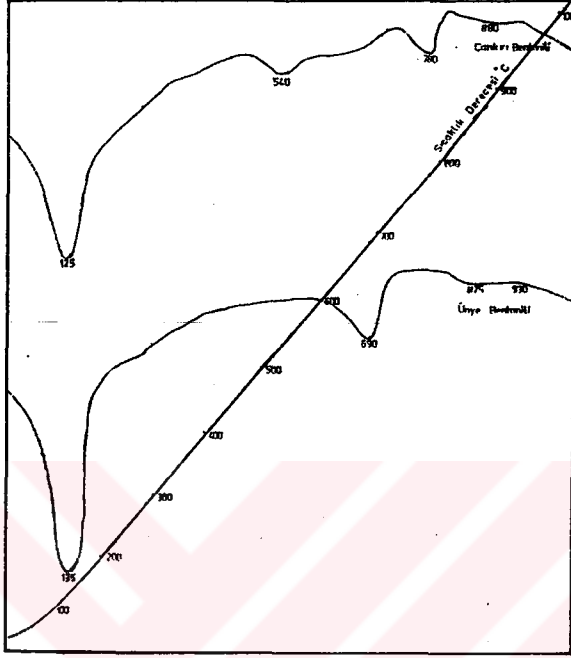
Şekil.5.1. Numunelere ait IR eğrileri.

Şekil.5.1 'deki 2.9 μ (3450 cm^{-1}) bandı kristal yapıdaki suya yaklaşık 6 μ 'deki band tabakalar arasındaki serbest suya aittir. 9.6 μ bandı ise Si-O gerilme bandıdır.

Kurşunlu numunesine ait grafikte de (şekil 5.1) yaklaşık aynı değerlerde bandlar bulunmaktadır ki standart çalışmalar ile karşılaştırma yapıldığında numunelerin bentonitik kil olarak tanımlanabileceği anlaşılmaktadır.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), numunenin ısıtılması sırasında oluşan fiziksel ve kimyasal dönüşümler için geliştirilmiş dinamik bir yöntemdir. Bu dönüşümlerin oluştuğu sıcaklıklar çalışılan numuneler için karakteristiktir. Bunların belirlenmesi ile numunenin içeriği bulunabilmektedir.

Çalışmada Linseis DTA 63 analiz cihazı kullanılmıştır. İnert madde olarak Al_2O_3 kullanılmıştır. Numunelerimize ait DTA termogramı şekil 5.2 'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Numunelere ait DTA termogramlar

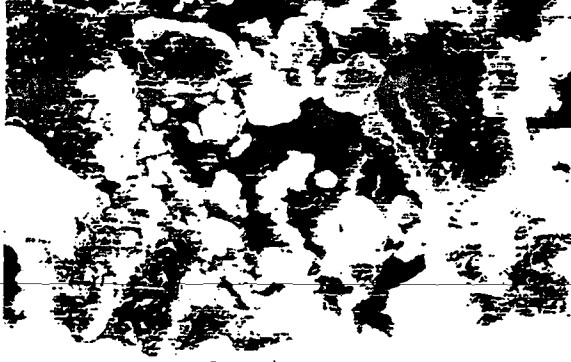
Numunelerin ortalama tane büyüklükleri Malvern marka zetasizer-3 cihazı ile elde edilmiştir. 633 nm dalga boylu lazer ışığının kullanıldığı cihazda tanelerin ışığı saçmalarından yararlanılarak tane büyüklüğü dağılımı sayısal değerler ve şematik olarak elde edilmiştir.

Numunelerin kimyasal içerikleri Perkin Elmer 3030 model atomik absorpsiyon spektrofotometresinde belirlenmiştir. Bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Numunelerin Kimyasal içerikleri

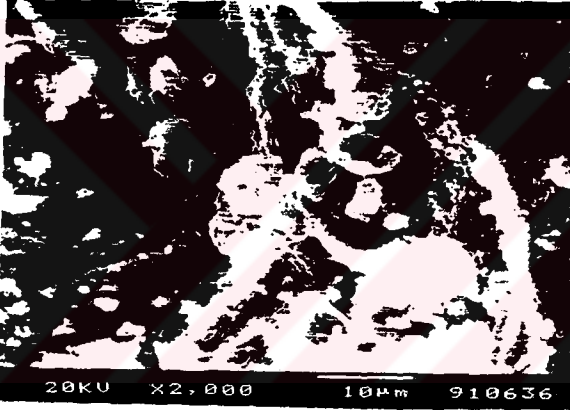
Numune	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %	CaO %	MgO %	Na_2O %	K_2O %
Ünye	70.30	15.0	1.10	0.30	1.60	2.30	1.45	1.20
Kurşunlu	60.6	13.75	3.0	0.32	4.20	1.85	1.41	1.66

Numunelere ait SEM (Scanning Electron Microscopy) görüntüleri şekil 5.3 'de verilmiştir. Görüntüler x2000 büyütülmüştür. Tablet haline getirilen numuneler ince bir karbon tabakası ile kaplanarak alınmıştır.



Ünye

20KV X2.000 10µm 910657



Kurşunlu

20KV X2.000 10µm 910636

Şekil.5.3. Numunelere ait SEM görüntüleri.

5.2. Nötron Aktivasyon Analizi Deneyleri

Yapılan deneylerde, bentonit kil mineralinin kalitatif ve kantitatif içerik tesbiti amaçlanmıştır. Nötron Aktivasyon Analizi yöntemi kullanılarak Ünye ve Kurşunlu yöresine ait kil mineralleri ışınlanarak kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmış sonuçlar Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile bulunan kimyasal sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ünye ve Kurşunlu numunelerine ait çalışmalar farklı sayım koşullarında gerçekleştirilmiştir bu yüzden numunelerin ışınlama ve sayım koşulları ayrı ayrı verilecektir.

5.2.1. Ünye Numunesi İçin Dedektör Verim Eğrisinin Belirlenmesi

Numunelerde kısa yarı ömürlü radyoizotop olabileceği düşünülerek çalışmaya başlamadan önce dedektörle birlikte elektronik sistem ve sayım sistemi İTÜ, Nükleer Enerji Enstitüsü'ne taşınmış böylece transport zamanından kaynaklanabilecek hatalar azaltılmaya çalışılmıştır.

Dedektör Nükleer Enerji Enstitüsü'ne taşındıktan sonra yeni sayım geometrisi (35 cm dedektör-kaynak mesafesi) ve 1.5 mm kalınlıklı Al levha arkasından dedektörün mutlak verimi belirlenmiştir. Bunun için önce, aktiviteleri IAEC tarafından verilmiş olan Ba^{133} , Am^{241} , Cs^{137} , Co^{60} standart kaynakları kullanılmıştır.

Bu nokta kaynaklarla alınan sayımlar Sampo 90'da fit edildi ve bulunan alan değerleri (N) (5.1) eşitliği kullanılarak ϵ_{abs} dedektör verim değerleri hesaplanmıştır.

$$\epsilon_{abs} = \frac{N}{I_y A t} \quad (5.1)$$

Geçiş şiddeti (I_y) değerleri literatürden [17] alınmış, aktiviteler (A) ise 1 Haziran 1977 tarihine ait olarak verilen aktivite değerlerinden gidilerek sayım yapılan gün için hesaplanmıştır. Bulunan ϵ_{abs} değerleri Sampo 90'ın dedektör kalibrasyon menüsünden girilerek dedektör verim eğrisi çizdirilmiştir. Eğrinin daha iyi ve büyük enerjiler (çünkü numuneler Na^{24} 'e ait 2754 keV ve Ca^{49} 'a ait 3084 keV de enerjilere sahip radyoizotoplar içeriyor) için de iyi sonuç verecek nitelikte olması için aktivitesini bilmediğimiz Eu^{152} kaynağı ve numunenin içinde bulunan Na^{24} 'e ait 1368 keV ve 2754 keV'deki pikleri değerlendirilerek relatif ϵ_{abs} değerleri hesaplanmıştır. Bulunan relatif ϵ_{abs} değerleri en küçük kareler metoduna göre kaydırılarak mutlak verim eğrisi üzerinde uygun yerlere yerleştirilmiştir.

Herbir ϵ_{abs} değeri için alandan, aktiviteden ve I_γ 'lardan kaynaklanan hatalar (5.2) eşitliği kullanılarak hesaplandı.

$$\sigma = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_{I_\gamma}^2 + \sigma_N^2} \quad (5.2)$$

σ_A (aktiviteden gelen hata) değerleri nokta kaynaklar için IAEC tarafından verilen referanstan, σ_{I_γ} (geçiş şiddetinden gelen hata) değerleri literatürden [17] ve σ_N (alandan gelen hata) değerleri ise Sampo 90 fit sonuçlarından alındı

Ba¹³³, Am²⁴¹, Cs¹³⁷, Co⁶⁰, Eu¹⁵² ve Na²⁴'e ait 1368 keV ve 2754 keV deki enerjiler için hesaplanan ϵ_{abs} değerleri hatalarıyla birlikte Sampo 90'ın dedektör kalibrasyon menüsünden girilerek verim eğrisi yeniden çizdirildi. ϵ_{abs} değerleri hatalarıyla birlikte Tablo 5.2.' de verilmiştir.

Verim değerlerinin bir eğriye fit edilmesi için Marquardt[25] lineerizasyon metodunu kullanan ve en küçük kareler metoduna göre çalışan bir fortran programı kullanılmıştır. Program on parametreye kadar olan lineer ve lineer olmayan fonksiyonlara fit olabilmekte ve sonuç olarak parametreleri ve hatalarını verebilmektedir.

Tablo 5.2. Dedektörün 35cm ve 1.5 mm kalınlıklı Al için verim değerleri

E_γ (keV)	$\epsilon_{abs} * 10^4$	Mutlak Hata
32.100	9.790	0.757
80.999	21.136	1.505
121.782	17.063	0.233
244.692	11.270	0.232
276.404	10.156	0.541
302.858	9.014	0.450
344.275	7.996	0.139
356.014	7.640	0.374
383.859	7.169	0.363
661.661	4.678	0.327
778.903	3.860	0.086
867.388	3.469	0.103
964.131	3.265	0.053
1112.116	2.930	0.048
1368.643	2.400	0.043
1408.011	2.372	0.010
2754.034	1.274	0.037

Programa (5.3) eşitliğinde verilen fonksiyon verilmiş ve değerler bu fonksiyona fit edilmiştir.

$$\epsilon = \exp(a_1 - (a_2 + a_3 e^{-a_4 E} (e^{-a_5 E}))) \ln E \quad (5.3)$$

$$a_1 = 1.1952 \quad a_2 = 0.7952 \quad a_3 = -1.7302$$

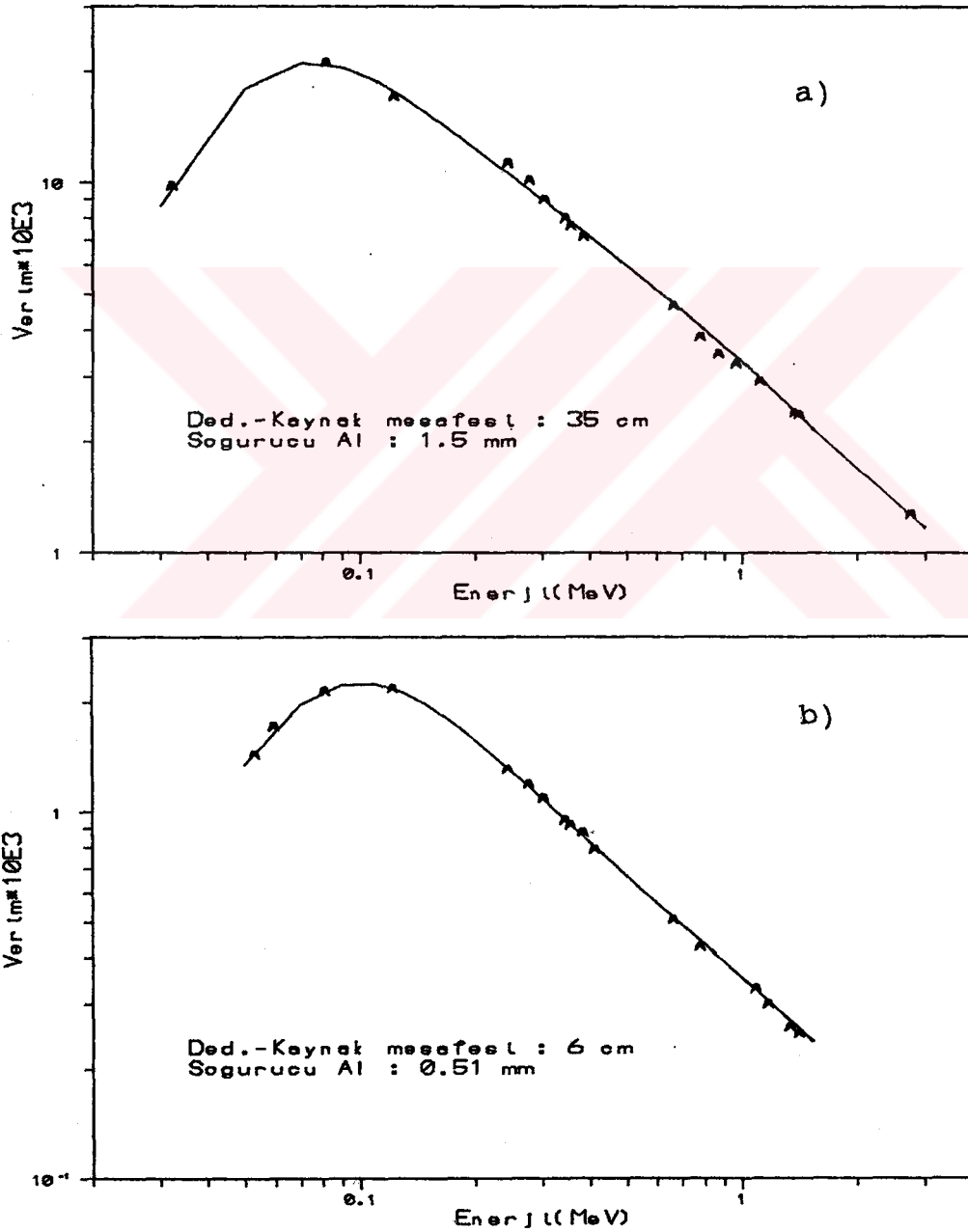
$$a_4 = 39.9227 \quad a_5 = -0.1454$$

değerleri fit fonksiyonundan bulunan katsayılardır. Fit sonucu bulunan değerler tablo 5.3. 'de verilmiştir. Bu değerler dedektör verim değerleri olarak alınmış ve Ünye numunesinin analizinde kullanılmıştır.

Tablo 5.3. Fit sonucu bulunanan ϵ_{abs} değerleri

E_γ (keV)	$\epsilon_{abs}10^4$	Mutlak Hata
32.100	9.804	0.757
80.999	20.988	1.505
121.782	17.648	0.233
244.692	10.538	0.232
276.404	9.579	0.541
302.858	8.914	0.450
344.275	8.057	0.139
356.014	7.846	0.376
383.859	7.391	0.363
661.661	4.743	0.327
778.903	4.127	0.086
867.388	3.756	0.103
964.131	3.416	0.053
1112.116	2.991	0.048
1368.643	2.436	0.043
1408.011	2.366	0.010
2754.034	1.274	0.037

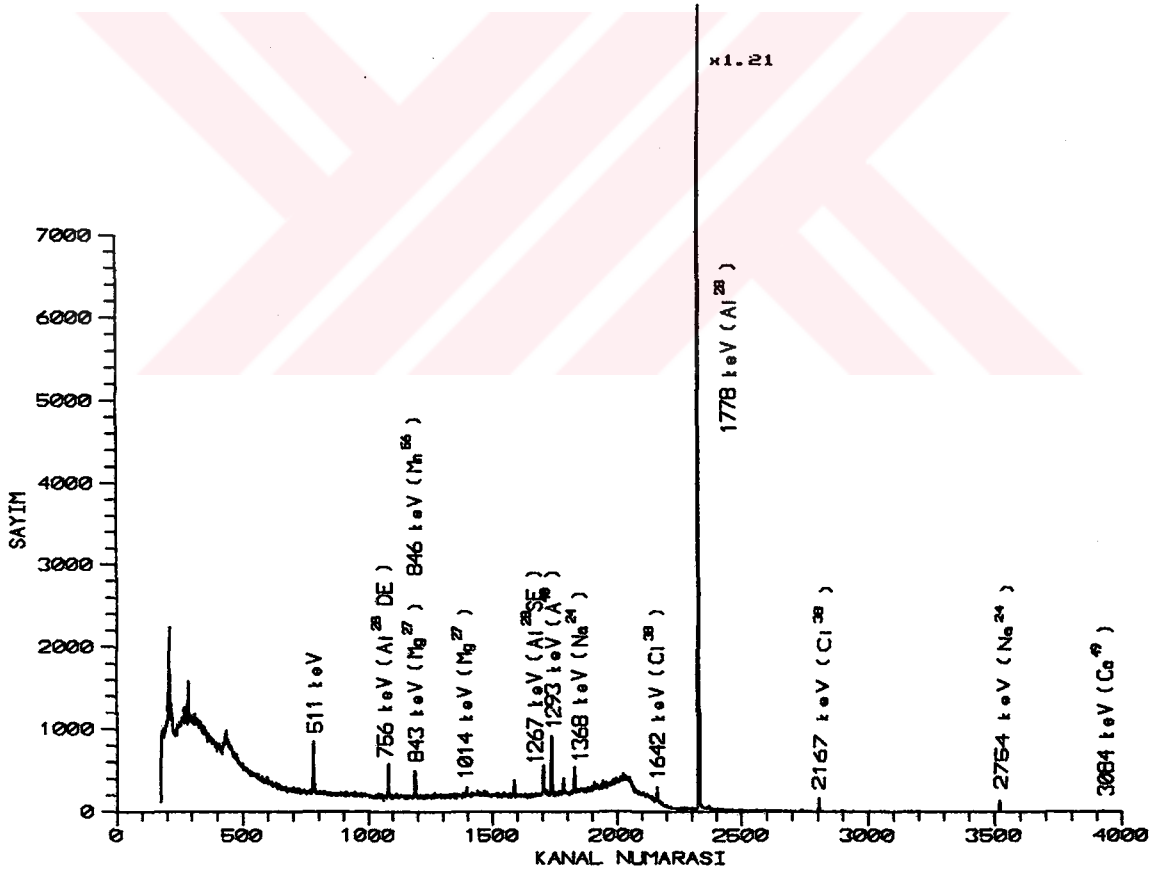
Kurşunlu numunesinin sayımları İTÜ, Fizik Bölümü, Nükleer Enerji Araştırma Laboratuvarında alınmış, bu nedenle daha önceki çalışmalarda 6cm sayım geometrisine göre hesaplanmış olan dedektör verim değerleri kullanılmış, yeni bir dedektör verim eğrisi hesaplanmamıştır. Ünye ve Kurşunlu numuneleri için kullanılan dedektör verim eğrileri şekil (5.4.a) ve şekil (5.4.b)'de verilmiştir.



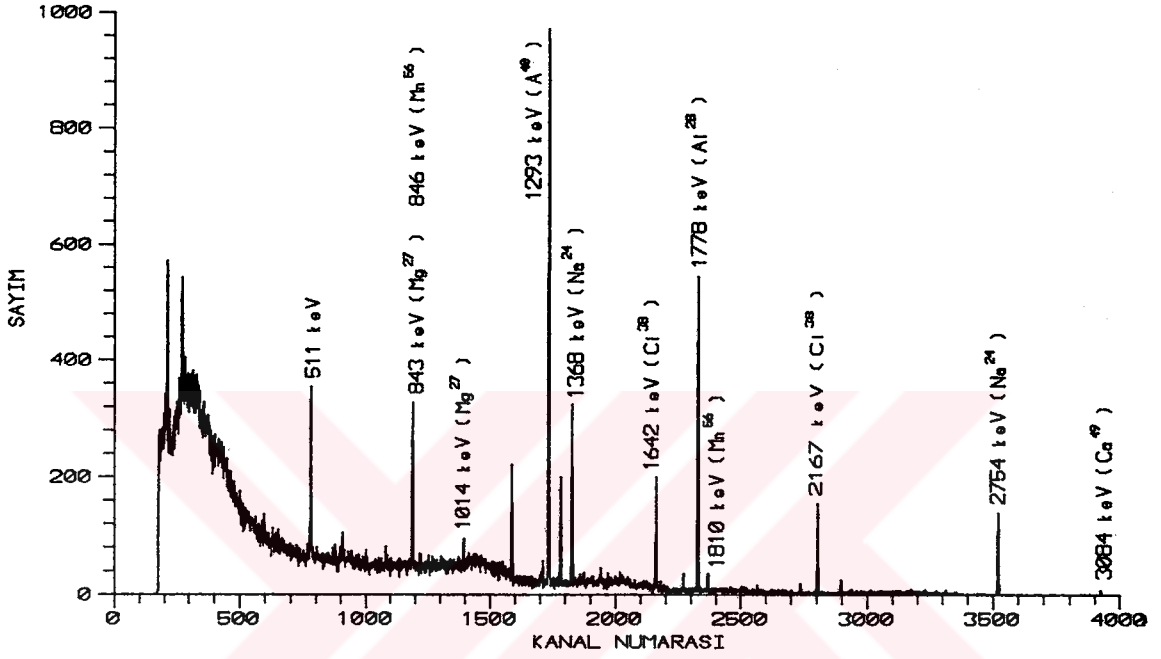
Şekil 5.4. a) Ünye numunesi için kullanılan dedektör verim eğrisi b) Kurşunlu numunesi için kullanılan dedektör verim eğrisi

5.2.2. Numunelerin Işınlanması

Ünye yöresine ait bentonitik kil numunesi ışınlamaya geçilmeden önce Nükleer Enerji Enstitüsü'nde Mettler H54AR marka hassas tartıda 12 mg (toz) olarak tartılmış ve stretch folyolara sarılmıştır. Işınlamaya hazır hale getirilen numuneler N.E.E.'deki Triga-Mark II tipi reaktörde, Tavşan sistemiyle 6.5 dakika ışınlanmış ve 1.5 dakikalık 8 spektrum alınmıştır. Bu spektrumlarda kısa ve uzun yarı ömürlü radyoizotoplar gözlenmiştir. Ünye numunesine ait spektrumlar şekil 5.5.a ve şekil 5.5.b'de verilmiştir.

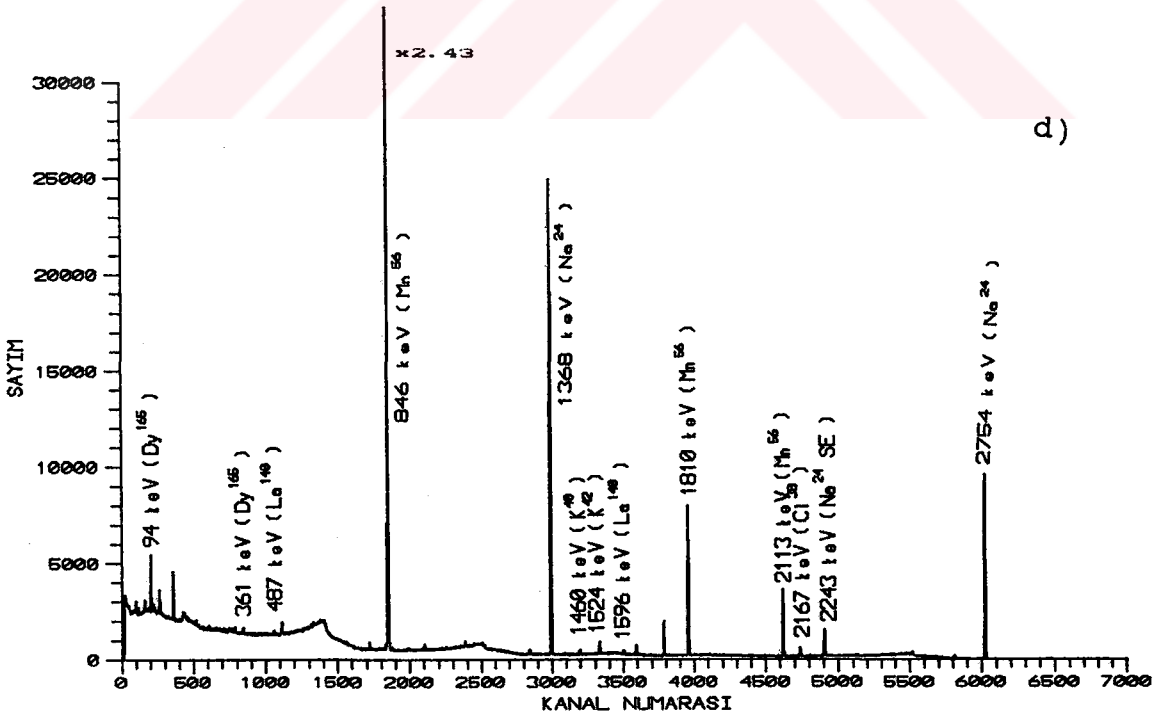
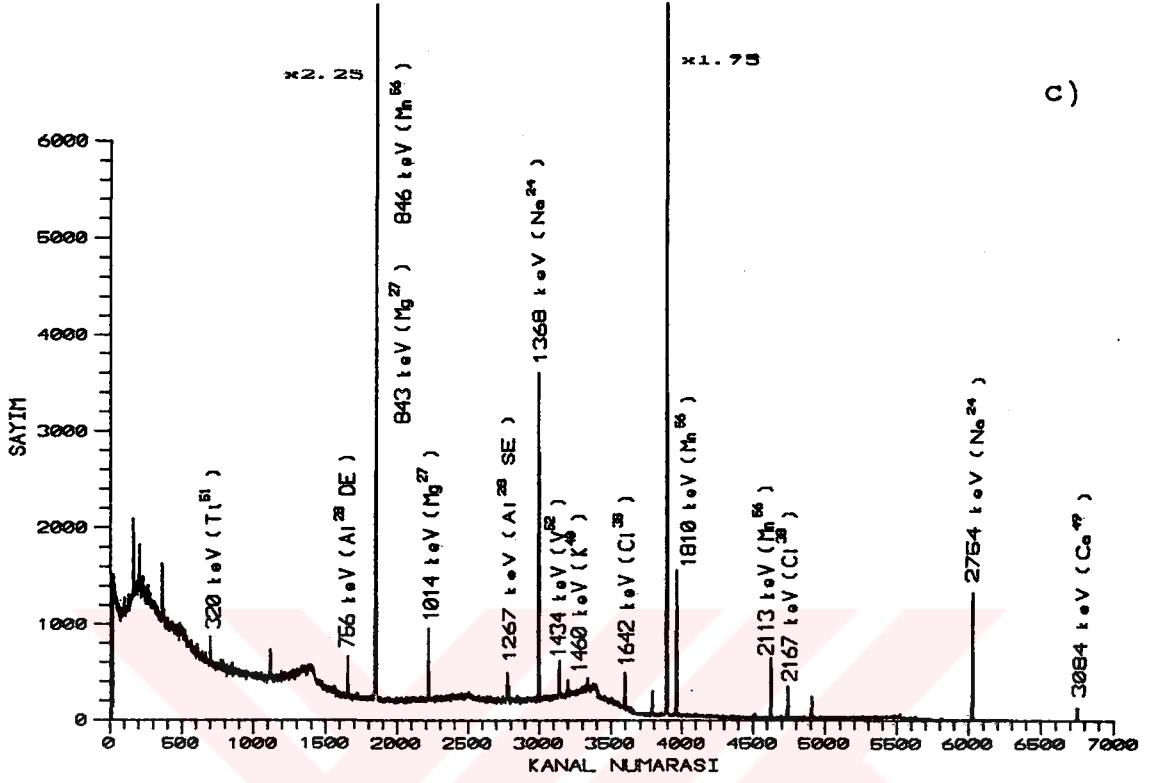


Şekil 5.5. a) Ünye numunesine ait 3. dakika sonunda alınan spektrum



Şekil 5.5.b) Ünye numunesine ait 12. dakika sonunda alınan spektrum

Kurşunlu numunesi, Mettler H54AR marka tartı aletinde 10.4 mg olarak tartılmış, N.E.E. reaktöründe tavşan sisteminde 5 dk. süre ile ışınlanmıştır. Işınlanan numune en kısa sürede (10 dk.) Fizik Bölümü Nükleer Enerji Araştırma Lab.'na getirilmiş burada 15 dk.'lık bir spektrum alınmıştır. Yaklaşık 2 saat sonra ikinci bir sayım daha alınmıştır. Böylece Kurşunlu numunesine ait kısa ve uzun ömürlü radyoizotopların görülmesi amaçlanmıştır. Kurşunlu numunesine ait spektrumlar şekil 5.5.c ve şekil 5.5.d' de verilmiştir.



Şekil 5.5.c) Kurşunlu numunesine ait 25 dk. sonra alınan spektrum d) 2 saat sonra alınan spektrum

BÖLÜM 6. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE SONUÇLAR

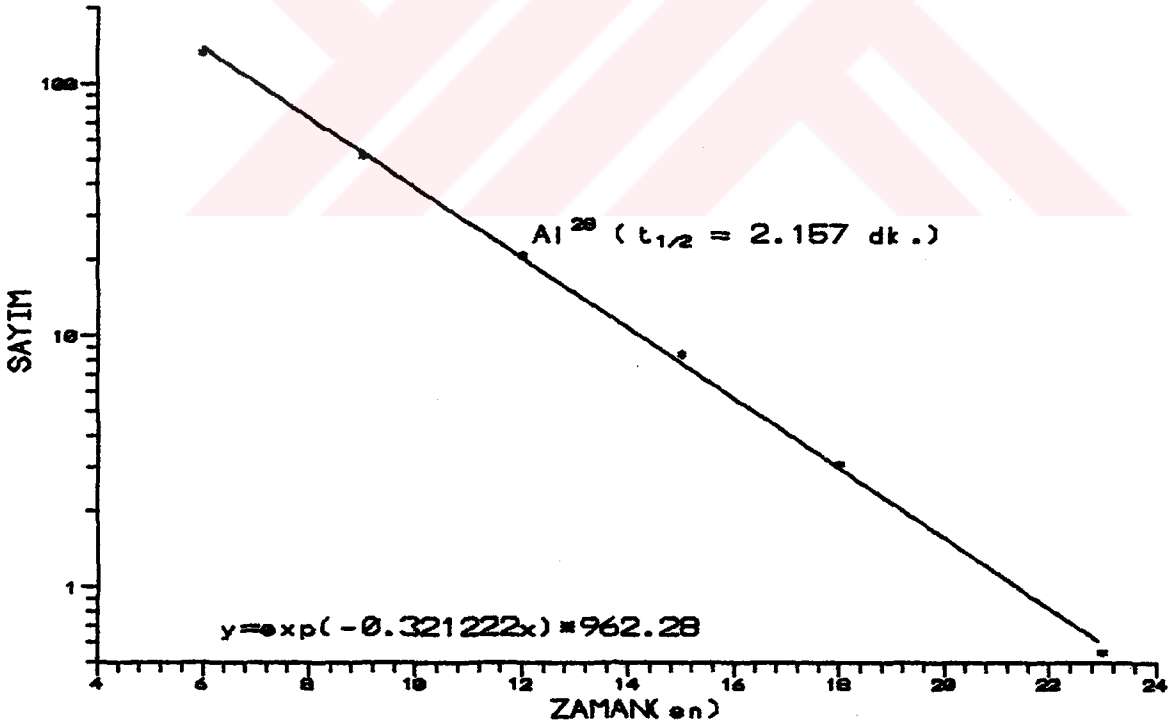
Ünye ve Kurşunlu numunelerine ait sayımlar alındıktan sonra bunlar Sampo 90 analiz programında shape, enerji ve dedektör verim kalibrasyonları üzerine çağırılarak fit edilmiştir. Fit sonuçları incelendiğinde numunelerde kimyasal analiz sonuçlarına paralel olarak Al^{28} , Mg^{27} , Na^{24} , K^{40} , Ca^{49} , Ti^{50} 'in yanında Mn^{56} , V^{51} , Cl^{38} , K^{42} , Dy^{165} , La^{140} gibi eser elementlerde bulunmuştur.

Tablo 6.1. Numunelere ait radyoizotopların nükleer özellikleri.

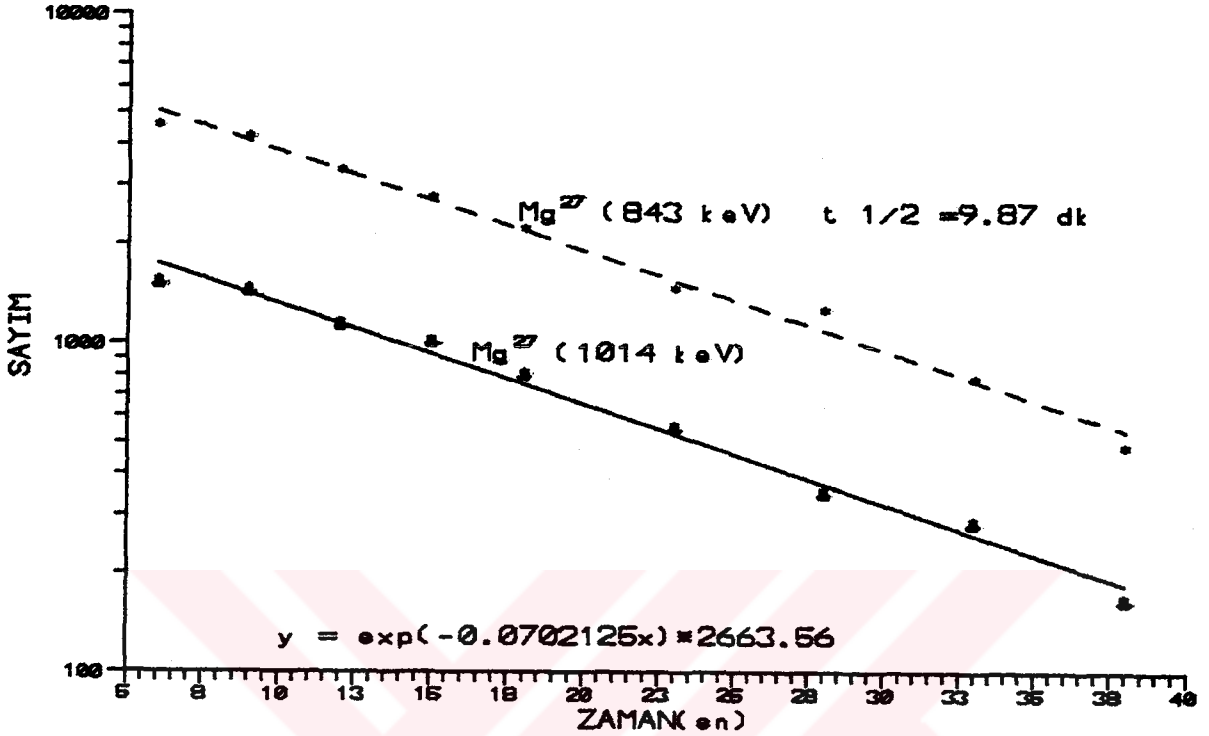
Element	Hedef Çekirdek	Doğal Bolluk	Ürün Çekirdek	Yarı Ömür	Termal Etki Kesiti (barn)	E_{γ} (keV)
Na	Na^{23}	100	Na^{24}	15.03 s	0.13	1368.57(99.994) 2754.1 (99.98)
Mg	Mg^{26}	11.01	Mg^{27}	9.46 dk	0.038	843.87 (71.8) 1014.55(28)
Al	Al^{27}	100	Al^{28}	2.24 dk	0.230	1778.89 (100)
Cl	Cl^{37}	24.23	Cl^{38}	37.29 dk	0.403	1642.63 (32.5) 2167.52 (44)
K	K^{39}	93.3	K^{40}	1.27710^9 y	1.96	1460.94 (10.7)
K	K^{41}	6.7	K^{42}	12.361 s	1.46	1524.78 (100)
Ca	Ca^{48}	0.19	Ca^{49}	8.719 dk	1.1	3084.64 (92.1)
Ti	Ti^{50}	5.3	Ti^{51}	5.8 dk	0.179	320.22 (92.9)
V	V^{51}	99.75	V^{52}	3.746 dk	4.88	1434.19 (100)
Mn	Mn^{55}	100	Mn^{56}	2.578 s	13.3	846.78 (98.9) 1810.64 (27.8) 2113.1 (14.3)
La	La^{139}	99.91	La^{140}	40.27 s	90	487.18 (45) 1596.44 (100)
Dy	Dy^{164}	28.2	Dy^{165}	2.334 s	1000	94.72 (4260) 279.87 (593) 361.66 (1000)

Numunelere ait analiz sonuçlarından bulunan radyo-izotoplar tablo 6.1'de verilmiştir.

Aktivasyon analizi yönteminde radyoizotopları tanımak amacıyla kullandığımız metodlar; radyoizotopların spesifik enerjileri, her enerjinin geçiş şiddetleri (I_γ) oranı ve yarı ömürleridir. Çalışmada sadece kısa yarı ömürlüler (Ünye numunesine ait) için yarı ömür grafikleri çizdirilerek radyoizotopların yarı ömürleri hesaplanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla Al^{28} ve Mg^{27} 'nin yarı ömürleri hesaplanmıştır. Al^{28} ve Mg^{27} 'ye ait yarı ömür grafikleri şekil 6.1 ve şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil.6.1. Al^{28} 'ye ait yarı ömür grafiği



Şekil.6.2. Mg^{27} 'ye ait yarı ömür grafiği

Al^{28} 'in yarı ömrü hesaplandığında 2.19 dk. (literatürdeki değeri 2.24 dk.), Mg^{27} 'nin yarı ömrü ise 9.8 dk. (literatürdeki değeri 9.46 dk.) olarak bulunmuştur. Yarı ömürlerdeki bu hataların transport zamanı hesaplarındaki hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nötron aktivasyonu ile yapılan deneylerde doğruluğu etkileyen en önemli faktör ışınlama anındaki akıdır. Hesaplarımızda bu akıyı belirleyecek standart numunemiz olmadığından dolayı, çalıştığımız numuneler için mutlak içerik değerlerini veremedik. Ancak verilecek olan değerlerin relatif olduğu düşünülerek avogadro sayısı ve geometri faktörü de akının yanında ihmal edilmiştir. Sonuç olarak numunelere ait relatif içerik değerleri (3.7) eşitliğine göre hesaplanarak, bulunan değerler tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Numunelerin AAS ve NAA ile relatif olarak bulunan şiddetlerinin oranları

		Al/Ti	Ti/Ca	Ca/Mg	Mg/Na	Na/K
Ünye	Atomik Absorpsiyon Yöntemi ile	44.16	0.16	0.83	1.28	1.08
	Nötron Aktivasyon Analizi ile	-	-	0.97	1.28	-
Kurşunlu	Atomik Absorpsiyon Yöntemi ile	37.9	0.06	2.59	1.11	0.75
	Nötron Aktivasyon Yöntemi ile	35.9	0.09	1.45	1.97	0.75

Atomik absorpsiyon metodu ile karşılaştırıldığında Al ve Mg elementlerinde görülen farklılıkların bölüm 3'deki Nötron aktivasyon analizindeki girişimler kısmında da anlatıldığı gibi girişim reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak tüm deneysel verileri değerlendirecek olursak ;

Nötron aktivasyon işlemi ile radyoaktif hale getirilen iki farklı bentonitik kil örneğinin kalitatif olarak içeriklerinin belirlenmesi çalışmaları neticesinde bu tekniğin bu tür analizler için uygun olduğu anlaşılmıştır. Kimyasal analitik yöntemlerle belirlenen elementlerin yanı sıra eser elementlerin varlığının anlaşılması yöntemin bir üstünlüğüdür. Yöntemin aynı anda bir elementten fazlasını ölçebilme yeteneği, tahrip edici olmaması, aynı bir elementin değişik izotoplarını belirleyebilmesi, çok az miktarda numuneye gerek duyulması gibi nedenlerden dolayı toprak içeriklerinin tesbitinde önerilebilecek bir yöntemdir. Ancak yöntem uygulanırken homojen olmayan nötron akısından, perdelenmeden, ıslamlama kaplarından geçen bulaşıklıktan, sayım ve transport zamanlarının iyi

hesaplanamamasından; kantitatif analizlerde ise örnek ve standardın büyüklük ve içerik bakımından uyuşmaması gibi sorunlardan doğabilecek hatalardan kaçınılmalıdır.

Nötron aktivasyon analizinin bir diğer olumsuz yanı da nötron etkileşme kesiti küçük olan elementlerin (numunele-
rimizdeki Si ve Fe'de olduğu gibi) yeterli süre ışınlanma-
dıkları durumlarda gözlenememesidir.

Nötron aktivasyonu analizi kil numunelerinin içerdiği elementler ve eser elementlerin yanısıra onların karakter-
istik bir özelliği olan katyon değiştirme işlemlerinin kontrolü konusunda da kullanılabilir. Bentonitik killerin tabakaları arasında bulunan ve bir çözelti ile muamele edildiğinde çözelti katyonu ile yer değiştirebilen katyon-
lar genelde alkali ve toprak alkali grubundandır (Na, K, Ca...). Bu katyonlar numunenin pekçok özelliğini ve dolayısıyla endüstrideki kullanım alanlarını etkileyen en önemli faktördür. Doğada bulunan bentonit katyon de-
ğiştirme işlemi ile istenen forma sokulabilir. Bu işlemin tam olarak yapılıp yapılamadığı nötron aktivasyon yöntemiyle; katyon değiştirilmiş ve değiştirilmemiş numuneler aynı koşullarda ışınlanıp spektrumları alındığında içerdikleri radyoizotoplara ait piklerden ve şiddetlerinden anlaşılacaktır. Devam edecek olan çalışmamızın bundan sonraki amacı bu doğrultuda olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] OLPHEN, H.V., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", New York, (1963).
- [2] WORRALL, W.E., "Clays their nature, origin and general properties", Macklaren and Sons. London, (1968).
- [3] SEARLE, B.A. and GRIMSHAW, R.W., "The Chemistry and Physics of Clays and other Ceramic Materials", Ernest Bern Limited, London, (1960).
- [4] GÜNGÖR, N., YELKENKAYA, A., Yıldız Üniversitesi Dergisi, İstanbul, 1-4, (1991).
- [5] GÜNGÖR, N., İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi, İstanbul, cilt.50, sayı.4, (1992).
- [6] GÜNGÖR, N., ERZAN, A., VI. Ulusal Kil Sempozyumu, B.Ü., İstanbul, 8-11 Eylül, (1993).
- [7] GÜNGÖR, N., YELKENKAYA, A., İTÜ Dergisi, İstanbul, cilt.46, no.4, (1988).
- [8] GÜNGÖR, N., YELKENKAYA, A., Bulletin of the Technical University of Istanbul, İstanbul, vol.42, no.4, (1989).
- [9] GÜNGÖR, N., DİLMAÇ, Ş., Powder Handling and Processing, Germany, n.3 (in press), (1995)
- [10] RORAL, S.M., "Introduction to Colloid Chemistry", Interscience Publishers INC., (1959).
- [11] BOLT, G.H., Proc. Int.Clay Conf. pp. 304-308, (1984).
- [12] ERTEN, H.N., EYLEM, C., Radiochimica Acta, München, 44/45, 147-151, (1988).
- [13] HATİPOĞLU, S., GÖKTÜRK, H., ERTEN, H.N., The Science of the Total Environment, Amsterdam, 69, 269-296 (1988).
- [14] ÖZLEN, O.T., ERKALFA, H., "Türkiyede Ticari Bentonit Killerin Özellikleri ve Kullanılış Alanlarının Tespiti", Marmara Araştırma Enstitüsü, Tübitak Proje no.04-7652-1, (1977).

- [15] DOUGLAS, A.S., "Principles of Instrumental Analysis, ABD, Sounders College Publishing, (1985).
- [16] TSOULFANIDIS, N. "Measurment and Dedektion of Radiation", McGraw Hill Box Corp., A.B.D., (1983).
- [17] LEDERER, C.M., SHIRLEY, V.S., "Table of Isotopes", New York, Jhon Willey and Sons, (1978).
- [18] SEVİMLİ, H., Enstrumental Nötron Aktivasyon Analizi Kursu, İstanbul, 5-9 Mart (1990).
- [19] RANDA, Z., J. Radioanalytical Chem., vol.11, pp 314 (1972).
- [20] RANDA, Z., VOGECKY, M., BENADA, J., J. Radioanalytical Chem., vol.46, pp.95-107, (1978).
- [21] DUGGAN, J.R., "Laboratory Investigations in Nuclear Science, U.S.A., The Nucleus Inc., (1988).
- [22] Triga Mark-II Reactor Mechanical Operation and Maintance Manual, Genarel Atomic E-117-704, (1978).
- [23] KNOLL, G.F., "Radiation Dedektion and Measurement", New York, Jhon Wiley and Sons, (1979).
- [24] CANBERRA INC. Canberra Catalog Edition Eight, Canberra Industries, Inc, U.S.A.
- [25] ÖZBEN, C.Ş., U^{235}/U^{238} İzotopik Oranının Pasif Gama-Işını Spektroskopisi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, (1993).

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
TEKNOLOJİ VE ARAMA BAKANLIĞI**

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında İstanbul'da doğdu. KocaMustafaPaşa Lisesi'nden 1988 yılında mezun olduktan sonra, aynı yıl İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 1992 yılında lisans derecesini aldı. 1994 yılından beri İTÜ, Fizik Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmalarına devam etmektedir.

