M1/79-01

İYONLAŞTIRICI IŞINLARIN ATIK SULARIN ARITILMASINA UYGULANMASI

Proje Kod.No: 75-01-03-101

Kesin Rapor

Proje Direktörü: Prof.Dr.Turgut İ.Balkaş
Yardımcı Araştırıcı: Y.Kimyager Cemal Syadam
" " : " Mete Sunay
" " : " Jean Özmirza

Bu çalışma, Başbakanlık Atom Enerjisi Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Mart,1979.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
I.	GİRİŞ	1
1.2	Organik Kirleticilerin Temizlenmesi	2
1.2.1	Biyolojik Temizleme Metodu	2
1.2.2	İyonlaştırıcı Işınların Uygulanması	4
1.3	Radyasyonun Sulu Çözeltilere Etkisi	5
1.4	Radyoliz Ürünlerinin Sulu Çözeltilerin Temizlenmelerinde Önemi	9
1.5	Daha Önceki Radyasyon Uygulamaları	13
II.	REAKTİFLER VE DENEYLER	15
2.1	Cihaz	15
2.2	Reaktifler	19
2.3	Uygulanan Yöntemler	20
2.4	Analitiksel Yöntemler	23
III.	SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI	28
3.1	Kaynak Şiddeti Tayini	28
3.2	Kloroformun Havasız Sulu Ortamlarda Parçalanması	29
3.3	Kloroformun Havalı Sulu Ortamlarda Parçalanması	43
3.4	Triklorofluorometan'ın Sulu Çözeltilerde Radyasyonla Parçalanması	49
3.5	Difluorokloro metan'ın Sulu Çözeltilerde Radyasyonla Parçalanması	58
	SONUÇ	62
IV.	REFERANSLAR	66

I. GİRİŞ

Çevredeki Basit Organik Bileşikler

Teknolojinin her geçen gün a tan miktarlarda ortaya çıkardığı binlerce değişik madde, endüstride, ziraatte, nakliyede ve ev hayatında kullanıldıktan sonra, çevredeki su depolarında birikim gösterir. Bazı maddeler ise, bilinen toksitelerine ve tabiattaki parçalanma zorluklarına rağmen, kasıtlı olarak su yollarına atılırlar[1]. Organik kimyasal maddeler; örneğin; aromatikler klorlu hidrokarbonlar çoğu kez nehirlere göllere atılırlar. Klorlu hidrokarbon üreten fabrikalar bu çeşit kirlenmenin ana kaynağı olmaktadır[2].

Bu çalışmanın amacı, basit fakat endüstride geniş kullanım alanları olan klorlu hidrokarbonları içeren suların iyonlaştırıcı ışınlarla parçalanması mekanizmalarını incelemektir.

Kullanılan maddeler triklorofloro metan, dikloro floro metan ve kloroformdur. İlk iki madde endüstride kullanılan sprey'lerin basınç oluşturan gazı olarak ve soğutucu gazı olarak geniş kullanım alanları bulmaktadır. Bunlardan başka plastik, film, elastomer, yağlama, çözücü ve yangın söndürme alanlarında da kullanılmaktadır[3.4].

Klorlu flourlu karbonlar kimyasal reaksiyonlara karşı aktif olmadığından, atmosferin üst tabakalarına kadar çıkıp, güneşin zararlı UV radyasyonundan dünyayı koruyan ozon ile reaksiyona girip, bu tabakaların incelmesine yol açarlar[5]. Stratosferin diklorodifloro metan ve triklorofloro metan'ın toplandığı yer olduğu ve UV radyasyonu ile ortama çıkan

I. GİRİŞ

Çevredeki Basit Organik Bileşikler

Teknolojinin her geçen gün a tan miktarlarda ortaya çıkardığı binlerce değişik madde, endüstride, ziraatte, nakliyede ve ev hayatında kullanıldıktan sonra, çevredeki su depolarında birikim gösterir. Bazı maddeler ise, bilinen toksitelerine ve tabiattaki parçalanma zorluklarına rağmen, kasıtlı olarak su yollarına atılırlar[1]. Organik kimyasal maddeler; örneğin; aromatikler klorlu hidrokarbonlar çoğu kez nehirlere göllere atılırlar. Klorlu hidrokarbon üreten fabrikalar bu çeşit kirlenmenin ana kaynağı olmaktadır[2].

Bu çalışmanın amacı, basit fakat endüstride geniş kullanım alanları olan klorlu hidrokarbonları içeren suların iyonlaştırıcı ışınlarla parçalanması mekanizmalarını incelemektir.

Kullanılan maddeler triklorofloro metan, dikloro floro metan ve kloroformdur. İlk iki madde endüstride kullanılan sprey'lerin basınç oluşturan gazı olarak ve soğutucu gazı olarak geniş kullanım alanları bulmaktadır. Bunlardan başka plastik, film, elastomer, yağlama, çözücü ve yangın söndürme alanlarında da kullanılmaktadır[3.4].

Klorlu flourlu karbonlar kimyasal reaksiyonlara karşı aktif olmadığından, atmosferin üst tabakalarına kadar çıkıp, güneşin zararlı UV radyasyonundan dünyayı koruyan ozon ile reaksiyona girip, bu tabakaların incelmesine yol açarlar[5]. Stratosferin diklorodifloro metan ve triklorofloro metan'ın toplandığı yer olduğu ve UV radyasyonu ile ortama çıkan

klor atomlarının ozon ile reaksiyona girdiği saptanmıştır.[6]

Trikloroflorometan ve diklorodifloro metan dünyadaki klorlu hidrokarbon üretiminin % 10 oranındadır. Dünyadaki tüm klorlu hidrokarbon üretimi ise 10^{10} ila 10^{12} gm/ yıldır. Böyle bir üretim düzeyinde % 1 oranında olabilecek buharlaşma kaybının çevreye önemli bir miktar kirletici katacağı ortadadır[7].

Kloroform'da basit yapıda olmasına rağmen endüstride geniş kullanım alanları olan bir maddedir. 8.2×10^{10} gm/yıl oranında üretilir. Endüstride çözücü olarak, tıpta uyuşturucu olarak ta kullanılır.

I.2. Organik Kirleticilerin Temizlenmesi

Kirli sularda bulunan çözünmüş organik ve inorganik bileşiklerin giderilmesi önemli bir sorundur ve bu sorun bugünkü temizleme ünitelerinde biyolojik yöntemlerle çözümlenmektedir. Biyolojik temizleme ünitelerinin esası, tabiatın kendi kendine uyguladığı temizleme metodlarına dayanır.

I.2.1. Biyolojik Temizleme Metodu

Biyolojik reaksiyonlar havalı, havasız ve fotosentetik reaksiyonlar olarak sınıflandırılır ve her üçü de kirli suların temizlenmesinde önemli yöntemler olarak yer alır.

Her üç halde de hücrenin yapıcı bloklarından olan organik veya inorganik haldeki karbon, oksijen, hidrojen, azot ve fosfor inorganik, çözünebilir sonlanma ürünlerine yükseltgenirler. İdeal bir parçalanmada istenilen ürünler CO_2, O_2, ve metan gazlarıdır. Bazı gazlar ve uçucu maddeler

örneğin H_2S, aminler, merhaptanlar istenmeyen ürünlerdir, çünkü bu maddeler temizleme ünitesi çevresinde hava kirliliği problemleri yaratırlar.

Biyolojik reaksiyonların stokiyometresi işlem üzerinde asıl rolü oynayan mikroorganizmalarla ve çevresel faktörlerle orantılıdır(8).

Havalı, havasız ve fotosentetik işlemler için net raksiyonlar şöyle verilebilir.

Havalı.

$$\text{Organik Maddeler} + O_2 \xrightarrow{\text{Havalı Mikroorganizmalar}} CO_2 + H_2O$$

Havasız.

$$\text{Organik} \xrightarrow[\text{Mikroorganizma}]{\text{Anaenobik.}} CO_2 + CH_4 + H_zO$$

Fotosentetik.

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{Mikroorganizma}]{\text{Fotosentetik}} O_2$$

Bu üç işlem aynı reaktörün üst orta ve alt kısımlarında aynı anda olabilir. En çok arzu edilen ürünler havalı biyolojik reaksiyon sonucu oluşan ürünlerdir. Fakat bu reaksiyon oksijen harcayan bir reaksiyondur ve temizlenen sulardaki organik madde miktarı arttıkça oksijene olan ihtiyaç da oranlı olarak artar. Bu nedenle oksijen, biyolojik temizleme ünitelerinde önemli bir kısıtlayıcı faktördür, ve biyolojik temizleme üniteleri, oksijen için yeni ve büyük bir pazarlama imkânı oluşturmaktadır.(9)

Bir biyolojik temizleme ünitesinde, reaksiyonların mümkün olduğu kadar çabuk ilerleyebilmesi için işlemin en ideal şartlarda çalışması gerekir. Yapım maliyeti, temizlik için gerekli zamana çok yakından bağlıdır; böylece biyolojik reaksiyonlarının hızlılığı, büyük ekonomik faydalar sağlar.

Bir biyolojik temizlik ünitesinin en önemli kısmı, biyolojik olarak aktif olan canlı organizmadır ve bütün teknik teçhizat bu biyolojik kütlenin üretilmesi (çoğaltılması, büyütülmesi) için kullanılır.

Biyolojik reaksiyon çok kısa zamanda başlatılamaz, mikroorganizmaların üreyebilmeleri için belirli bir zaman aralığına ihtiyaç vardır. Bu süre içersinde, temizleme işleminin yeterliliği, normalden çok daha azdır ve bu süre şartlara bağlı olarak bir kaç günden birkaç haftaya kadar sürebilir. Bunun yanısıra temizleme ünitelerine gelen sularda bulunabiledek toksik maddeler biyolojik kütleyi tahrip ederse, temizlik işlemi uzunca bir zaman aralığı için fonksiyonunu durdurmaktadır.

I.2.2. İyonlaştırıcı Işınların Artık Sulara Uygulanması

Endüstriyel artık sularının ve kanalizasyon artık sularının çevre üzerinde meydana getirdiği etkilerin önem kazanması klâsik temizleme işleminde kullanılan metodların tamamı ile başarılı olamadığını göstermiştir. Kimyasal temizlemenin de sadece bakteriyel kirleticilerle kimyasal kirleticilerin yer değiştirmesi olarak tanımlayan bazı bilim adamları, yalnız kaynatma ve ışınlandırma metodlarının istenilen şartlardaki suları kalıntısal tesirler bırakmadan yerine getirebileceğini söylemişlerdir[10]. Kaynatma metodu, iyi bir neticeye varabilmek için çok büyük miktarlarda

enerji kullanmayı gerektireceğinden ekonomik bir yol olmaktan uzaktır. Diğer şıkta kimyasal metod olarak iyonlaştırıcı radyasyon kullanılmasıdır[11]. Bilindiği gibi iyonlaştırıcı ışınlar sulu sistemlerdeki organik maddeleri radyoaktif artıklar meydana getirmeden tabii sonlanma ürünlerine oksitleyebilmektedir[11]. Sulu çözeltilerin radyasyon kimyası bir çeyrek asırdan beri bir çok araştırıcının dikkatini çekmiş bulunmaktadır[12].

Bugün sulu çözeltilerin radyasyon kimyası öyle bir noktaya ulaşmıştır ki, radyoliz ürünlerinin sadece verimleri değil, birçok inorganik ve organik madde ile olan reaksiyon hızları da tam olarak tayin edilmiştir.

I.3 Radyasyonun Sulu Çözeltilere Etkisi

Elektromanyetik radyasyon birbirine dik elektrik ve manyetik alanları olan ve bu alanlara dik doğrultuda ilerleyen enerji yüklü fotonlardan meydana gelmiştir. Yüklü parçacıkların aksine madde ile girişimlerinde elektromanyetik dalgaların fotonları büyük enerji kayıplarına uğrarlar.

γ - ışınları nükleer orijinli olup çok kısa dalga boyundadırlar. Dalga boyu 0.25 A° dan 0.001 A° sınırları içerisindedir. Bunların karşılığı olan enerjiler ise 40 keV'tan 10 MeV'a kadardır.

I.3.1. Işınlarının Madde ile Reaksiyonları

Elektromanyetik ışınları madde ile girişim esnasında dağılırlar ve enerjilerini fotoelektrik, kompton etkisi ve eşleştirme yolları ile kaybederler.

Düşük foton enerjilerinde ve büyük atomik sayılı elementler ile meydana gelen en önemli işlem fotoelektrik etkidir. Bu işlemde bütün kuantum enerji kaybolmaktadır.

Foton enerjisi 1,02 MeV den büyük olduğunda eşleştirme meydana gelmektedir; foton atom çekirdeğinin içinde absorblanmaktadır.

Foton enerjisi 1 ile 5 MeV arasında olduğu zaman kompton etkisi hakimdir. Bu etki, yüksek atomik sayılı elementler ile, çok dar enerji sınırı içinde düşük atom sayılı elementler için de geçerlidir. Radyasyonun su ile reaksiyonunda kompton etkisi,30 keV ile 20 MeV arasında hakim olan bir olaydır. Bu olayda foton, enerjisinin bir kısmını elektrona transfer eder ve her ikisi de orijinal yörüngelerinden saparlar.

I.3.2. Radyasyonun Suya Etkisi ile Oluşan Ön Reaksiyonlar

Gama ışınları değişik maddelerle farklı reaksiyonlar verirler. Bu reaksiyonlar sonucu iyonlaştırıcı ışınlar, daha önce de açıklandığı gibi,enerjilerinin bir kısmını veya tümünü kaybederler.

Suyun, gama ışınlarını absorblaması sonucunda su molekülleri ekzite veya iyonize olurlar. İyonlaşma sonucunda oluşan parçacıklar ise diğer su moleküllerinin yakınlığı nedeni ile oluşum noktalarından fazla uzağa gidemezler. Başka bir deyişle, bunların hareketi belli noktalarda sınırlandırılmış olur. Suyun iyonlaşması ile oluşan elektronların enerjileri daha başka iyonlaştırma veya ekzitasyon yaratmak için yeterli seviyede olabilir. Bu şekilde meydana gelen ikinci dereceden iyonlaşmalar, başlangıç iyonlaşma noktaları etrafında oluşur. Sonuç olarak, ekzite edilmiş veya iyonlaşmış parçacıkların yoğun olarak bulunduğu (Spur) merkezler oluşur. Spur'ların 10^4 A^o aralıklarla oluştuğu ve başlangıç

çaplarının 20 A^{o} civarında olduğu hesaplanmıştır.(14) Gama radyasyonunun su ile reaksiyonundan 10^{-9} saniye sonra, aşağıdaki ürünler oluşmaktadır.

$$H_2O \xrightarrow{\gamma} e^-_{aq}, H, OH, H_2O_2, H_2 \qquad (I.1)$$

Bu radyoliz ürünleri üç safhada meydana gelmektedir.

a) Fiziksel Kısım:

Bu kısım, radyasyonun su ile 10^{-18} - 10^{-14} saniye zaman aralığındaki reaksiyonundan oluşmaktadır.

$$H_2O \longrightarrow H_2O^- + e^- \qquad (I.2)$$

$$H_2O \longrightarrow H_2O^{*} \qquad (I.3)$$

Fiziksel kısmın sonunda, H_2O^- , e^- ve H_2O^{*} elde edilmiş olur.

b) Fiziko-kimyasal kısım:

Bu kısımda, elektronlar 10^{-13} saniyede termal enerjilere indirgenirler.

$$e^- \longrightarrow e^-_{therm.} \qquad (I.4)$$

Bu elektronların sonlanmaları Samuel, Magee (14) ve Platzman (14) tarafından değişik şekillerde açıklanmıştır. Fakat, her iki şekilde de, aynı sonlanma ürünleri oluşmaktadır. Böylece, bu kısmın sonunda, son ürünler H atomu, OH radikali, ve hidratize elektronlardır.

c) Kimyasal kısım:

Aktif parçacıkların ilk anda yoğun olduğu bölgelerde (spurler) radikal-radikal reaksiyonlarının, 10^{-10} saniyede oluşması beklenir.

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \xrightarrow{2H_2O} H_2 + 2OH^- \qquad (I.5)$$

$$OH + OH \longrightarrow H_2O_2 \qquad (I.6)$$

$$H + H \longrightarrow H_2 \qquad (I.7)$$

$$H + OH \longrightarrow H_2O \qquad (I.8)$$

$$e^-_{aq} + OH \longrightarrow OH^- \qquad (I.9)$$

Böylece, kimyasal kısmın sonunda, reaksiyon (1)'in ürünleri elde edilir. Bu ürünlerin verimi doğru bir şekilde hesaplanmıştır. ve bu hesapların sonuçları aşağıda G-değerleri olarak verilmiştir. G-değeri ; 100 eV enerji absorblandığında, bozunan veya meydana gelen molekül veya parçacıkların sayısıdır.

$$H_2O \xrightarrow{\gamma} G_{e^-_{aq}}\ (2.6),\ G_H\ (0.6),\ G_{OH}\ (2.6),\ G_{H_2O_2}\ (0.7),\ G_{H_2}\ (0.45)$$

İndirgeyici radikaller (örneğin; e^-_{aq}, H) , yükseltgen radikallerin

elde edilmesinde kullanılabilir veya bunların doğrudan reaksiyon vermeleri, kirleticilerin parçalanmasını sağlar. Bu nedenle, radikallerin indirgen ve yükseltgen özellikleri daha geniş bir şekilde incelenmelidir.

I.4 Radyoliz Ürünlerinin Sulu Çözeltilerin Temizlenmesindeki Rolleri

I.4.1 İndirgen Parçacıklar

a) Hidratize Elektron:

Uzun yıllardır bilinmekte olan hidratize elektron, hem suyun dipollerini şekillendirmiş hem de çevresindeki su moleküllerini polarize etmiş bir halde bulunurlar. Hidratize elektronların absorpsiyon spektrumu, Keene[15] tarafından Pulse Radyolizi ile hesaplanmıştır. Maksimum absorpsiyon 720 nm'de ve $\varepsilon = 18500$[16] $cm^{-1}\ M^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Florlu klorlu karbonlar ile yapılan çalışmalar, başlangıç reaksiyonunun esas olarak, hidratize elektronların klorlu florlu maddelere etki ederek, karbon klorbağını koparması şeklinde olduğunu göstermiştir.(17,18,19) Hidratize elektronlar bu direkt etkenliklerinden başka, oksijenle, diffuzyon kontrol hızında reaksiyona girerler, böylece, yalnız başına birçok organik maddeyi oksitleyemeyen oksijen, çok kuvvetli bir yükseltgen haline dönüştürülebilir.

$$e^-_{aq} + O_2 \longrightarrow O_2^- \qquad (I.11)$$

Hidrojen peroksit ile de reaksiyona girebilen hidratize elektron, böyle bir reaksiyon sonucu sistemin oksitleme gücünü arttırabilir.

Bir başka deyişle, ortamdaki yükseltgen OH radikal populasyonunu arttırır.

$$e^-_{aq} + H_2O_2 \longrightarrow OH + OH^- \qquad (I.12)$$

b) Hidrojen Atomu:

Radyasyon kimyasının ilk yıllarında suyun radyasyona tabi tutulmasından oluşan H atomu ve OH radikali en önemli radyoliz ürünleri olarak varsayılmıştı. Fakat hidratize elektronun en önemli ürün olarak kabul edilmesi, H atomunun rolünü azalttı. Buna rağmen, asidik çözeltide ve düşük çözünmüş madde konsantrasyonunda, H atomu önemli bir indirgen radikaldir; verimi ise, kuvvetli asidik ortamda $G_H = 3.7$ kadar büyüktür. Nötral çözeltilerde $G_H = 0.6$ olan, H atomu reaksiyonları, e^-_{aq} kadar mühimdir, bunlar etilenik bağ'a eklenmesi ve H atomunun çıkarılması gibi reaksiyonlardır. Kuvvetli bazik şartlarda, H atomu, hidratize elektrona dönüşür.(I.20).

$$H + OH^- \longrightarrow e^-_{aq} \qquad (I.13)$$

H atomu, bir hidrokarbondan diğer bir H atomunu veya bir halojen atomu çıkarabilir.Orijinal yapısı değişen molekül,tabiatta daha kolay parçalanabilen bir hale dönüşür.

I.4.2 Yükseltgen Radikaller

İsminden de anlaşılacağı gibi bunlar doğal olarak oksitleyicidirler. Bu nedenle halojen içeren moleküllerle direkt olarak reaksiyona girebilirler, ve molekülün orijinal yapısını değiştirip yeni bir radikal meydana getirebilirler.

a) OH Radikalleri

Suyun radyasyona tabi tutulup, OH radikallerinin elde edilmesine en iyi delil, absorpsiyon spektrumudur. Bu spektrum, 260 nm'de, Boyle (22) tarafından elde edilmiştir ve $\varepsilon = 400\ M^{-1}\ sec^{-1}$ olarak saptanmıştır. OH radikalleri, kararlı parçacıklarla üç çeşit reaksiyon verirler, bunlar; elektron transfer reaksiyonları, H-atom reaksiyonları ve moleküllerin doymamış kısımlarına ilâve şeklinde olan reaksiyonlardır.(12)

OH radikallerinin bir başka oluşma yöntemi de ışınlandırma sonucu ortamda oluşan H_2O_2 ile H atomlarının ve hidratize elektronların reaksiyon vermesi sonucudur.

$$H_2O_2 + H \longrightarrow OH + H_2O \qquad (I.14)$$

$$H_2O_2 + e^-_{aq} \longrightarrow OH + OH^- \qquad (I.15)$$

b) Hidrojen Peroksit

Oksitleyici özelliğe sahip olan Hidrojen peroksit, reaksiyon (I.6) daki radyasyon ürünlerinin, dimerizasyon reaksiyonları sonucunda oluşur. Fakat, ışınlandırma zamanı çoğaldıkça, H_2O_2 çözeltide bulunan radikallerle reaksiyona girmeye başlar ve durgun hal konsantrasyonuna ulaşır(23). Bu olaya yol açan reaksiyonlar şöyle gösterilebilir:

$$e^-_{aq} + H_2O_2 \longrightarrow OH + OH^- \qquad (I.16)$$

$$H + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + OH \qquad (I.17)$$

$$OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2 \qquad (I.18)$$

c) Havalı Ortamda Oksijenin Yükseltgen Olarak Kullanılması:

Oksijenin suda eriyirliği, $0^{o}C$'da 14.6 mg/lt'den $35^{o}C$'da 7 mg/lt arasında değişir. $25^{o}C$'da ve 1 atm basınç altında oksijenin sudaki konsantrasyonu $2.5x10^{-4}M$ dır[24].

Oksijen çok etkin bir radikal tutucusudur[12]. Bu özelliği,kendi başına oksitleme olanağı olmayan oksijeni çok etkin bir oksitleyici haline dönüştürür. Reaksiyon (I.11).

Oksijenin radikal tutucu özelliği, ortamdaki organik radikaller ile oksijenin zincirsel yükseltgenme reaksiyonlarına yol açar, şöyle ki;

$$R. + O_2 \longrightarrow RO_2. \qquad (I.19) \qquad \text{Başlama}$$

$$RO_2. + RX \longrightarrow RO_2X + R. \qquad (I.20)$$

$$R. + O_2 \longrightarrow RO_2. \qquad (I.21) \qquad \rightarrow \text{İlerleme}$$

$$R. + OH \longrightarrow ROH \qquad (I.22)$$

$$R. + R. \longrightarrow R_2 \qquad (I.23) \qquad \text{Sonlanma}$$

Böyle bir reaksiyon serisi, uzun oksitleyici zincirler yaratıcı olarak görülebilir (12), fakat birçok organik bileşiklerdeki gerçek veriler, genellikle 10'dan küçük olan ℓ-değerlerini ihtiva eder. Bu düşük değerlere yol açan faktör, suda bulunan erimiş oksijenin varlığı ile orantılıdır.

Bu aşamada; iyonlaştırıcı ışınlarla kirli suları temizlemek konusunda , şu dört genellemeye ulaşılabilinir:

1. Başlangıç reaksiyonu, hidratize elektronun, H-atomunun ve OH radikalinin etkileri ile olur, ve çözünür bir halojen iyonu ile bir organik radikalin elde edilmesiyle sonuçlanır(25).

2. Organik radikali, hidroliz prosesi ile daha da parçalamak mümkündür. Proses, organik radikalin hidroliz ürünleri vermesi ile sonlanır(25) ki bu sonlanma ürünleri tabiatta çözünebilen maddelerdir (örneğin; CO_2, HCl) .

3. Radyasyonun önemli bir yanı da meydana gelen ürünlerin enerji veriliş hızına bağımlılığıdır. Yüksek enerji veriliş hızlarında sistemde oluşan yükseltgen ve indirgen radikallerin üretim oranı artış gösterir.(21) Dolayısı ile kısa bir zaman aralığında daha çok miktarda kirleticinin orijinal molekül yapısını bozmak mümkün olmaktadır. Meydana gelen radikaller kısa sürede çoğalma gösterdiğinden bunların kendi aralarında oluşan ikizleşme reaksiyonları ortama yeni moleküler ürünler katarlar. Bu yeni maddeler, tabiattaki normal yollarla, başlangıç maddesinden daha çabuk parçalanabilirler veya bunun tam aksi olarak başlangıçta parçalanması esas olan organik maddeden daha kararlı bir moleküler ürün meydana getirirler.(26,27)

4. Radyasyon, bakterileri ve diğer mikroorganizmaları öldürme yeteneğine sahiptir.(28)

1.5 Daha Önceki Uygulamalar

İyonlaştırıcı ışınların, artık suların arıtılmasında uygulanabileceği daha önceleri (11,28,29,30,31,32) yapılan çalışmalarda da teklif

edilmiş ve birçok organik ve inorganik maddenin parçalanabilme olasılıkları model sistemler olarak incelenmiştir.

Bunlardan başka radyasyonun kirli sulardaki kolloidal parçacıkların sedimentasyon oranlarını arttırdıkları da teklif edilmektedir.

REAKTİFLER VE DENEYLER

II-1. Cihaz

II-1.1 Yüksek Vakum Sistemi:

Pyrex camından yapılan sistem, (Şekil 1) emme gücü 175 lt/dk olan rotary pompasına bağlanmıştır. İki kademeli cıva difüzyon pompası yardımı ile basınç oda sıcaklığında 10^{-6} mm Hg'ye düşürülmüştür.

II-1.2 Işınlandırma Hücreleri:

Havasız ortamdaki deneyler Şekil 2.a'da gösterilen, havalı ortamdaki deneyler ise Şekil 2.b'de gösterilen hücrelerde yapılmıştır. Gaz ürün analizi yapılacak deneyler için (şekil 2.c)'de gösterilen break-sealli hücreler kullanılmıştır.

II.1.3 Işınlandırma Kaynağı:

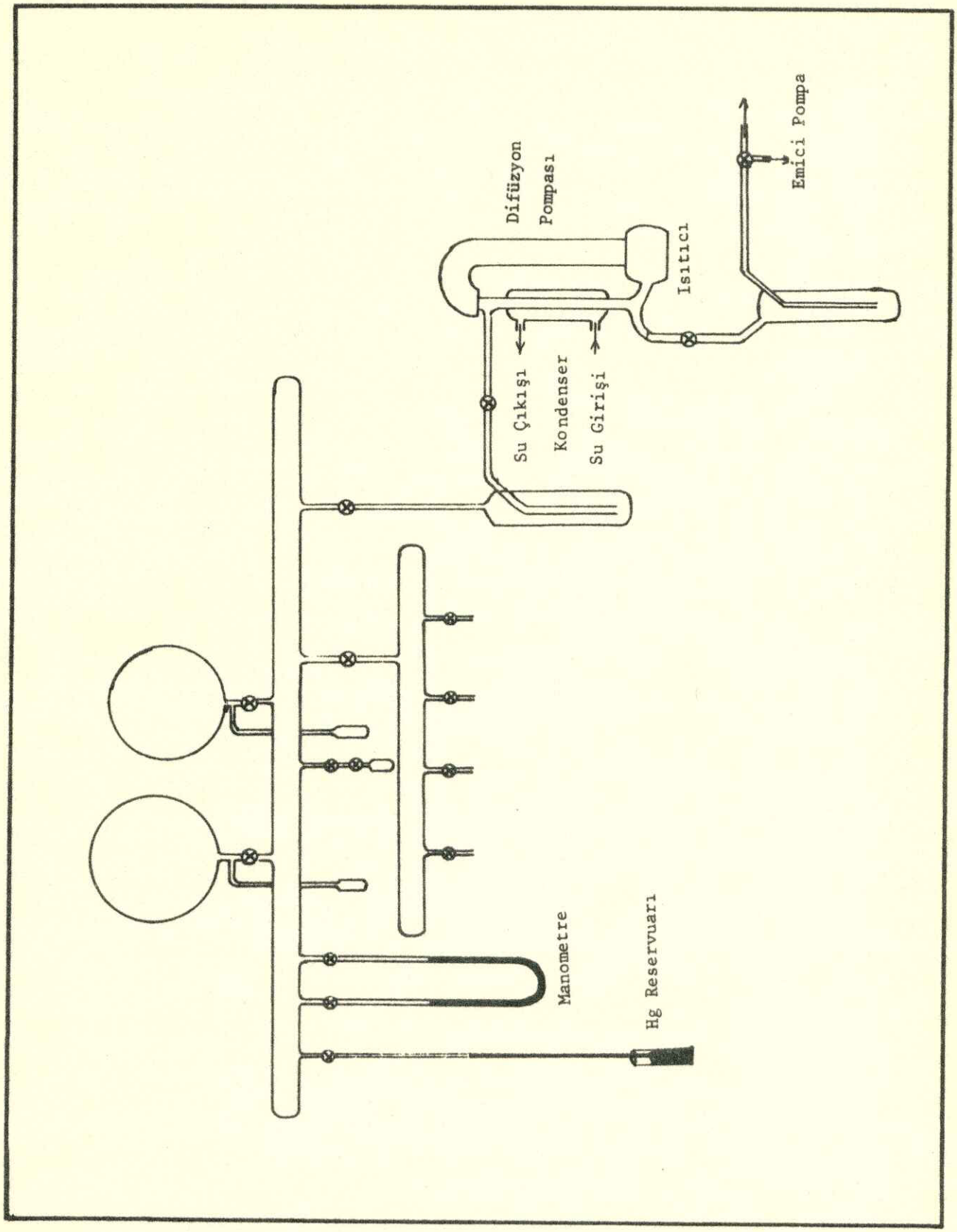
Deneyler 12400 Kürilik Gamma-Cell 220 Kobalt-60 kaynağında yapılmıştır.

II-1.4 Spektrofotometre:

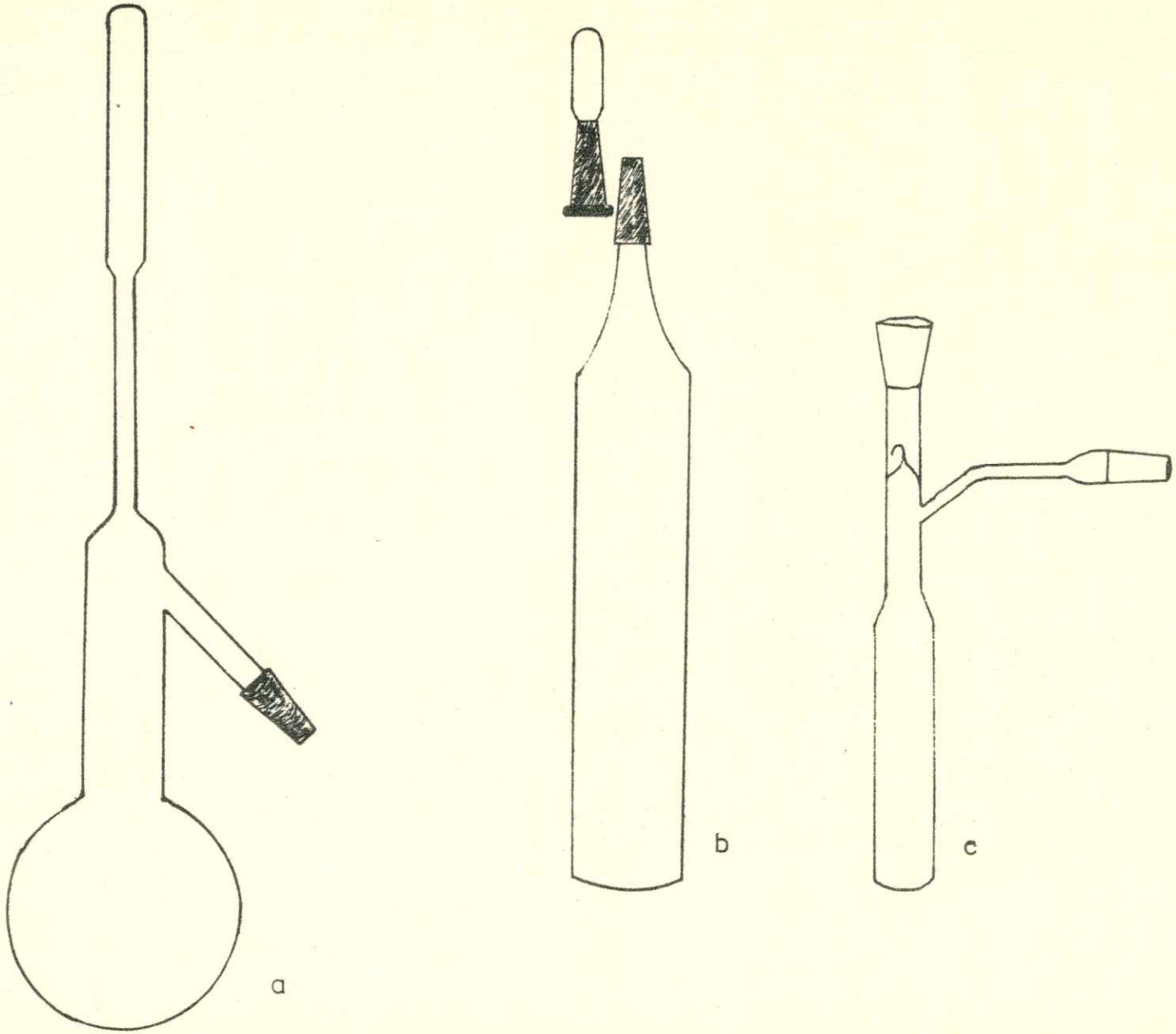
Dozimetre deneyleri arasında oluşan Fe^{-3} konsantrasyonları Unicam SP 500 Series 2B spektrofotometresi veya Varian 635 UV-VIS spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

II-1.5 Gaz Kromatografik Analiz Cihazı:

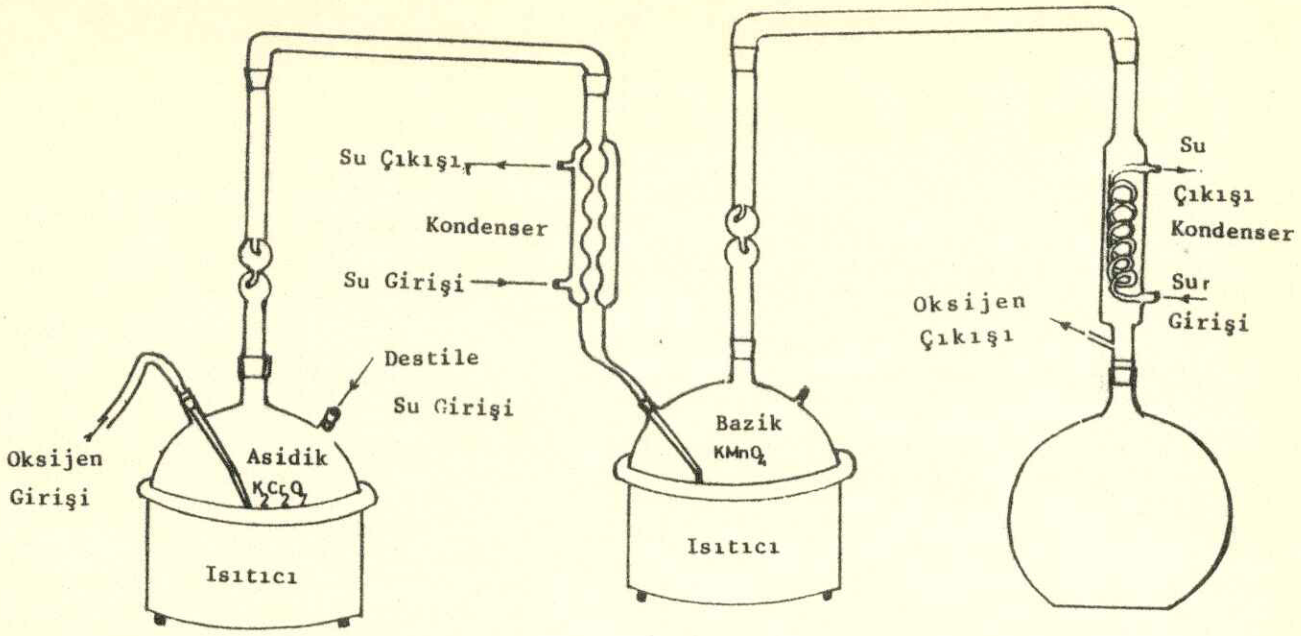
Gaz ve sıvı radyoliz ürün analizleri ile bazı maddelerin saflıkları gaz kromatografi cihazı ile kontrol edilmiştir. (Şekil 3).



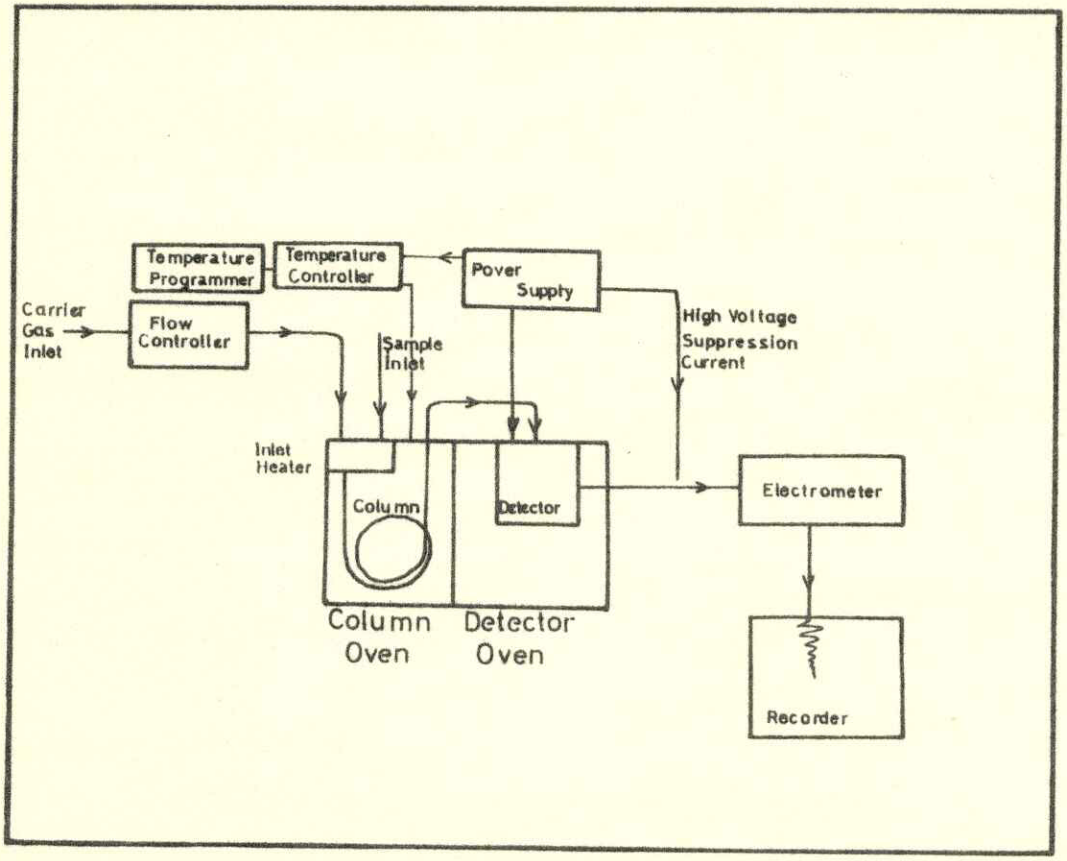
ŞEKİL 1 : Yüksek Vakum Sistemi



ŞEKİL 2: Reaksiyon Hücreleri a)Havasız Ortamda b) Havalı Ortamda c) Gaz Ürün Analizi İçin Break-Seal'li Hücre.



ŞEKİL 3 : Üç Kez Damıtılmış Su Sistemi



ŞEKİL 4: Gaz Kromatografi Cihazının Ayrıntıları.

Kıvrılmış camdan yapılmış olan kolonların bulunduğu fırının, giriş blokunun ve dedektörün ısısı ısı kontrol ünitesi tarafından otomatik olarak ısıtılıp kontrol edilmiştir.

İkizleşme ürün analizlerinde Elektron Yakalayıcı dedektör (E.C.D.) gaz ürün analizlerinde ise Isısal İletkenlik Dedektörü (T,C.D) kullanılmıştır.

Bu elektrodların meydana getirdiği sinyaller Nippon U-255 çift kalemli kayıt edici ile kayıt edilmiştir.

II-2 Reaktifler

II-2.1 Üç kez damıtılmış su: Laboratuvar için distile edilmiş su, tamamen pyrex camdan yapılmış sistemde önce asidik dikromatla daha sonra alkalp permanganat ile distile edilmiştir. (Şekil 4.)

II-2.2 Kloroform: Birkaç gün aktif kömürle beraber bekletilen kloroform düşük basınçla iki kez damıtıldıktan sonra distilasyonun orta fraksiyonu toplanmış ve 10 kez üç kez damıtılmış su ile ekstrakte edildikten sonra aliminyumla sarılı kağıtta üç kez damıtılmış su ile saklanmıştır.

Bu solüsyondaki kloroform konsantrasyonu $7x10^{-2}$M dır. Bu solüsyon sulandırılarak daha az konsantre olan solüsyonlar elde edilmiştir.

II-2.3 Diğer Reaktifler: Deneylerde gerekli H_2SO_4, HNO_3, H_2O_2, CH_3OH, Nz_2HPO_4, NaCl, $Fe(SO_4)_2.6H_2O$, NaOH, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, NaHCOOH, KI,$(NH_4)_6$. $HO_7O_{24}.4H_2O$, $KHC_8H_4O_4$, $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_5, C_2Cl_6 ve CO_2 kimyasal saflıkta olup herhangi bir saflandırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

II-3 Uygulanan Yöntemler

II-3.1 Deney Çözeltilerinin Hazırlanması:

Bilinen bir miktar deney çözeltisi bulunduran hücreler yüksek vakum cihazına bağlanmış -196°C dondurularak havası alınmıştır.

Dondurma-pompalama-dondurma işlemi en az dört kez tekrarlanarak sonunda tüpteki basınç 10^{-3} mm Hg'ye düşürülmüştür.

Sulu fazdaki gaz madde konsantrasyonu aşağıda gösterilen formülü kullanarak, bilinen çözünürlük bağlantısı ile hesaplanmıştır. (33)

$$C_g = \frac{1000 \times \alpha}{22\,400 \times 760} \times \frac{P_o V_o}{V_g - \alpha V_l}$$

C_g = Denge halindeki çözeltide, erimiş gazın molar konsantrasyonu.

α = Gzın çözünürlüğü (cm^3 gaz/cm^3 su).

$\alpha_{N_2O} = 0.59$ $\alpha_{CHFCl_2} = 1.50$ $\alpha_{CFHl_3} = 0.179$

$P_o V_o$: eklenen gaz miktarı, (cm^3.torr.)

V_g : gaz fazının hacmi (cm^3)

V_l : sıvı fazının hacmi (cm^3)

II-3.2 Gaz Kromatografik Tayin:

a) Kolon hazırlanması.

Gaz ürünlerinin analizi için pyrex spiral kolonlar porapak Q ile doldurulmuş ve analiz için seçilen uygun dedektör, ilgili şekillerde belirtilen kolon, giriş ve dedektör sıcaklıklarında kullanılmıştır.

Dimerizasyon ürünlerinin analizi, % 3'lük SE-30 yağı veya % 5'lik Apiezon L yağı ile kaplanmış, Chromosorb W ile yapılmıştır. Yine, deney için gerekli özel şartlar ilgili şekillerde belirtilmiştir.

b) Kolon Şartlandırılması:

Yeni kolonlar, kolon kaplama maddesinin dayanabileceği maksimum sıcaklığın 50°C altında ve düşük bir taşıyıcı gaz hızı ile (15 ilâ 30 ml/dakika) , bütün bir gece şartlandırılmaya tabi tutulmuştur. Bu şartlandırma, kaydedicideki taban çizgisinde herhangi bir kayma kalmayıncaya kadar devam etmiştir.

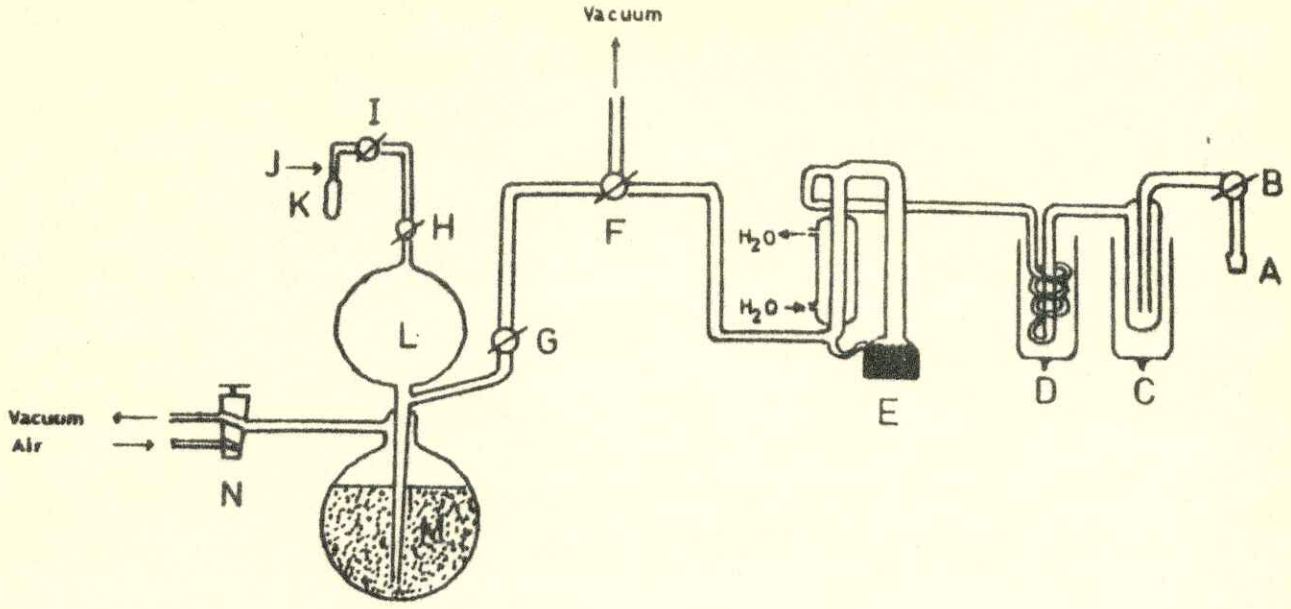
c) Gaz Kromatografik Analiz için Numunelerin Hazırlanışı:

Suyun, TCD veya ECD dedektörlerine enjekte edilemeyişinden dolayı, 1 ml numune, 1 ml eritici ile bir dakika ekstrakte edilmiş, şırınga ile alınan organik faz kolona enjekte edilmiştir.

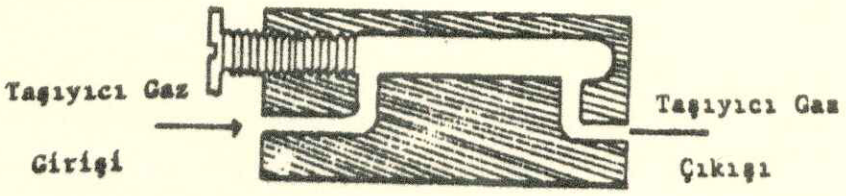
Her bir tepenin geliş süresi, bilinen maddelerin tepe geliş süreleri ile karşılaştırılmış ve bilinmeyen maddelerin niteliği bu şekilde saptanmıştır.

Radyasyon ürünlerinden, CO_2, (Şekiil 5)'de gösterilen mikro-gaz analiz sisteminin K-tübünde toplanır ve (Şekil 6)'da gösterilen bir parçalayıcı ünitenin yardımıyla gaz kromatografa verilmiştir.

Enjeksiyon bloğu ve dedektörün sıcaklıkları, enjekte edilen maddelerin kondense olmalarını önlemek için, fırın sıcaklığından %10-15 C° fazla tutulmuştur. Numune hacmi mümkün olduğu kadar küçük tutulmuş ve enjeksiyon işlemi ideal olmayan etkileri önlemek için, mümkün olduğu kadar çabuk yapılmıştır.



ŞEKİL 5: Mikro Gaz Analiz Cihazının Şematik Gösterilişi.



ŞEKİL 6: Hücre Kırıcısının Dik Kesiti.

II-4 Analitik Metotlar

II-4.1 Dozimetre

Absorplanan radyasyon miktarı, Fricke dozometresi ile hesaplanmıştır. Bu metot, -2 değerli Demir Sülfat'ın, -3 değerli Demir tuzuna, oksijenli ortamda, radyasyonun etkisi ile yükseltgenmesi esasına göre hazırlanmıştır. Bu amaç için, 0.8 N H_2SO_4 içinde $3x10^{-3}$ M lık Demir sülfat kullanılmıştır. Işınlandırma sırasında meydana gelen -3 değerli Demir iyonları, 304 nm. dalga boyunda, spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Ekstriksiyon katsayısı E = 2117 cm^{-1} M^{-1} olarak alınmıştır.

II-4.2 Hidrojen Peroksit Hesaplanması.

Işınlandırma sonucu elde edilen Hidrojen Peroksit, spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. İyod iyonu, nötral veya az asidik bir ortamda H_2O_2 tarafından yükseltgenir, ve IO_3^- ün absorbsiyonu 350 nm. dalga boyunda, spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Ekstenksiyon katsayısı (E) 2.5×10^4 M^{-1} $saniye^{-1}$ dir. (35)

II-4.3 Klor ve Flor İyonu Konsantrasyonu Hesabı.

Işınlandırılmış hidrokarbon çözeltilerindeki Flor ve Klor iyonu konsantrasyonları, 96-17 Flor ve 96-09 Klor, Orion modeli elektrodlarla hesaplanmıştır. İç dolgu çözeltisini, numune çözeltisinden ayıran elemanlar her bir elektrod için farklıdırlar. İç dolgu çözeltisi, sabit bir miktar Flor veya klor iyonu ihtiva eder. Dolgu çözeltisi ile elektrod zarı arasındaki potansiyel gibi, iç referans çözeltisi ile iç dolgu çözeltisi arasındaki potansiyel de sabittir. Elektrodun zarının Flor ve Klor

yonları için bir iletken olmasından dolayı, ölçülen elektrod potansiyeli, numunedeki Flor ve Klor iyonlarının aktivitelerindeki değişiklikten doğar. Ölçülen elektrod potansiyeli aşağıdaki formülle verilir;

$$E = E_a - \frac{2.3\ RT}{F} \log A_{Cl^-} . A_{F^-}$$

E : Sistemin ölçülen potansiyeli

E_a: Toplam potansiyelin, iç ve dış elektrodlarının ve iç çözeltinin seçimine göre ölçülen parçası.

2.3 RT/F : Nernst Faktörü ($25^{\circ}C$ de 59.16)

R ve F sabit değerlerdir.

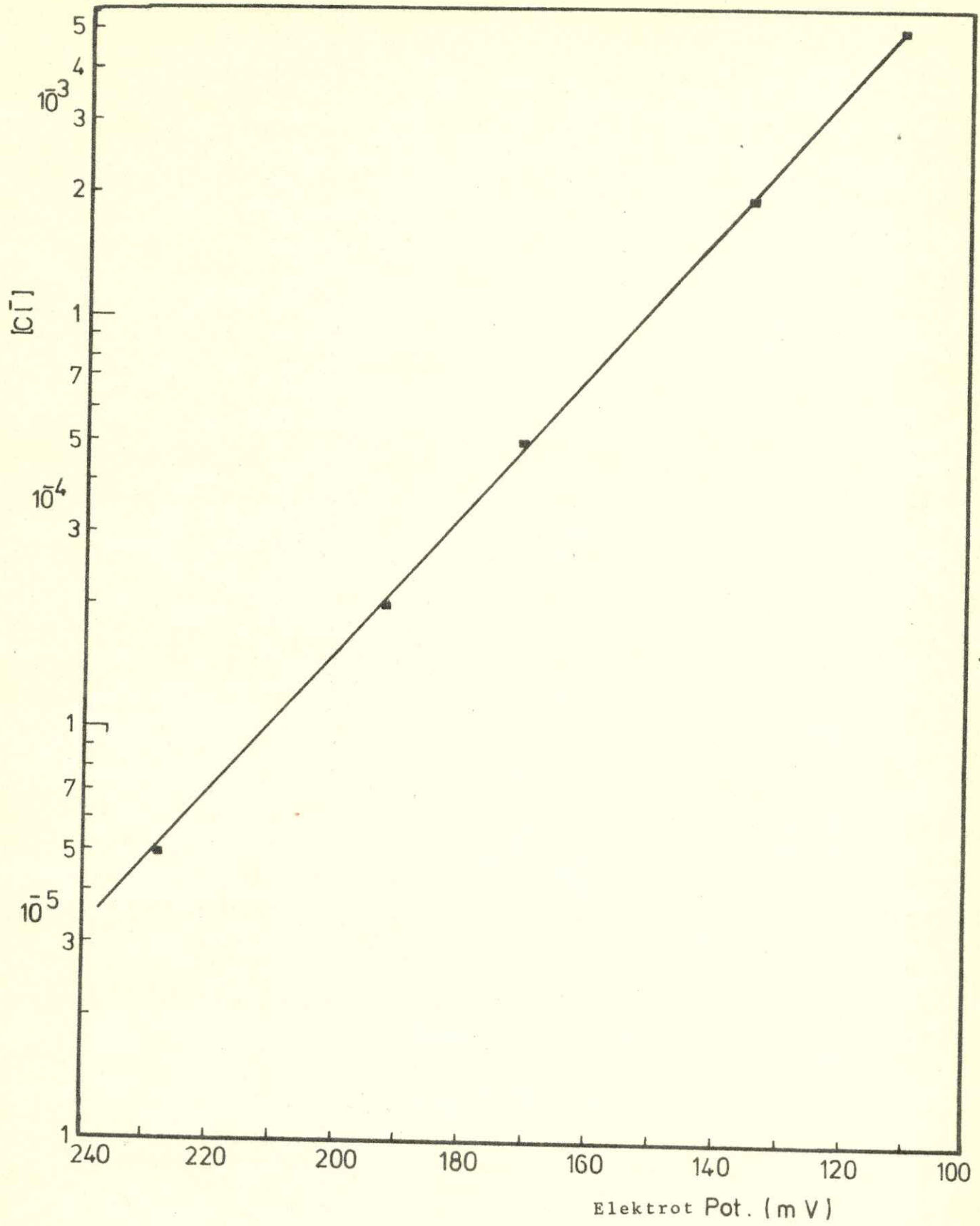
A_{Cl^-}, A_{F^-} : numunedeki Klor ve Flor iyonlarının aktiviteleri

pH in 5 ilâ 7 arasında olduğu hallerde, Flor elektrodu, Flor iyonları için tamamen hassas bir seçicidir. Bundan düşük pH değerlerinde, Flor iyonu hesaplanmasında yan etkiler doğar.

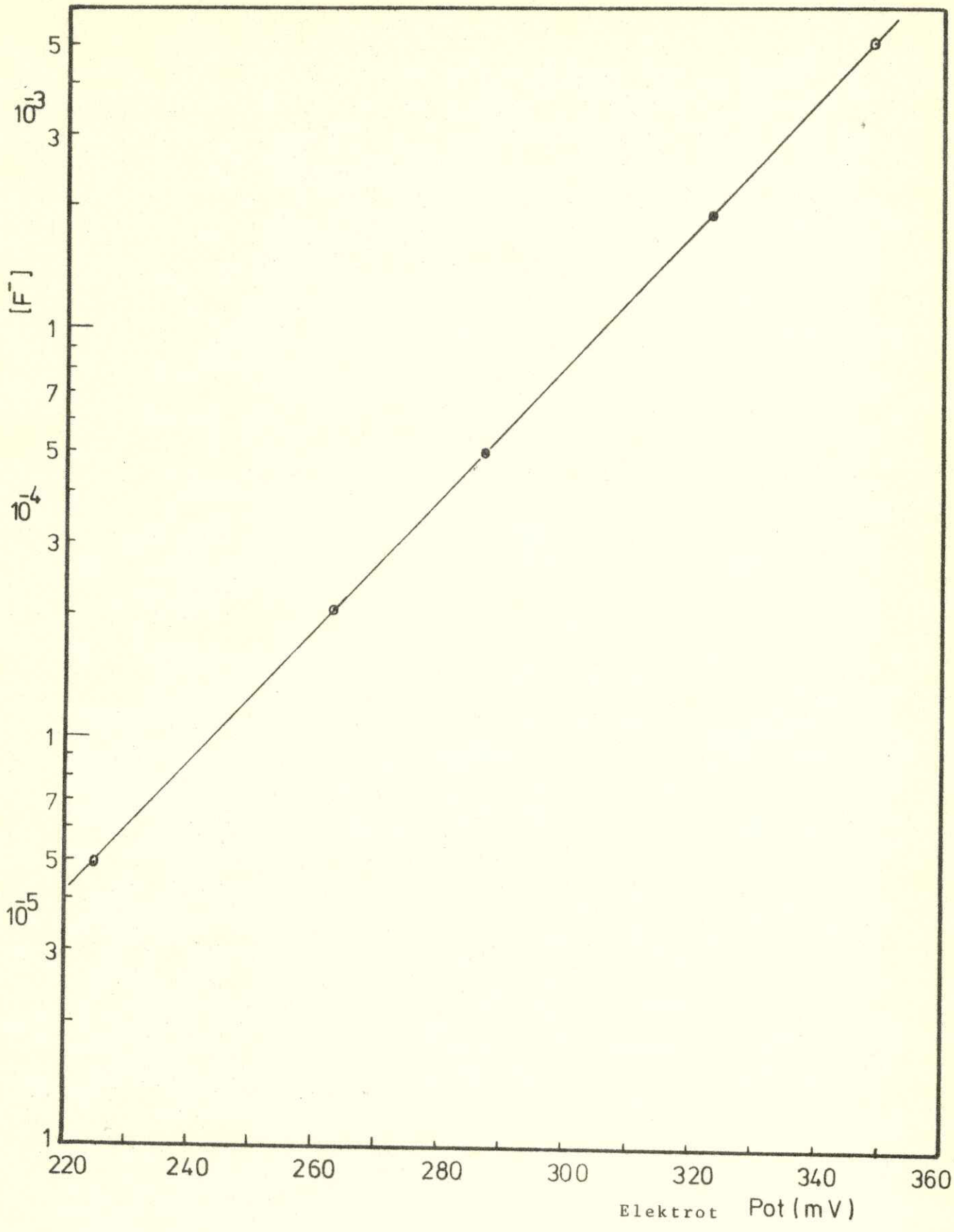
$$H^- + F^- \rightleftharpoons HF$$
$$HF + F^- \rightleftharpoons HF_2^-$$

HF ve HF_2^- , Flor elektrodu tarafından farkedilemezler, bu yüzden ışınlandırılmış ve Flor ihtiva eden bileşiklerin pH'ı, bilinen bir miktar CH_3COONa çözeltisi eklenerek, pH ≈ 6 ya ayarlanmıştır. Klor ve Flor elektrodları, deneyler boyunca sık sık, 0.1 M standart Klor ve Flor çözeltileri ile kalibre edilmişlerdir. Klor ve Flor iyonları için

gerekli kalibrasyon eğrileri, (Şekil 7) ve (Şekil 8) de gösterildiği gibi, halojen iyonu konsantrasyonunu bir logaritma ölçeği üzerinde ve mV değerlerine göre grafiksel olarak çizilmesiyle elde edilmiştir. Şekil 7 ve 8 klor ve flor elektroları için tipik kalibrasyon eğrilerini bulundurur.



ŞEKİL 7: Seçimli Klorür Elektrodu İçin Kalibrasyon Eğrisi.



ŞEKİL 8: Seçimli Florür Elektrodu İçin Kalibrasyon Eğrisi.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

III.1. Kaynak Şiddeti Tayini

Deneylerde kullanılan Co-60 kaynağının şiddeti aşağıdaki denklem kullanılarak bulunmuştur:

$$D_R = 1.75 \times 10^{18} \frac{(OD_i - OD_b)}{txd} \text{ eV gm}^{-1} \text{ dak}^{-1}$$

OD_i = Işınlandırılmış dosimetre solusyonunun optik yoğunluğu.

OD_b = Işınlandırılmamış dosimetre solusyonunun optik yoğunluğu.

t = Işınlandırma zamanı.

d = Işığın solusyon içinde aldığı yol.

Tablo 1'de verilen kaynak şiddetleri Şekil 9'daki eğrilerden elde edilmiştir.

III.2. Havası alınmış solusyonlardaki Kloroformun parçalanması.

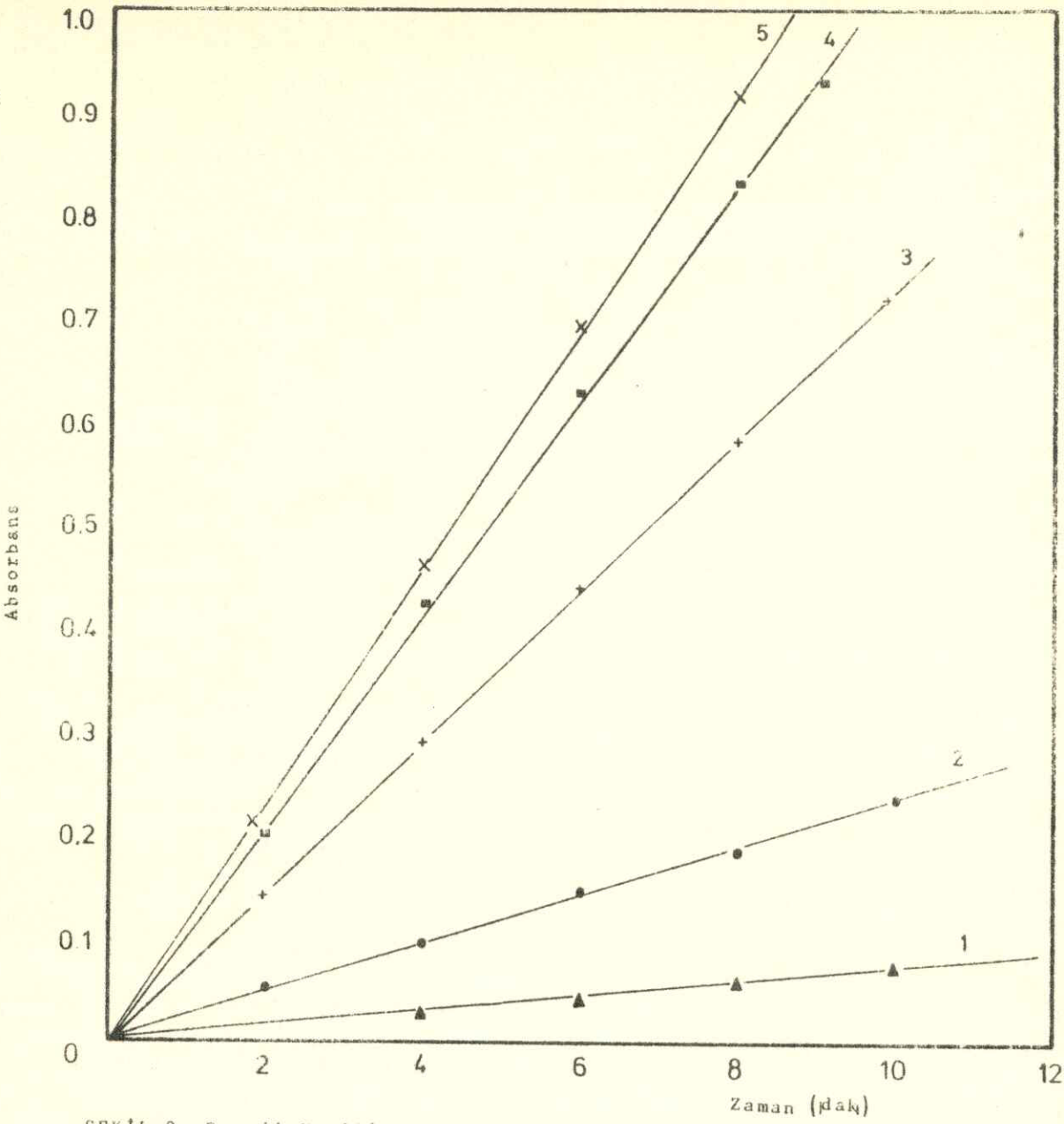
III.2.1. Havasız ortamda.

Radyasyonun suyla interaksiyonu sonucu aşağıda belirtilen moleküler ve radikal ürünler meydana gelmektedir.

$$H_2O \xrightarrow{\gamma} e^-_{aq},\ H,\ OH,\ H_2,\ H_2O_2 \qquad \text{(III.1)}$$

Kloroformun sudaki çözünürlüğü 7×10^{-2} M olarak hesaplanmıştır[37]. Bundan önceki çalışmada[38] kloroformun hidratize elektronla, H atomu ile ve OH radikali ile reaksiyona girdiği saptanmıştır.

$$CHCl_3 + e^-_{aq} \longrightarrow CHCl_2 + Cl^- \qquad \text{(III.2)}$$



ŞEKİL 9: Enerji Veriliş Hızı (Dose-Rate) Deneyleri Eğrileri.
(▲) Kurşun Kalınlığı no:1, (●) Kurşun Kalınlığı no:2,
(+) Kurşun Kalınlığı no:3, (■) Kurşun Kalınlığı no:4,
(✖) Kurşun Kalınlığı no:5.

Kurşun No	Kurşun Kalınlığı	Enerji Veriliş Hızı eV/gm-min
1	5.90	1.36×10^{16}
2	4.00	3.31×10^{16}
3	2.00	1.20×10^{17}
4	1.35	1.80×10^{17}
5	0	3.67×10^{17}

ÇİZELGE I: Çeşitli Kurşun Kalınlıklarındaki Enerji Veriliş Hızları.

$$CHCl_3 + H \longrightarrow CHCl_2 + HCl \qquad (III.3)$$

$$CHCl_3 + H \longrightarrow CCl_3 + HCl \qquad (III.4)$$

$$CHCl_3 + OH \longrightarrow CCl_3 + H_2O \qquad (III.5)$$

Sulu kloroform çözeltilerinin ışınlandırılması sonucu beklenen klorür iyon verimi şöyle hesaplanabilir.

$$G(Cl^-) = G_{e^-_{aq}} + G_H = 2.6 + 0.6 = 3.2$$

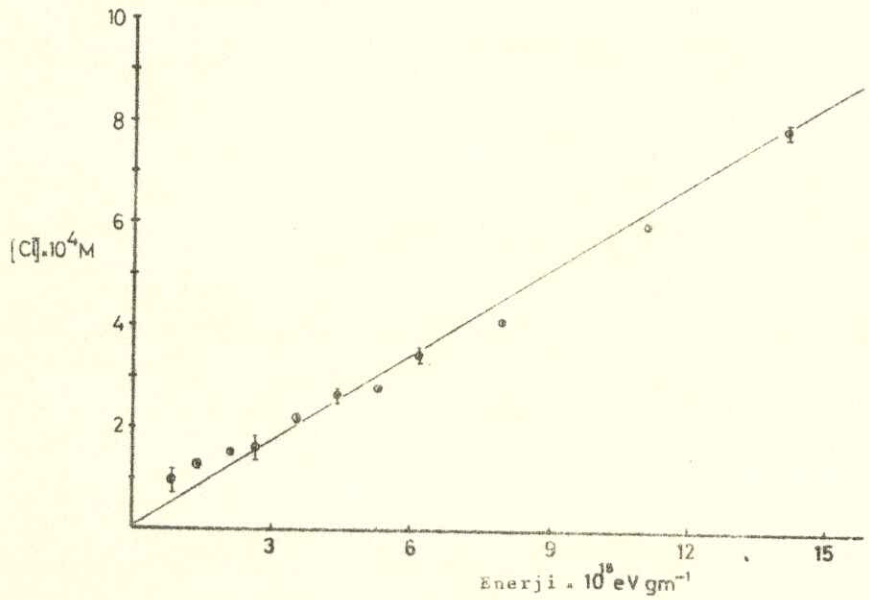
$7x10^{-3}$M $CHCl_3$ içeren sulu çözeltilerin $1.8x10^{17}$ eV gm^{-1} dak^{-1} enerji veriliş hızında ışınlandırılması sonucu oluşan klorür iyonları konsantrasyonları Şekil 10'da verilmiş bu değerler ayrıca Tablo II'de tabule edilmiştir. Şekil 10'dan görüldüğü gibi klor iyonu oluşumu verilen enerji ile doğru orantılı olarak artmaktadır, klorür iyon verimi $G(Cl^-)=3.23 \pm 0.23$ olarak hesap edilmiştir. Bu verim teorik klor iyon verimine yaklaşmaktadır.

Bu sonuç Reaksiyon 2, 3, 4 ve 5 sonucu oluşan $CHCl_2$ ve CCl_3 radikallerinin T. Balkaş[39] ve İ.M. Salih[40] 'in sonuçların aksine hidroliz reaksiyonu ile sonlanmayıp ikizleşme reaksiyonu ile sonlandığını göstermektedir.

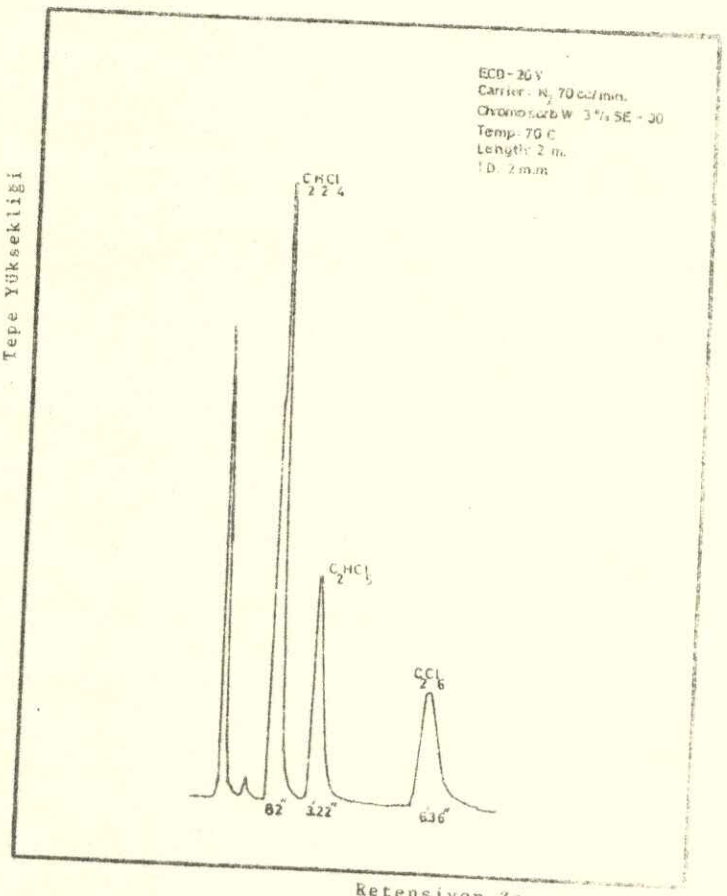
Şekil 11'de sonuçları verilen ve gazkromatografi cihazı ile yapılan radyoliz ürün analizi sonuçları da tetrakloro, pentakloro ve hekzakloro etanın varlığını göstermiştir.

Işınlandırma Zamanı	$[Cl^-]\times10^4$ M
5	0.95±0.25
8	1.27±0.09
12	1.50±0.05
15	1.62±0.28
20	2.20±0.1
25	2.61±0.19
30	2.80
35	3.31±0.05
45	4.10
63	5.95±0.05
80	7.85±0.15

ÇİZELGE II: 1.8×10^{17} eV gm^{-1} dak^{-1}, Enerji Veriliş Hızında Hızında 7×10^{-3} M $CHCl_3$ İçeren Sulu Çözeltilerde Zamanı Karşılayan Klorür Konsantrasyonları.



ŞEKİL 10: Cl^- İyonlarının 7×10^{-3} M, $CHCl_3$ Konsantrasyonunda 1.8×10^{17} eV $gm^{-1}dak^{-1}$, Enerji Veriliş Hızında Enerjinin Fonksiyonu Olarak Oluşumu.



SEKİL 11: $CHCl_3$ İçeren Sulu Çözeltilerde Oluşan İkincil Ürünlerinin G.C Spektrumu.
Işınlandırma Süresi= 25 dak.
Enerji Veriliş Hızı= 1.8×10^{19} eV gm^{-1} dak^{-1}

Bu ürünlere gidebilen reaksiyonlar sadece aşağıda belirtilen 2 dereceden radikal radikal reaksiyonlarıdır.

$$CCl_3 + CCl_3 \longrightarrow C_2Cl_6 \qquad \text{(III.6)}$$

$$CCl_3 + CHCl_2 \longrightarrow C_2HCl_5 \qquad \text{(III.7)}$$

$$CHCl_2 + CHCl_2 \longrightarrow C_2H_2Cl_4 \qquad \text{(III.8)}$$

Pentakloroetanın oluşabilmesi sadece reaksiyon 7 ile açıklanabilir. Reaksiyon 7'nin olma ihtimali reaksiyon 6 ve 8'den iki kat daha fazladır. Bu gözlem şu istatiksel model ile de anlaşılabilir.

Bir sistemde eşit miktarda A ve B radikalinin olduğunu, sistemin çok seyrek ve aktivasyon enerjilerinin çok ufak olduğunu kabul edelim (Genellikle radikal-radikal reaksiyonlarında aktivasyon enerjisi çok ufaktır 2-8 kcal[41]).

Böyle bir sistemde üç çeşit reaksiyon beklenebilir.

$$A + A \longrightarrow$$
$$B + B \longrightarrow$$
$$A + B \longrightarrow$$

Eğer bir A radikalinin diğer bir A radikali ile çarpışma olasılığı 1 ise, öte yandan bir B radikalinin diğer bir B radikali ile çarpışma olasılığı da 1 ise bir A radikalinin B radikali ile veya B radikalinin A radikali ile çarpışma olasılığı 2 dir. Dolayısı ile iki değişik radikalin çarpışma olasılığı aynı radikalin birbiri ile çarpışma olasılığının iki katıdır.

III.2.2. Radikal Tutucularının Sulu Kloroform Çözeltilerine Etkisi.

Havası alınmış ortamda ışınlandırılan kloroform çözeltisi kendisinden çok daha zehirli ve kararlı moleküler ürünler meydana getirmektedir. Bu zararlı ve istenmeyen ürünlere yol açan reaksiyonları dolayısı ile radikalleri daha belirgin olarak anlamak için radikal tutucuları kullanılmıştır.

a) Metanolün Tesiri

Metanol iyi bir OH ve H atomu tutucusu olarak bilinmektedir.[12] Metanol OH ve H atomu ile aşağıda belirtilen şekilde reaksiyona girer.

$$CH_3OH + OH \longrightarrow CH_2OH + OH \quad k_9 = 1.1x10^8 \qquad (III.9)$$

$$CH_3OH + H \longrightarrow CH_2OH + H_2 \quad k_{10} = 1.6x10^7 \qquad (III.10)$$

Böyle bir ortamda metanolün OH ve H atomlarına doğru kloroform ile bir rekabet kinetiğine girmesi beklenir.

Reaksiyon III-9'a giren OH radikali fraksiyonu şöyle hesaplanabilir:

$$f_9 = \frac{k_9 \ CH_3OH}{k_9 \ CH_3OH + k_5(CCl_3)} \qquad (III.11)$$

Bu denklemde:

$k_{10} = 5.1x10^8 \ M^{-1} \ sn^{-1}$

$k_5 = 7.4x10^6$ " "

$CHCl_3 = 7x10^{-3} M$

$CH_3OH = 2x10^{-2} M$

$f_g \geq 0.98$'dir. $f_g + f_s = 1$ olduğundan $f_s = 0.02$ olur.

Bu fraksiyonlar yüzdeye çevrildiğinde OH radikalinin %98'inin metanol ile reaksiyona girdiği anlaşılır.

Aynı tartışma kloroform ve matanolun H atomlarına karşı girdiği rekabete uygulandığında tüm H atomlarının kloroformla reaksiyona girdiği anlaşılmıştır.

Sonuç olarak reaksiyona girebilecek radikaller sadece hidratize elektron (e^-_{aq}) ve H atomu olmaktadır.

H atomu kloroformla iki çeşit reaksiyona girer. III-3, III-4. Bunlardan III-3'ün fraksiyonu şöyle hesaplanır.

$$f_3 = \frac{k_3\ CHCl_3}{k_3\ CHCl_3 + k_4\ CHCl_3}$$

burada

$k_3 = 1.6 \times 10^9\ M^{-1} san^{-1}$

$k_4 = 2.2 \times 10^8\ M^{-1} san^{-1}$

$f_3 \geq 0.88$ veya $f_4 = 0.12$. Dolayısı ile hidrojen atomlarının %88'i klorür iyon verimi ile sonlanmakta diğer %12 radikal populasyonuna katkıda bulunmaktadır.

Bu verilerin ışığı altında beklenen klorür iyon verimi şöyle hesaplanabilir.

$$G(Cl^-) = G_{e^-_{aq}} + 0.88\ G_H = 2.6 + 0.53 = 3.13$$

$7x10^{-3}$ M kloroform, $2x10^{-2}$M Metanol içeren ve $1.8x10^{17}$ $eVgm^{-1}dak^{-1}$ enerji veriliş hizlarında ışınlandırılan çözeltilerden elde edilen klorür iyon konsantrasyonları Tablo III'de ve bunların grafiği şekil 12'de verilen doza karşı çizilmiştir. Bu şekilden elde edilen klorür iyon verimi $G(Cl^-) = 3.65 \pm 0.38$ olarak bulunmuştur. Verimdeki bu artış sadece klorür iyonu meydana getiren reaksiyonlar ile açıklanabilir.

$$CHCl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + CHO$$

$$CCl_3 + 2H_2O \longrightarrow 3HCl + COOH$$

Eğer hidroliz reaksiyonu %100 yürüse idi elde edilen klorür iyon verimi teorik olarak şöyle olmalı idi:

$$G(Cl^-) = G_{e^-_{aq}} + 0.88\ G_H + 2G(CHCl_2) + 3G(CCl_3)$$

burada

$$G_{e^-_{aq}} + 0.88\ G_H = 3.13$$

$$G(CHCl_2) = G_{e^-_{aq}} + 0.88\ G_H = 3.13$$

$$G(CCl_3) = 0.12 x G_H = 0.072$$

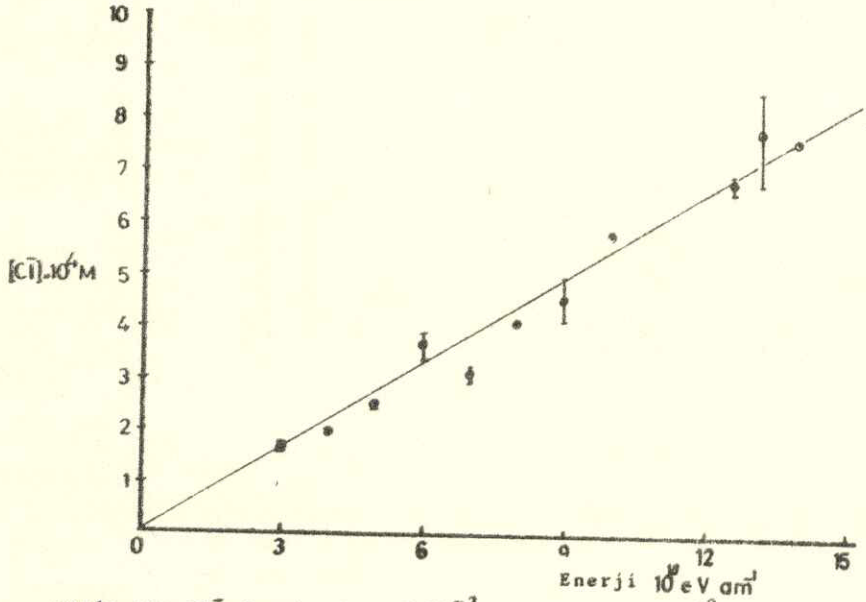
dolayısı ile,

$$G(Cl^-) = 3.13 + 2 \times 3.13 + 3 \times 0.072 = 9.53$$

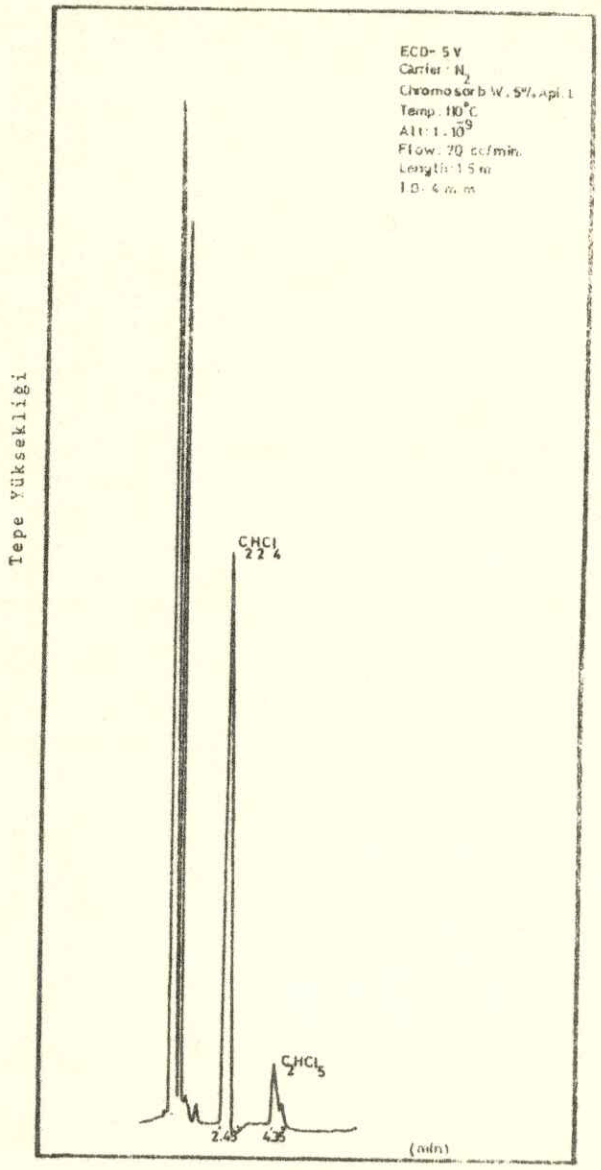
Deneyler sonucu elde edilen 3.65 lik verim 9.53 lük verime yaklaşamamaktadır. Bundan dolayıdır ki, radikalleri ortadan kaldıran bir reaksiyon göz önüne alınmalıdır. Radyoliz ürünlerinin gaz kromatografik analizi sonucu (şekil 13) reaksiyon ortamında tetrakloro ve pentakloroetana rastlanmış fakat hekzakloroetanın varlığı görülmemiştir. Bu

Işınlandırma Zamanı	$[Cl^-] \times 10^4$ M
15	1.64±0.04
20	1.99±0.01
25	2.52±0.05
30	3.67±0.30
35	3.12±0.14
40	4.1
45	4.55±0.36
50	5.8
63	6.8±0.2
66	7.67±0.9
70	7.6

ÇİZELGE III: CH_3OH İçeren Sulu Çözeltilerde Zamanı Karşılayan Klorür Konsantrasyonları. 1.8×10^{17} eV gm^{-1} dak^{-1}, Enerji Veriliş Hızında 7×10^{-3} M $CHCl_3$ ve 2×10^{-2} M Metanol



ŞEKİL 12: Cl^- İyonlarının 7×10^{-3} M $CHCl_3$ ve 2×10^{-2} M Metanol Konsantrasyonlarında 1.8×10^{17} eV gm^{-1} Dak^{-1}, Enerji Veriliş Hızında Enerjinin Veriliş Fonksiyonu Olarak Oluşumu.



ŞEKİL 13::

$CHCl_3$ ve CH_3OH İçeren Çözeltilerde İkizleşme İkizleşme Ürünlerinin G.C. Spektrumu.
Işınlandırma Süresi= 25 dak.
Enerji Veriliş Hızı 1.8×10^{17} eV $gm^{-1} dak^{-1}$.

gözlem ortamda bulunan dominant klorometil radikal popülasyonu ile açıklanabilir.

Daha önce belirtildiği gibi ortamda bulunan CCl_3 radikali verimi $G(CCl_3) = 0.072$ ve $CHCl_2$ radikal verimi $G(CHCl_2) = 3.13$ olarak hesaplanmıştı, bir başka deyişle $CHCl_2$ radikali CCl_3 radikalinin 50 katıdır. Dolayısı ile $CHCl_2$ radikalinin bir başka $CHCl_2$ radikali ile veya CCl_3 radikali ile çarpışma ihtimali CCl_3 radikalinin başka bir CCl_3 radikali ile çarpışma oranından çok daha fazladır.

b) Nitrus Oksitin Tesiri

N_2O iyi bir elektron tutucusu olarak bilinir[12], normal şartlarda N_2O'nun suda çözünebilirliği 2.64×10^{-2} M olarak belirlenmiştir.[12]

Nitrus Oksit hidratize elektronla aşağıdaki mekanizma ile reaksiyona girer ve hidratize elektronu OH radikaline çevirir, ve bu OH verimi, radyolitik olarak meydana gelen OH radikali üzerine eklenir.

$$N_2O + e^-_{aq} \longrightarrow N_2O^-$$

$$N_2O^- + H_2O \longrightarrow N_2OH + OH^-$$

$$N_2OH \longrightarrow N_2 + OH$$

$$N_2O + e^-_{aq} + H_2O \longrightarrow N_2 + OH + OH^- \qquad \text{(III-15)}$$

$$G_{OH_{rad}} + G_{OH_{e^-_{aq}}} = 2.6 + 2.6 = 5.2$$

Eğer hidratize elektron sadece N_2O ve $CHCl_3$ ile reaksiyona giriyorsa bu iki reaksiyonun probabilitesi f olmalıdır.

Hidratize elektronla reaksiyona giren N_2O'nun fraksiyonu şöyle hesaplanabilir:

$$f_{15} = \frac{k_{15}\ N_2O}{k_{15}(N_2O) + k_2\ CHCl_3}$$

bu denklemdeki

$k_{15} = 5.9 \times 10^{9}\ M^{-1}\ san^{-1}$

$k_2 = 3 \times 10^{10}\ M^{-1}\ san^{-1}$

$N_2O = 5.9 \times 10^{-2}\ M$

$CHCl_3 = 2.1 \times 10^{-3}\ M$

$f_{15} \geq 0.86$ olarak hesaplanır $f_{15} + f_2 = 1$ olduğundan,

$f_2 \geq 0.14$ olarak bulunur.

Bir başka deyişle, deney koşullarında N_2O'nun %86'sı hidratize elektronla reaksiyona girerken hidratize elektronun %14'ü kloroformla reaksiyona girmektedir.

2.1×10^{-3}M kloroform 6.9×10^{-2} M N_2O içeren ve 1.8×10^{17} $eVgm^{-1}dak^{-1}$ enerji veriliş hızlarında zamana karşı elde edilen klor iyonu konsantrasyonu Tablo IV'de verilmiştir. Klor iyonunun verilen doza karşı çizilen grafiği (şekil 14) verilen doz ile klor iyon konsantrasyonu arasında doğru bir artış olduğu saptanmıştır.

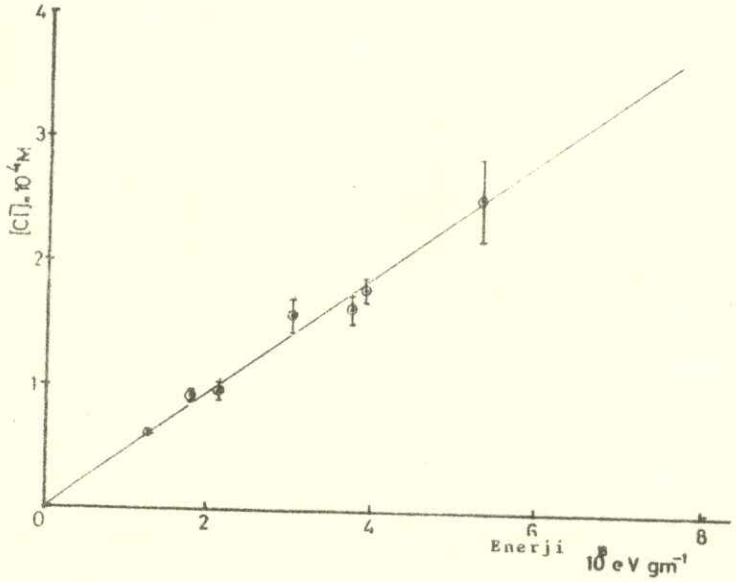
Şekil 14'den elde edilen klor iyon verimi $G(Cl^-) = 2.64 \pm 0.37$ olarak hesaplanmıştır.

Teorik klor iyon verimi ise şöyle hesaplanabilir.

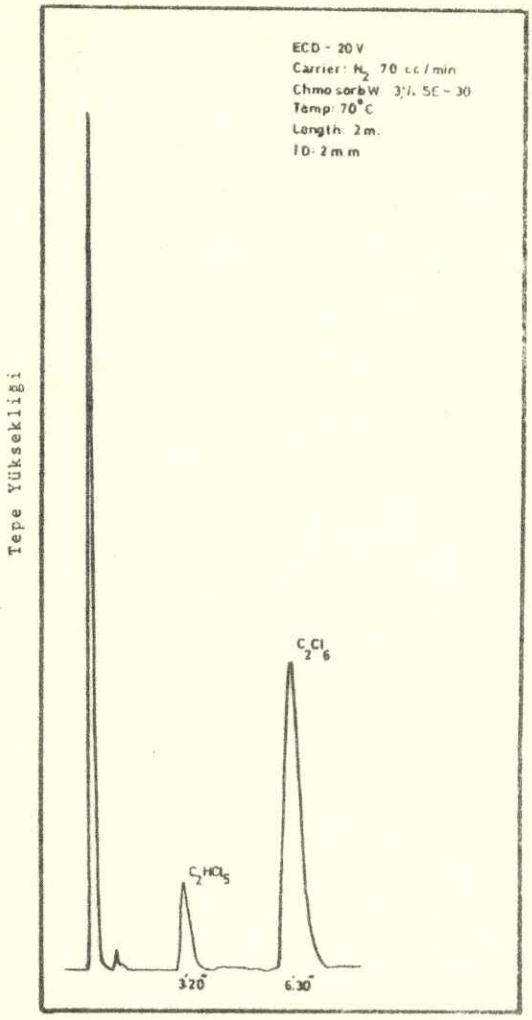
$$G(Cl^-) = 0.14 \times G_{e^-_{aq}} + 0.88 G_H = 0.364 + 0.53 = 0.90$$

Işınlandırma Zamanı	$[Cl^-] \times 10^4$ M
7	0.64
10	0.92±0.05
12	0.97±0.09
17	1.64±0.12
21	1.58±0.13
22	1.79±0.11
30	2.53±0.35

ÇİZELGE IV: 1.8×10^{17} eV $gm^{-1} dak^{-1}$, Enerji Veriliş Hızıda 2.1×10^{-3} M $CHCl_3$ ve 6.9×10^{-2} M N_2O İçeren Sulu Çözeltilerde Zamanı Karşılayan Klorür Konsantrasyonları.



ŞEKİL 14: Cl^- İyonlarının 2.1×10^{-3} M, $CHCl_3$ ve 6.9×10^{-2} M, N_2O Konsantrasyonlarında 1.8×10^{17} eV gm^{-1} dak^{-1} Enerji Veriliş Hızlarıda Enerjinin Fonksiyonu Olarak Oluşumu.



ŞEKİL 15: $CHCl_3$ ve N_2O İçeren Sulu Çözeltilerde İkizleşme Ürünlerinin G.C Spektrumu.

Işınlandırma Süresi = 25 dak.

Enerji Veriliş Hızı = 1.8×10^{17} eV gm^{-1} dak^{-1}.

Gözlenen klor iyon verimi teorik verimden çok fazladır. Bu artış ancak CCl_3 ve $CHCl_2$ radikallerinin hidrolizi ile açıklanabilir. Hidroliz sonucu oluşan klor iyon verimini hesaplayabilmek için klorometil radikallerinin konsantrasyonunu bilmek lâzımdır.

$$G(CCl_3) = G_{OH} + 0.12\ G_H = 5.6 + 0.072 = 5.67$$

ve

$$G(CHCl_2) = G(Cl^-) = 0.90$$

eğer hidroliz reaksiyonu %100 yürürse

$$G(Cl^-) = 0.90 + 3G(CCl_3) + 2G(CHCl_2)$$

$$G(Cl^-) = 0.90 + 17.01 + 1.8 = 19.71$$

Bu iyon verimi deneyden elde edilen verimden çok daha fazladır. Bundan dolayı klorometil radikallerinin başka bir mekanizma ile reaksiyon ortamından yaklaşması düşünülmelidir.

Gazkromatografik analizden elde edilen sonuçlara göre(Şekil 15) ortamda pentakloro ve hekzakloroetanın oluşması gözlenmiştir. Daha önce belirtilen istatistiksel açıklamanın ışığında bu gözlem beklenen sonuçlar dahilindedir.

Fazla miktarda CCl_3 radikali ve çok az bir oranda $CHCl_2$ bulunan bir ortamda $CHCl_2$ radikalinin dimerleşmesi beklenemez.

III.3. Hava ile doyurulmuş Sulu Kloroform Çözeltileri:

Havasız ortamda ışınlandırılan kloroform çözeltileri kloroformdan çok daha zehirli olan ürünlerle sonlanmaktadır. Çalışmanın amacı toksik özellikleri olan maddeleri radyasyonla parçalamak ve tabiatta toksik etkisi olmayan maddelere çevirebilmek olduğundan, deneyleri havasız ortamda

yürütmenin bir faydası olmayacağından deneyler havalı ortamda yürütülmektedir.

Havalı Deneylerin yürütüldüğü ortamda oksijen konsantrasyonları 2.5×10^{-4} M dır.

7×10^{-3} M Kloroform içeren çözeltilerde yürütülen deneylerde hidratize elektron öncelikle kloroformla reaksiyona girmektedir. Hidratize elektron ve oksijenin kloroforma karşı olan rekabet kinetiği incelendiğinde bu açıklama daha iyi bir şekilde açıklanabilir.

$$CHCl_3 + e^-_{aq} \longrightarrow CHCl_2 + Cl^- \qquad k_2 = 3 \times 10^{10} \qquad \text{(III.2)}$$

$$O_2 + e^-_{aq} \longrightarrow O_2^- \qquad k_{16} = 2 \times 10^{10} \qquad \text{(III.16)}$$

$$f_2 = \frac{k_2\ CHCl_3}{k_2\ CHCl_3 + k_{16}\ O_2}$$

bu denklemde,

$k_2 = 3 \times 10^{10}\ M^{-1} san^{-1}$

$CHCl_3 = 7 \times 10^{-3} M$

$k_{16} = 2 \times 10^{10}\ M^{-1}\ san^{-1}$

$O_2 = 2.5 \times 10^{-4}$ M.

$f_2 = 0.97$, $f_2 + f_{16} = 1$ olduğundan $f_{16} = 0.02$ olarak bulunur.

Öte yandan, ışınlandırma sonucu oluşan Hidrojen atomu sadece O_2 ve $CHCl_3$ ile reaksiyona giriyorsa reaksiyon III.3 ile reaksiyon III.17 fraksiyonu toplamı 1 olmalıdır.

$$O_2 + H \longrightarrow HO_2 \qquad k_{17} = 1.2\times10^{10} M^{-1} san^{-1}$$

$$f_{17} = \frac{k_{17}\ O_2}{k_{17}\ O_2 + k_3\ CHCl_3} \qquad \text{(III.13)}$$

burada,

$k_{17} = 1.2\times10^{10} M^{-1} san^{-1}$

$k_3 = 1.6\times10^{9} M^{-1} san^{-1}$

$O_2 = 2.5\times10^{-4}$ M

$CHCl_3 = 7\times10^{-3}$ M

$f_{17} \geq 0.21$, $f_{17} + f_3 = 1$ olduğundan $f_3 = 0.79$ olarak belirlenir. Bu reaksiyonlara ilaveten OH radikali de reaksiyon III.5 sonucu CCl_3 radikali oluşturmaktadır.

Havalı ortamda yürütülen, 7×10^{-3} M kloroform içeren ve 1.8×10^{17} eV gm^{-1} dak^{-1} enerji veriliş hızında zamana karşı elde edilen klor iyon verimi Tablo V'de verilmiştir. Şekil 16'dan elde edilen klor iyon verimi ise 18.9 olarak bulunmuştur.

Yüksek klor iyon verimini açıklamak için oksijenin klorometil radikali üzerine etkisini düşünmeliyiz.

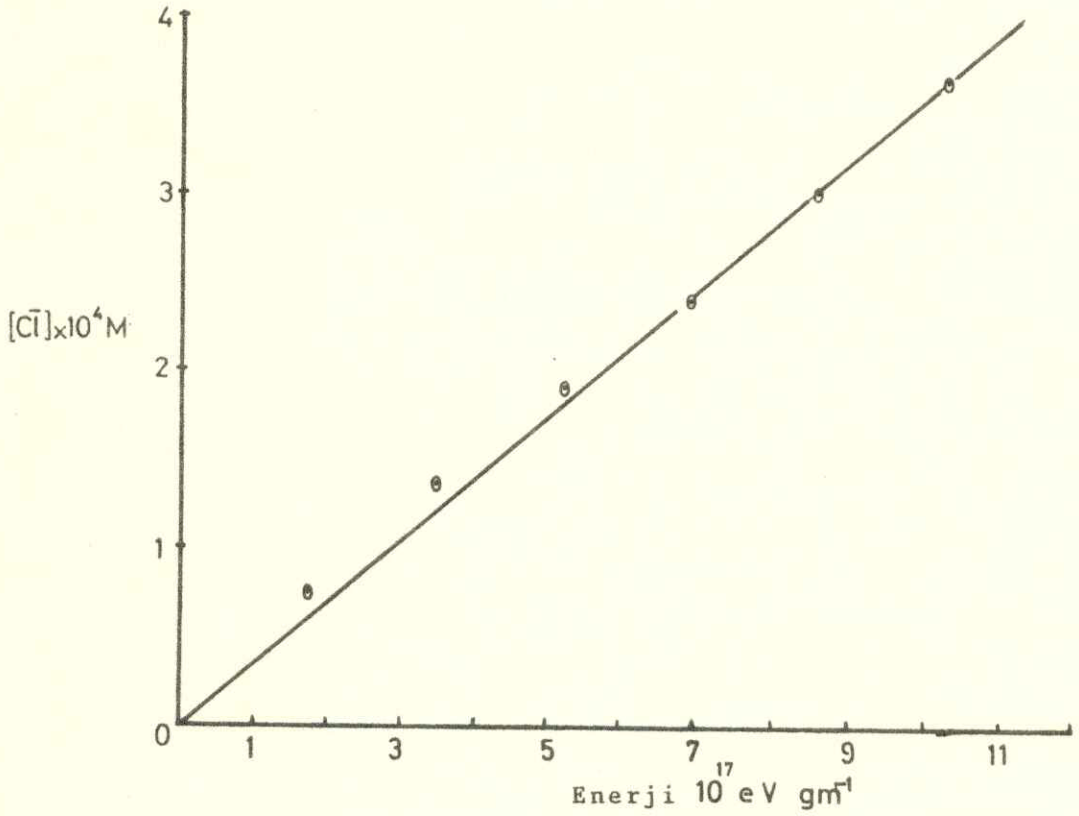
Oksijen çok iyi bir radikal tutucusu olduğundan[12] klorometil radikali ile duragan olmayan peroksi radikalleri meydana getirmektedir.

$$CHCl_2 + O_2 \longrightarrow O_2CHCl_2 \qquad \text{(III-18)}$$

$$CCl_3 + O_2 \longrightarrow O_2CCl_3 \qquad \text{(III-19)}$$

Işınlandırma Zamanı	$[Cl^-] \times 10^4$ M
1	0.8
2	1.43
3	1.96
4	2.45
5	3.05
6	3.7

Tablo V : 1.8×10^{17} eV $gm^{-1}dak^{-1}$ Enerji Veriliş Hızında 7×10^{-3} M $CHCl_3$ 2.5×10^{-4} M Oksijen İçeren Sulu Çözeltilerde Zamanı Karşılayan Klorür Konsantrasyonları.



ŞEKİL 16 : Cl^- iyonlarının 7×10^{-3} M, $CHCl_3$ ve 2.5×10^{-4} M, Oksijen Konsantrasyonunda, 1.8×10^{17} eV $gm^{-1}dak^{-1}$, Enerji Veriliş Hızında Enerjinin Fonksiyonu Olarak Oluşumu.

Duragan olmayan bu peroksi radikalleri, ya sudan veya kloroformdan Hidrojen çekebilir bu radikalin kloroformdan hidrojen çekebilmesi sudan çekebilmesinden daha kolaydır.

$$CHCl_2O_2 + CHCl_3 \longrightarrow CHCl_2OH + CCl_3 \qquad \text{(III-20)}$$

$$CCl_3O_2 + CHCl_3 \longrightarrow CHCl_3O_2H + CCl_3 \qquad \text{(III-21)}$$

Reaksiyon III-20 ve III-21 sonucu oluşan moleküler ürünler birer OH radikali çıkartırlar.

$$CCl_3O_2H \longrightarrow CCl_3O + OH \qquad \text{(III-22)}$$

$$CCl_2O_2H \longrightarrow CCl_2O + OH \qquad \text{(III-23)}$$

Reaksiyon III-22 ve III-23 sonucu oluşan CCl_3O ve CCl_2O radikali kloroformdan birer Hidrojen atomu daha abstrakt ederler.

$$CCl_3O + CHCl_3 \longrightarrow CCl_3OH + CCl_3 \qquad \text{(III-24)}$$

$$CCl_2O + CHCl_3 \longrightarrow CCl_2OH + CCl_3 \qquad \text{(III-25)}$$

Reaksiyon III-24 ve III-25 sonucu oluşan moleküler ürünler kolaylıkla parçalanabilir ve çözünebilir halojen iyonu, fosgen ve kloroaldehid meydana getirirler.

$$CCl_3OH \longrightarrow CCl_2O + HCl \qquad \text{(III-26)}$$

$$CHCl_2OH \longrightarrow CClHO + HCl \qquad \text{(III-27)}$$

Fosgen ve klorоaldehid hemen hidrolize ürünler ve duragan moleküler ürünler verirler.

$$CCl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + CO_2 \qquad \text{(III-28)}$$

$$CHOCl + H_2O \longrightarrow HCl + H_2 + CO_2 \qquad \text{(III-29)}$$

Havalı ortamda elde edilen yüksek kloriyon verimi bu şekildeki bir hidroliz mekanizması ile açıklanabilir. Reaksiyon III-20,21,24, ve 25 sonucu oluşan klorometil radikalleri ise daha fazla dekompoze olup, klor iyon konsantrasyonuna katkıda bulunurlar veya dimerleşmeye uğrayıp moleküler ürünler verebilirler.

III-4 Sulu $CFCl_3$ Çözeltilerinin Işınlandırma Sonucu Parçalanması:

III-4.1 Radyoliz Ürünlerinin $CFCl_3$ ile Reaksiyonu

Bundan önce yapılan çalışmalarda $CFCl_3$'ün radyoliz ürünlerinden hidratize elektronla reaksiyona girdiği sonuç olarak klorometil radikali ile halojen iyonu meydana getirdiği anlaşılmıştır.[17] Trikloroflorometanın H atomu ile çok yavaş, OH radikali ile reaksiyon vermediği saptanmıştır.

$$CFCl_3 + e^-_{aq} \longrightarrow CFCl_2 + Cl^- \quad k_{30} = 3x10^{10} \quad \text{(III-30)}$$

$$CFCl_3 + H \longrightarrow \text{çok yavaş}$$

$$CFCl_3 + OH \longrightarrow \text{Reaksiyon yok.}$$

Bu çalışmada da Trikloroflorometanın hidratize elektronla reaksiyon verdiği saptanmıştır. Bunun için ortama siklopentin ilâve edilmiştir. Siklopentin H atomları ve OH radikali ile çok hızlı olarak reaksiyon verirken[23], hidratize elektronla reaksiyonu çok yavaştır, bu reaksiyonun hızı $< 10\ M^{-1}san^{-1}$'den az olarak bildirilmiştir[23].

$$SP + H \longrightarrow \text{H abstraksiyonu veya ilâvesi} \quad k_{33} = 7x10^9 M^{-1}san^{-1} \quad \text{(III-33)}$$

$$SP + OH \longrightarrow \text{OH abstraksiyonu veya ilâvesi} \quad k_{34} = 3x10^9\ M^{-1}san^{-1} \quad \text{(III-34)}$$

$$SP + e^-_{aq} \longrightarrow P \quad k_{35} = < 10^5\ M^{-1}san^{-1} \qquad \text{(III-35)}$$

k_{35} ve k_{30} arasındaki hız sabitlerinden anlaşılacağı gibi siklopentinle, trikloroflorometan hidratize elektrona karşı rekabet kinetiğine giremez.

Reaksiyon II-30 sonucu oluşan $CFCl_2$ radikali de siklopentin tarafından tutulur, dolayısı ile $CFCl_2$, radikalinin halojen iyon konsantrasyonuna bir katkısı olamaz.

Radikal-radikal reaksiyonunun aktivasyon enerjileri herhangi bir molekül-radikal veya molekül-molekül reaksiyonu aktivasyon enerjisinden çok küçük olduğu için $CFCl_2$ radikalinin ikizleşme ürünü de reaksiyon ortamında oluşabilir.

$$CFCl_2 + CFCl_2 \longrightarrow C_2F_2Cl_4 \qquad \text{(III-36)}$$

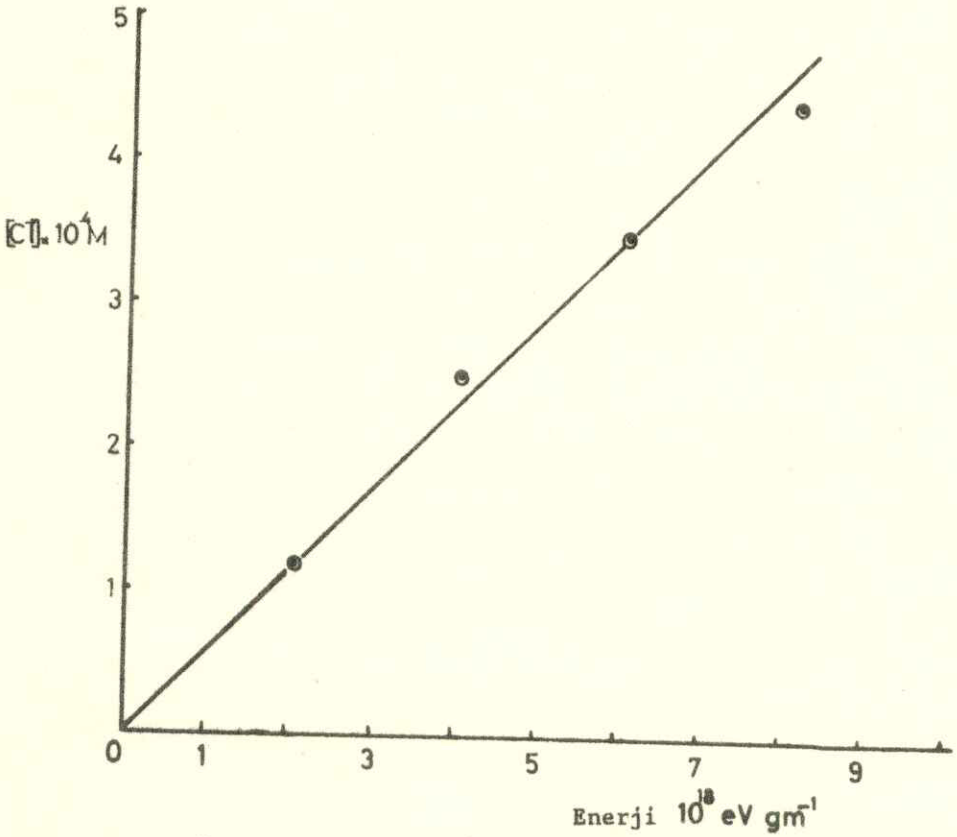
Fakat, ortamda oluşan yeni moleküler ürün halojen iyon konsantrasyonuna herhangi bir katkıda bulunmayacağı için önemsizdir.

Tamponsuz ve $5x10^{-3}$M $CFCl_3$, $8x10^{-3}$M siklopentin içeren çözeltilerde $4.20x10^{17}$ eV $gm^{-1}dak^{-1}$ enerji veriliş hızlarında elde edilen klor iyon verimi $G(Cl^-) = 3.01$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç, T.İ.Balkaş tarafından bulunan sonuçla 'a iyi bir uyum içindedir[17]. $5x10^{-3}$M siklopentin içeren ve pH ≈ 6' ya tamponlanmış çözeltilerden $4.20x10^{17}$ $eVgm^{-1}dak^{-1}$ enerji veriliş hızlarında elde edilen $G(Cl^-) = 3.04$ olarak bulunmuştur.

Bu deneylerin sonuçları Tablo IV'de ve tipik bir eğride Şekil 17-de verilen doza karşı oluşan Cl^- iyon konsantrasyonuna karşı çizilmiştir.

Işınlandırma Süresi	Cl^- x 10^4 M Tamponsuz	Cl^- x 10^4 M (Tamponlu pH 7 H 7)
5	1.3	1.2
10	2.0	2.5
15	2.55	3.5
20	4.20	4.4
25	5.20	
30	6.40	

Tablo VI : $5x10^{-3}$ M $CFCl_3$ ve $5x10^{-3}$ M Siklopentin İçeren Sulu Çözeltilerde Klorür ve Florür İyon Konsantrasyonlrının Enerji Veriliş Hızına Bağımlılığı.
Enerji Veriliş Hızı:$4.20x10^{17}$ eV $gm^{-1}dak^{-1}$.



SEKİL 17 : Cl^- İyonlarının $5x10^{-3}$ M $CFCl_3$ ve $5x10^{-3}$ M Siklopentin Konsantrasyonlarında $4.20x10^{17}$ $eVgm^{-1}dak^{-1}$ Enerji Veriliş Hızında Enerjinin Fonksiyonu olarak Oluşumu.

Düşük pH değerlerinde hidratize elektron H^+ iyonları ile reaksiyona girer ve aşağıdaki reaksiyon sonucu oluşan H atomları,

$$e^-_{aq} + H^+ \longrightarrow H \quad k_{37} = 2.3 \times 10^{10} M^{-1} san^{-1} \quad \text{(III-37)}$$

siklopentinle reaksiyona girerler dolayısı ile klor iyon verimi beklenenden az olur.

Eğer pH ≈ 4'de H^+ iyonları ile reaksiyona giren hidratize elektron fraksiyonunu hesap edersek tamponlu çözeltilerde elde edilen halojen iyon verimi daha anlamlı olur.

$$f_{37} = \frac{k_{37} \times H^-}{k_{37} \times H^+ + k_{30} \; CFCl_3} \qquad \text{(III-38)}$$

bu denklemde $k_{37} = 2.36 \times 10^{10} \; M^{-1} \; san^{-1}$

$k_{30} = 3 \times 10^{10} \; M^{-1} \; san^{-1}$

$H^+ = 1 \times 10^{-4} \; M$

$CFCl_3 = 5 \times 10^{-3} M$ dır.

III-37 sonucu ortamdan kalkan hidratize elektron fraksiyonu $f_{37} = 0,027$ başka bir deyişle hidratize elektronun % 2,7'si pH≈4 H^+ iyonu ile reaksiyona girmektedir. Dolayısı ile, H^+ iyonunun hidratize elektrona pH≈4-7 arasında etkisi olmadığı anlaşılır.

III-4.2 Sulu trikloroflorometan çözeltilerinin duragan radyoliz ürünleri.

Sulu Trikloroflorometan çözeltilerinin γ-radyasyonu ile ışınlandırılma sonucu oluşan $CFCl_2$ radikalinin nasıl sonlandığını bilmek bizi bu

maddenin parçalanması hakkında bir sonuca ulaştırabilir.

$CFCl_2$. radikali ya ikizleşme ya da hidroliz reaksiyonu ile sonlanabilir.

$$CFCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HCl + HF + CO_2 \qquad \text{(III-39)}$$

Suyun (~55M) olduğunu düşünürsek radikal konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerinde büyük bir rolü olmadığını görürüz.

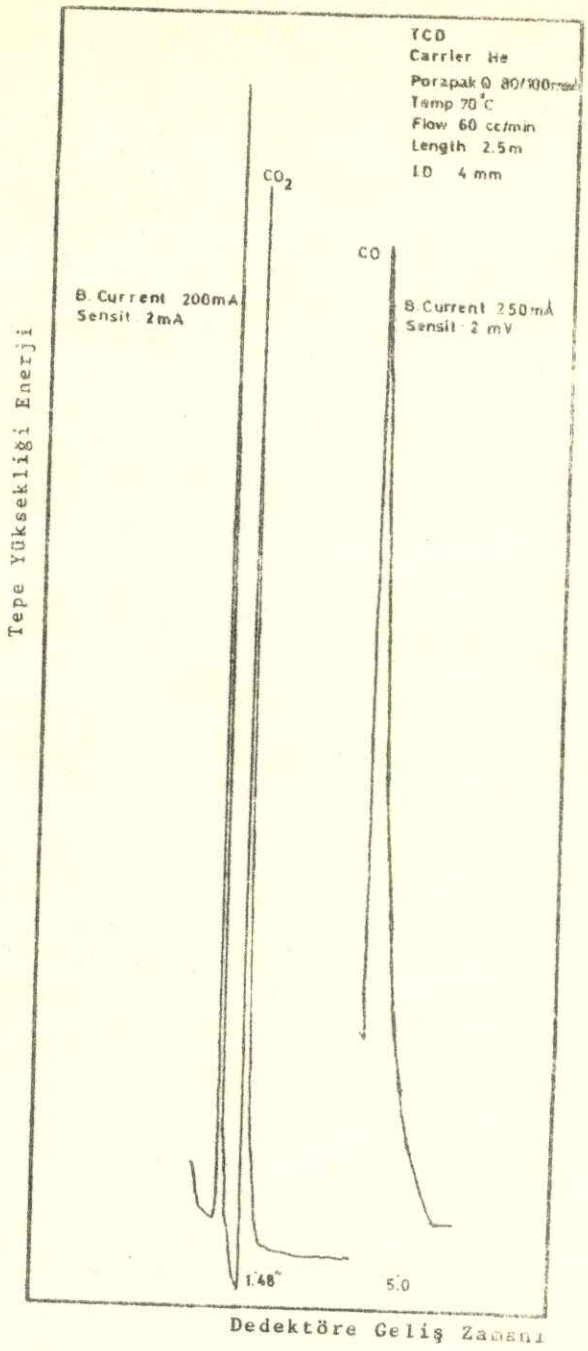
Öte yandan, radikal konsantrasyonu ikizleşme reaksiyonunu çok etkiler, bundan başka enerji veriliş hızı da birim zamanda meydana gelen radikal sayısı üzerinde etkilidir.

Değişik enerji veriliş hızlarında ölçülen halojen iyon verimleri Tablo VII'de en düşük ve en yüksek enerji veriliş hızlarında yürütülen gaz radyoliz ürün analizi ise Şek. 18'de verilmiştir.

Yüksek enerji veriliş hızlarında elde edilen düşük klor ve flor iyon verimi $CFCl_2$ radikalinin büyük bir kısmının reaksiyon III-37 ile yürüdüğünü gösterir. Düşük enerji veriliş hızlarında elde edilen yüksek klor ve flor iyon verimleri ise $CFCl_2$'nin reaksiyon III-39 sonucu hidrolize uğradığını göstermektedir.

Bu tartışmayı destekleyen başka bir bulgu da gaz ürün analizi sonucu ortaya çıkmıştır. Yüksek enerji veriliş hızlarında bulunan CO_2 miktarı düşük enerji veriliş hızlarında bulunan CO_2'ye göre ihmal edilebilecek bir miktardadır (şek.18).

Düşük enerji veriliş hızlarında CO_2 bulunması reaksiyon III-39'un belirli bir şekilde yürüdüğünü kanıtlar.



SEKİL 18 : $CFCl_3$ içeren Çözeltilerde Gaz Ürünlerin G.C Spektrumu.
Enerji VerilişHızı: 1.05×10^{16} eV $g^{-1} dak^{-1}$.

Enerji Veriliş Hızı eV/$g^{-1}dak^{-1}$.	G(Cl^-)	G(F^-)
4.20×10^{17}	4.31	0.83
1.70×10^{17}	3.75	0.92
1.27×10^{17}	5.53	1.63
3.31×10^{16}	6.26	1.50

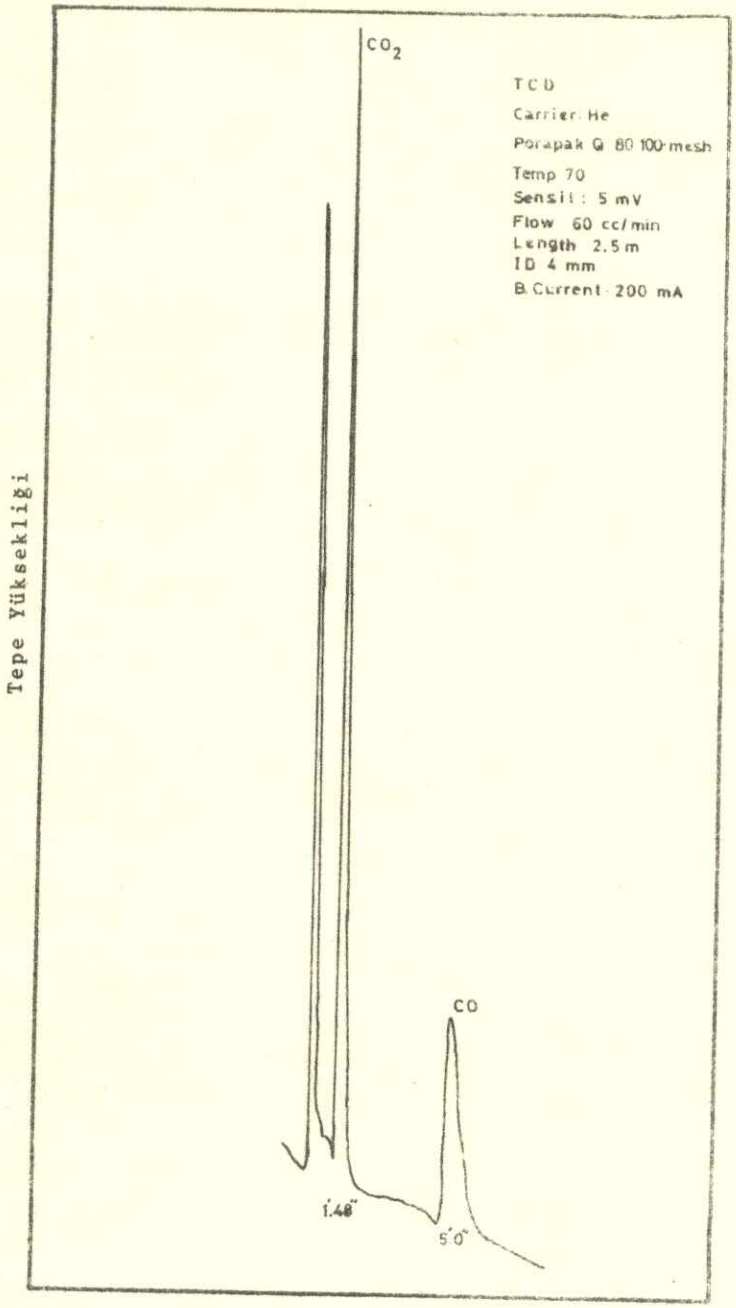
Tablo VII : 10^{-3} M $CFCl_3$ İçeren Sulu Çözeltilerde Klorür ve Florür iyon verimlerinin Enerji-veriliş Hızına Bağımlılığı.

Şekil 18'den de görüldüğü gibi ortamda CO oluşumu da gözlenmiştir. Beklenilmeyen bu ürünün oluşması da CO_2 ile H_2 arasında oluşan ve gaz analiz tüpünün oksijen alevi ile kesilmesi sırasında olan piroliz reaksiyonu sonucu oluştuğu anlaşılmıştır. Endotermik olan bu reaksiyon için ise yeterli derecede yüksek olmaktadır.

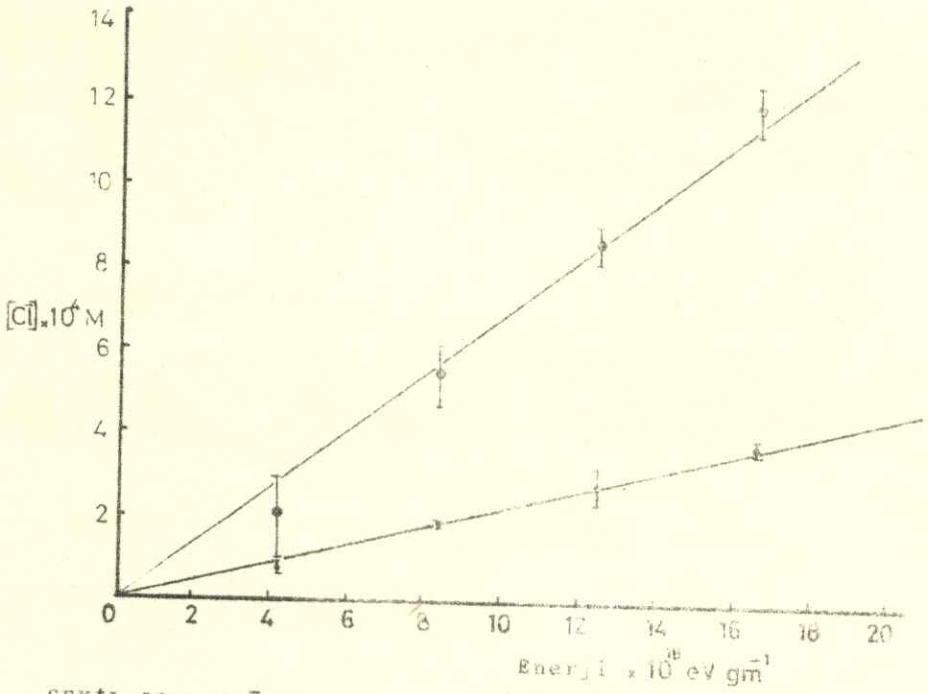
$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O \qquad \text{(III-40)}$$

Reaksiyon III-40'ın oluşumunu ispat edebilmek için gerekli olan reaktantlar şöyle hazırlanmıştır. CO_2 gaz analiz tübüne katı halde konmuş, H_2 ise havası alınmış suyun radyolizi sonucu elde edilmiştir. Gaz analiz tübü oksijen alevi ile kesilmiş ve gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiştir. Bu testin sonucu Şekil 19'da verilmiştir. Analiz sonucu CO'ün piroliz reaksiyonu sonucu oluştuğu tesbit edilmiştir.

Triklorofloırometan'ın parçalanmasında H_2O_2'nün etkisi de, önceden ışınlandırılmış suyla yapılan deneyler sonucu araştırılmıştır. Havalı ortamda önceden ışınlandırılmış suda oluşan H_2O_2 miktarı $5x10^{-5}$ M'a kadar ulaşmakta ve bu konsantrasyonda sabit kalmaktadır. Daha önceden ışınlandırılmış ve içinde $8x10^{2}$ M $CFCl_3$ bulunduran $4.20x10^{17}$ $eVgm^{-1}dak^{-1}$ enerji veriliş hızlarında yürütülen deneylerde elde edilen klor iyon verimi $G(Cl^-) = 4,28$ ve flor iyon verimi $G(F^-) = 1.76$ olarak bulunmuştur.(Şekil 20). Deney hataları limitleri içinde bu sonuçlar daha önceden H_2O_2 bulundurmayan ortamlardaki sonuçlarla aynıdır, bundan dolayıdır ki H_2O_2'in klorür ve florür iyon verimi üzerinde bir etkisi olmadığı anlaşılır.



ŞEKİL 19 : Piroliz reaksiyonu sonucunu gösteren G.C Spektrumu.



ŞEKİL 20 : Cl^- İyonlarının $5x10^{-3}$ M $CFCl_3$, $5x10^{-5}$ M H_2O_2, Konsantrasyonlarında $4.20x10^{17}$ Enerji Veriliş Hızında, Enerjinin Fonksiyonu Olarak Oluşumu.

III-5 Sulu Dikloroflorometan Çözeltilerinin Radyasyon sonucu Parçalanması.

Değişik enerji veriliş hızlarında $CHFCl_2$ çözeltilerinin radyasyon sonucu uğradığı değişim incelenmiş ve $5x10^{-3}$ M $CHFCl_2$ içeren solusyonlardaki tipik bir eğri şekil 21'de verilmiştir. Bu şekilden elde edilen $G(Cl^-) = 3.26$, $G(F^-) = 0.31$ olarak bulunmuştur.

$CHFCl_2$ ile radyoliz ürünleri arasındaki en mümkün reaksiyon aşağıda verilen hidratize elektronla olan reaksiyondur.

$$CHFCl_2 + e^-_{aq} \longrightarrow CHFCl + Cl^- \qquad \text{(III-41)}$$

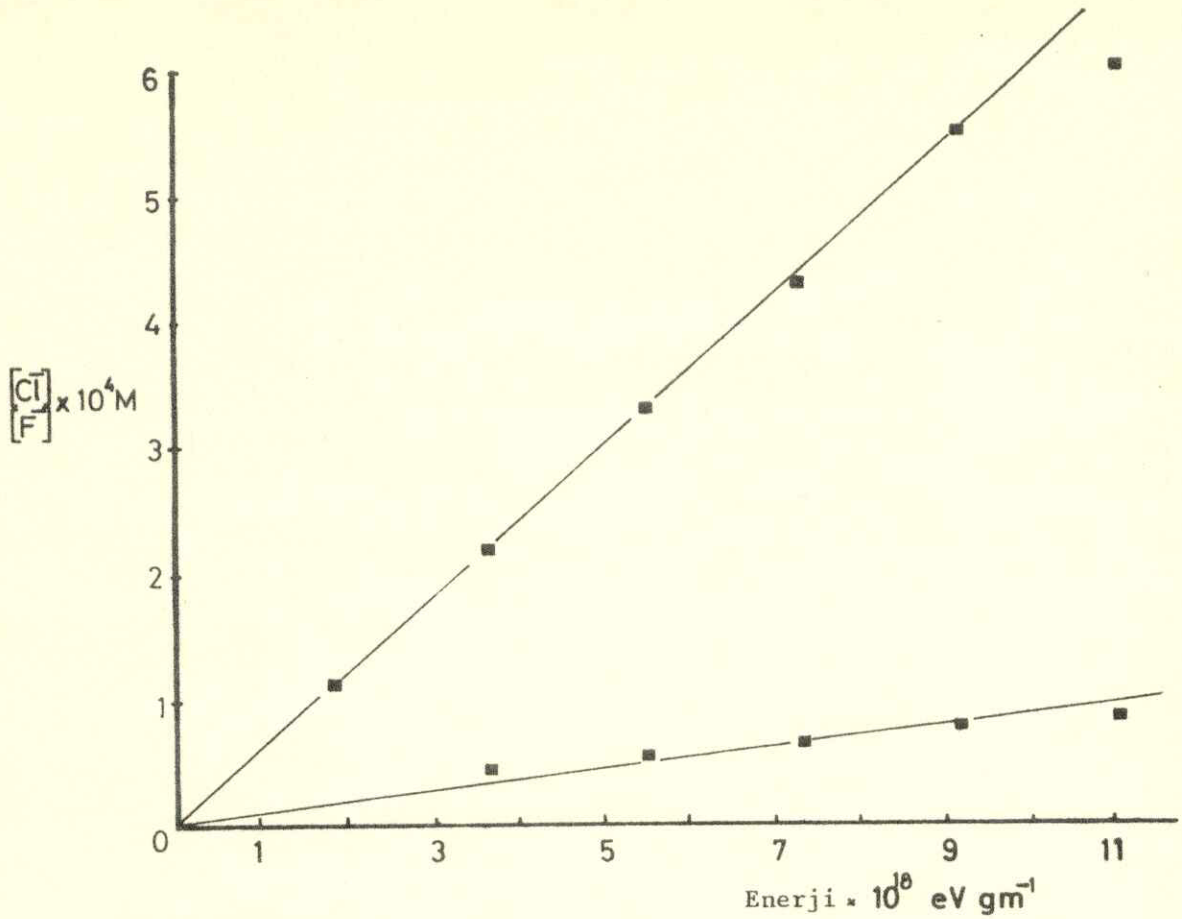
H atomununda $CHFCl_2$ ile reaksiyon vermesi mümkündür.

$$CHFCl_2 + H \longrightarrow CHFCl + HCl \qquad \text{(III-42)}$$

OH radikalinin $CHFCl_2$ ile verebileceği reaksiyon ise bu çalışmada incelenmiştir. Kısım III-2'de açıklandığı gibi N_2O iyi bir elektron tutucusudur ve hidratize elektronları OH radikaline çevirir.

$$N_2O + e^-_{aq} + H_2O \longrightarrow N_2 + OH + OH^- \qquad \text{(III-15)}$$

N_2O konsantrasyonları yükseldikçe N_2O, $CHFCl_2$ ile hidratize elektrona karşı daha kolay rekabete girer. Dolayısı ile N_2O konsantrasyonu yükseldikçe Cl^- iyon veriminin düşmesi beklenir, tabii bunu düşünürken OH radikalinin $CHFCl_2$ ile halojen çıkaran bir reaksiyon vermediğini kabul etmemiz lazımdır.



ŞEKİL 21 : Cl^- ve F^- İyonlarının $5x10^{-3}$ M $CHFCl_2$ Konsantrasyonlarında, $3.65x10^{17}$ $eVgm^{-1}dak^{-1}$ Enerji Veriliş Hızında Enerjinin Fonksiyonu Olarak Oluşumu.

$[N_2O]$ $x10^3$ M	$G(Cl^-)$
14	2.51
10	2.77
5	3.09
1	3.42

Tablo VIII: $5x10^{-3}$ M $CHFCl_2$ içeren Sulu Çözeltilerde Klörür İyon Veriminin N_2O konsantrasyonuna Bağımlılığı.
Enerji Veriliş Hızı: $1.87x10^{17}$ eV $gm^{-1}dak^{-1}$.
Işınlandırma süresi: 30 dak

$$CHFCl_2 + OH \longrightarrow CHFCl + HOCl \qquad (III-43)$$

Deney sonucunda elde edilen bulgulardan da (Tablo VIII) anlaşılacağı gibi N_2O konsantrayonundaki yükselme Cl^- iyon verimindeki düşüşle sonlanmaktadır. Sonuç olarak $CHFCl_2$'nun OH radikali ile reaksiyon vermediği anlaşılmaktadır.

$$CHFCl_2 + OH \longrightarrow N.R.$$

Değişik enerji veriliş hızlarında elde edilen $G(Cl^-)$ ve G(F) değerleri tablo IX'da verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı gibi $CHFCl_2$ enerji veriliş hızına bağımlı olarak parçalanmaktadır. Şöyle ki, düşük enerji veriliş hızlarında hidroliz reaksiyonu dominant olmakta, yüksek enerji veriliş hızlarında ise ikizleşme reaksiyonu daha fazla yürümektedir.

$$CHFCl + 2H_2O \longrightarrow HCl + HF + CO_2 \qquad (III-45)$$

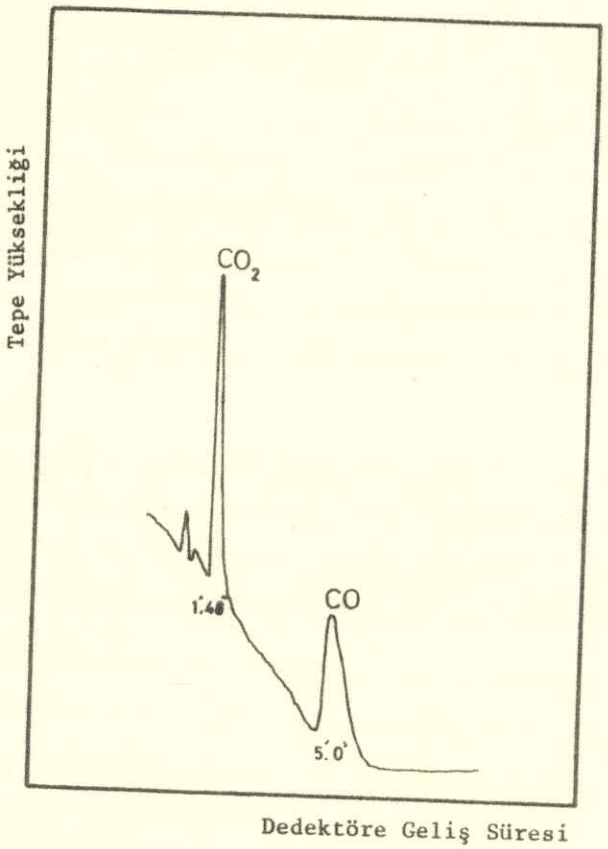
$$CHFCl + CHFCl \longrightarrow C_2H_2F_2Cl_2 \qquad (III-46)$$

Enerjinin veriliş hızına bağımlılık, gaz kromatografi cihazı ile yapılan gaz ürün analizi ile de ortaya çıkmıştır.

Deneyler sırasında, düşük enerji veriliş hızlarında çok miktarda CO_2 bulunmuş (Şek.22), fakat yüksek enerji veriliş hızlarında pratik olarak CO_2 bulunamamıştır. Yine bu deneyler süresince bulunan karbonmonoksit daha evvelce açıklanan piroliz reaksiyonu sonucu oluşmaktadır.

Enerji Veriliş Hızı $eV\ gm^{-1}dak^{-1}$.	$G(Cl^-)$	$G(F^-)$
$3.67x10^{17}$	3.26	0.31
$1.87x10^{17}$	3.77	
$3.31x10^{16}$	4.12	1.82
$1.36x10^{16}$	5.31	1.12

Tablo IV : $5x10^{-3}$ M $CHFCl_2$ İçeren Sulu Çözeltilerde Klorür ve Florür İyon Veriminin Enerji Veriliş Hızına Bağımlılığı.



SEKİL 22 : $CHFCl_2$ İçeren Sulu Çözeltilerde Gaz Ürünlerin G.C Spektrumu.
Enerji Veriliş Hızı:$1.05x10^{16}$ eV gm^{-1} dak^{-1}
Işınlandırma Zamanı:60 dak

S O N U Ç

Giriş bölümünde verilen ön bilgilerden radyasyon'un öncelikle-γ-ışınlarının sulu çözeltilerde kirletici olarak bulunabilen, biyolojik işlemlere dayanıklı bir çok organik maddeyi parçalaması beklenir.

Bu çalışmada örnek olarak seçilen $CHCl_3$, $CFCl_3$ çevre kirlenmesi bakımından olduğu kadar konunun bilimsel tartışmasını yapabilmek bakımından da önemli maddelerdir.

Biyolojik ve kimyasal temizleme yöntemlerinin en büyük mahzurlarından bir tanesi belirli yapıdaki organik maddelere etki yapmamaları ve ikinci mahzur ise bu tür işlemler sırasında oksijenin sınır parametresi oluşudur.

Kloroform öncelikle oksijenin etkisini belirlemek açısından son derece ilginçtir. Işınlar III.1, III.2, III.3, III.4, ve III.5 reaksiyonlarına göre kısa ömürlü radikal reaksiyonlar vermeye yatkın kararsız ürünler oluşturmaktadır, (Örneğin $CHCl_2$, CCl_3 gibi). Bu yarı kararlı ürünler ortamda oksijen yok ise kararlı C_2Cl_6, C_2HCl_5, $C_2H_2Cl_4$ gibi maddeler oluşturmaktadır. Tüm bu reaksiyon ürünleri parçalanmaya çalışılan $CHCl_3$'den çok daha kararlı ve çevre bakımından toksiktir.

Deneyin oksijenle doymuş ortamda yapılmadı ise Reaksiyon III.2' nin yanı sıra Reaksiyon III.16'nin yürümesine neden olmaktadır. Oluşan O_2^- radikalinin etkisi ile C_2Cl_6, C_2HCl_5, $C_2H_2Cl_4$ gibi toksik ürünler oluşmamakta yerine çevre bakımından arzu edilen CO_2'ye bırakmaktadırlar.

Bu kısa tartışmaya göre radyasyon'un oksijenli ortamda ideal bir temizleme aracı olduğu düşünülebilir. Çalışmada sunulan sonuçlar bir dereceye kadar bu gerçeği kanıtlamakta iseler de uzun süren ışınlandırmalar sırasında CO_2 ve Cl^- yanı sıra C_2Cl_6, C_2HCl_5 ve $C_2H_4Cl_4$'un artan

oranlarda oluştuğu belirlenmiştir. Bu gözlemin anlamı ortam oksijenin sürekli kullunıldığı ve bir aşamadan sonra havasız ortamda yürüyen reaksiyonların oluştuğudur. Sonuç olarak oksijenin bir sınır parametresi olduğu kesinlikle söylenebilir.

Öncelikle biyolojik temizleme işlemlerinde de kirletici organik maddeler, oksijenin katkısı ile ve ortama katılan bakteriler yardımı ile yükseltgenmekte ve sonuç olarak karbondioksit oluşumuna neden olmaktadır:

$$\text{Organik madde} + O_2 \xrightarrow{\text{Mikroorganizma}} CO_2 + H_2O$$

Bu reaksiyona benzer bir özet reaksiyon Bölüm III'de ve yakarda verilen bilgiler ışığında kloroform için de yazılabiler:

$$CHCl_3 + O_2 \rightarrow x\,CO_2 + y H_2O + n Cl^- \quad \text{v.b.....}$$

Havasız ortamda mikroorganizmaların etkisi aşağıdaki denklemde özetlenebilir:

$$\text{Organik madde} \xrightarrow{\text{anaerobik bakteri}} CH_4 + H_2O \quad \text{v.b.....}$$

Bu durumda son ürün CO_2 yerine CH_4 olmaktadır. Buna benzer bir benzetme kloroform için yapılırsa

$$CH_3Cl \xrightarrow[\text{Havasız ortam}]{\text{Isın}} C_2Cl_6,\ C_2HCl_5,\ C_2H_2Cl_4 \quad \text{v.b.....}$$

Bu iki reaksiyon karşılaştırılınca oksijenin azaldığı ortamda biyolojik yöntemlerin tercih edilmesi gerektiği kolayca anlaşılabilir.

İkinci bir örnek kirletici olarak $CFCl_3$'nin ışınlandırma kimyası incelenmiştir. Bu madde endüstride geniş oranlarda kullanılmakta olup çevre kirlenmesi açısından büyük problemler oluşturmaya yatkındır. $CFCl_3$'nin kirletici olarak buluna bileceği çözeltilerden uzaklaştırılabilmesi $CHCl_3$'ye göre daha farklılık göstermektedir.

Havasız ortamda $CFCl_3$ ışınların etkisi ile tümü ile parçalanmakta, çevre bakımından tehlikeli olmayan HF, HCl, CO_2, CO gibi ürünler vermektedir.

$$CFCl_3 \xrightarrow[\text{Havasız ortam}]{\text{Işın}} HF + HCl + CO_2 \quad \text{v.b.....}$$

Bu reaksiyon ortamda oksijen olmadıkça yürümekte, bu maddenin tüm ile parçalanmasına neden olmaktadır.

Ortamda oksijen oluşu bu reaksiyon'un verimini etkilemektedir. Oksijin doygunluk konsantrasyonunda $CFCl_3$'nin parçalanma verimi %90 düşmekte yerini.

$$O_2 \xrightarrow{\text{Işın}} O_2^{-} \rightarrow O_2^{=} \; (H_2O_2)$$

hidrojen peroksit oluşturan ikinci bir reaksiyona bırakmaktadır. Oksijenin etkisi $CHCl_3$ için istenilen olumlu yönde gelişmekte $CFCl_3$ için ise ters sonuçlar vermektedir.

Özet olarak ışınlandırma ile yapılabilecek temizleme işlemlerinin, bazı bakımlardan mikroorganizmalar ile yapılacak temizleme işlemlerine

ışınların geniş sayıda organik maddeyi (örneğin tüm klorlu, fluorlu, bromürlü ve iyodürlü hidrokarbonlar, DDT, PCB's, petrol hidrokarbonları v.b.) etkilemeleri nedeni ile tercih edilmesi gerektiği söylenebilir.

Bu tür temizlemelerin sakıncaları arasında, oksijenin (havanın) etkisi, yüksek çözünürlüğe sahip maddelerde etkin olmamaları çoğu kez ışınlandırma ürününün başlangıç ürününden daha toksik olması sayılabilir.

IV. REFERANSLAR

1. A.J.Murray and J.P.Riley, Nature, 242 , 37 (1975).
2. S.A.Jensen, A.Jennelöv, R.Lang, and K.H.Pulmork,"Proceedings, FAO Technical Conference on Marine Pollution and its Effects Living Resources and Fishing", Rome, FAO, December (1970).
3. "McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology", Vol.5, McGraw Hill, New York (1971).
4. P.H.Howard and A.Hauchett, Science, 189 , 217, (1975).
5. J.E.Lavelock, R.J.Maggs and R.J.Wade, Nature, 241, 194 (1973).
6. J.E.Lavelock, Nature, 252, 292 (1974).
7. "The Changing Chemistry of the Oceans", D.Dyrssen and D.Jagner edt. John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1972).
8. "Air and Water Pollution", edt. W.Brittin, R.West and R.Williams, Colorado Associated University Press, Boulder, Colorado (1972).
9. Chemical and Engineering News, July 15, (1974).
10. Chemical and Engineering News, Dec.25, (1975).
11. D.M.J.Compton, Chemical Engineering Progress Symptosium series, 66 (104) p.187 (1970).
12. M.Arbar, D.Meyerstein and P.Neta, Nature, 209, 1348 (1966).
13. A.O.Allen, "The Radiation Chemistry of Water on Aqueous Solutions", Von Nostrand, Princton, N.Y. (1961).

14.a. A.H.Sammual and J.L.Magee, J.Chem.Phys., 21, 1080 (1953).

14.b. R.L.Platzman, "Basic Mechanism in Radibiology", Nat.Res. Council Publ., Washington D.C., (1953).

15. J.P.Keene, Radiation Res., 22, (1964).

16. E.M.Fielden and E.J.Hart, Radiat.Res., 32, 564 (1967).

17. A.Szuthy, J.K.Thomas, E.J.Hart and J.Gordon, J.Phys.Chem., 69, 289 (1965).

18. T.I.Balkaş, J.H.Fendler and R.H.Schuler, J.Phys.Chem., 74, 4497 (1970).

19. T.I.Balkaş, Int.J.Radiat.Phys.Chem., 4, 199 (1971).

20. E.J.Hart, S.Gordon and J.K.Thomas, J.Phys.Chem.,70, 150 (1966).

21. I.G.Dragnonic and Z.D.Dragnonic, "The Radiation Chemistry of Water" , Academic Press, N.Y. (1971).

22. K.Eiben and I.A.Taub, Nature, 216, 782 (1967).

23. T.I.Balkaş, J.H.Fendler and J.K.Thomas, J.Phys.Chem., 75, 455 (1971).

24. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, N.Y. (1975).

25. J.W.T.Spinks, Can.J.Chem., 32, 522 (1954).

26. J.Teply and J.Bednar, Proc.Intern.Cont.Peaceful Uses At.Energy, 2nd.Geneva, 1957, 24, 71, (1958).

27. I.M.Salih, T.Söylemez and T.I.Balkaş, Radiat.Res., 67, 235, (1976).

28. D.S.Ballantine, L.A.Miller, D.F.Bishop and F.A.Rhorman, J.of Water Poll.Contr.Fed., 41, 445 (1969).

29. Fleishman and Prize, Environmental Science and Tech., 1, (7) (1967).

30. H.R.Sprang, and R.L.Curtin, Water Reuse,Chemical Eng. Process Symptosium Series, 63, (1967).

31. C.J.Thouill, E.C.Martin, M.P.Fujihara, D.E.Oleson, J.E.Stein, and G.McDonnel, J.of Water Poll.Contr.Fed., No.2, 44 (1967).

32. R.J.Woods and S.Akhtar, J.of Agr.Food Chem., 22, (6) (1974).

33. K.D.Asmus and J.H.Fendler, J.Phys.Chem., 72, 4285 (1968).

34. H.A.Hardwic, Trans.Farad.Soc., 48, 905 (1952).

35. "Ion-Selective Electrodes", R.A.Drust, Ed., NBS Publ., p.78, Washington (Nov.1969).

36. H.Fricke and E.J.Hart, J.Chem.Phys., 3, 60 (1935).

37. W.F.Linke, "Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds" IV.Ed., Vol.II, Am.Chem.Soc., p.794 (1956).

38. J.Teply, Collection Czechslov,Chem.Commun., 25, 24 (1960).

39. T.I.Balkaş,Middle East University, J.Pure and Appli.Sci., 4, 237 (1971).

40. I.M.Salih, "Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of $CHClF_2$ and CCl_4" Ph.D. Thesis, Ankara, (1976).

41. G.C.Stevens, R.M.Clarke and E.J.Hart, J.Phys.Chem., 76, (25) 3863 (1972).