

Sıvı Sintilasyon Spektrometrik Yöntemle İçme Sularında Tritiyum Analizi ve Belirsizlik Bütçesinin Hazırlanması

Nazife Aslan^{1,2*}

¹Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi, Polatlı Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 06900, Ankara, Türkiye

²Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Radyoaktivite Ölçüm ve Analiz Birimi, Ankara, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 17.07.2019

Kabul: 10.01.2020

Yayın: 22.05.2020

Araştırma Makalesi

Öz – Hızla gelişen ve büyüyen ekonomik rekabet ortamında bir ürünün veya sunulan bir hizmetin kalitesinin güvenli ölçümlere bağlı olduğu gerçeği kaçınılmazdır. Çünkü alınan birçok önemli karar kimyasal analiz sonuçlarına dayanmaktadır ve bu sonuçlar, malzemelerin yasal sınırlara uygunluğunu kontrol etmek veya parasal değeri tahmin etmek gibi çeşitli amaçlar için kullanılır. Bu nedenle kararlar analitik sonuçlara dayandığında, rapor edilen bir ölçüm sonucunun belirsizlik değeri ile birlikte verilmesinin önemi daha da artmaktadır. Bu çalışmada, sıvı sintilasyon spektrometrik yöntemle içme sularında trityum radyoizotopunun analizinden kısaca bahsedilmiş ve analiz sonuçları üzerine etkisi olan belirsizlik bileşenleri ve her bir parametrenin toplam belirsizliğe katkıları da ayrı ayrı incelenmiştir. Cihazın sayım verimini, sayım süresini, numune hacmini ve uygulanan yöntemin geri kazanma faktörünü belirlemek amacıyla trityum içermeyen su (ölü su) kullanılarak trityum aktivite derişimi 16,33 Bq/kg olan spike içme suyu numunesi hazırlandı ve ASTM D 4107-08 standardına uygun olarak distilasyon işlemine tabi tutuldu. Numunelerin trityum aktivite ölçümleri Quantulus 1220 Model çok düşük zemin sayımlı sıvı sintilasyon spektrometresi kullanılarak yapıldı. Sintilatör olarak Ultima Gold LLT, örneklerin sayımında ise 20 mL hacimli teflon kaplı polietilen vialler kullanıldı. Cihazın trityum için sayım penceresi düşük enerjili beta spektrumunda 5-450 kanal aralığına ayarlandı ve spektrumlar, EASY View Spektrum Yazılımı kullanılarak analiz edildi. Analiz sonucuna etkisi olan belirsizlik parametreleri arasından numunenin sayım belirsizliğinin beklenildiği gibi en önemli belirsizlik bileşeni olduğu görüldü ve birleşik bağlı standart belirsizlik değeri 3,47 Bq/kg (k=2) olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler – İçme suyu, ölçüm belirsizliği, radyoaktivite, sıvı sintilasyon spektrometresi, trityum

Liquid Scintillation Spectrometric Analysis of Tritium in Drinking Water and Preparation of Uncertainty Budget

¹Ankara Hacı Bayram Veli University, Polatlı Science and Arts Faculty, Chemistry Department, Ankara, Turkey

²Turkish Atomic Energy Authority, Sarayköy Nuclear Research and Training Center, Radioactivity Measurement and Analysis Unit Ankara, Turkey

Article History

Received: 17.07.2019

Accepted: 10.01.2020

Published: 22.05.2020

Research Article

Abstract – The fact that the quality of a product or service is dependent on the reliable measurements inevitable in a rapidly developing and growing economic competition. Because many important decisions are based on the results of chemical analysis. The results are used to check materials according to legal limits or to estimate the monetary value. Therefore, when decisions are based on analytical results, the importance of making a reported measurement result with the uncertainty value increases. In this study, analysis of tritium radioisotope in drinking water by liquid scintillation spectrometric method is briefly mentioned and the uncertainty components that affect the results of the analysis and the contribution of each parameter to the total uncertainty are examined separately. A standard tritium solution with tritium-free water of about 16.33 Bq/kg was prepared and subjected to distillation in accordance with ASTM D 4107-08 to determine the counting efficiency, counting time, sample volume and recovery factor of the method. Tritium activity measurements of the samples were performed using Quantulus 1220 Model Ultra Low Level liquid scintillation spectrometer. Ultima Gold LLT was used as scintillator and 20 mL teflon coated polyethylene vials were used for counting samples. The counting window for the tritium of the spectrometer was adjusted in the range of 5-450 channels in the low-energy beta spectrum region and spectra were analyzed using EASY View Spectrum Software. It was seen that the major source being the statistical counting uncertainty as expected and the combined relative standard uncertainty was calculated as 3.47 Bq/kg (k=2).

Keywords – Drinking water, liquid scintillation spectrometry, measurement uncertainty, radioactivity, tritium

¹  <https://orcid.org/000-0002-2622-5908> nazife.aslan@hbv.edu.tr

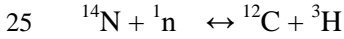
*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Su, insanın ve tüm canlı hayatının devamı için vazgeçilmez ihtiyaçlardan birisidir. Bu nedenle tarih boyunca uygarlıkların hemen hemen tamamının bilinçli bir seçimle su kenarlarında veya suya en yakın alanlarda kurulduğunu görmekteyiz. Sayılarla ifade edilecek olursa, dünyadaki toplam su miktarının yaklaşık 1 milyar 400 milyon km³ olduğu ve yerkürenin dörtte üçünü kapladığı bilinmektedir. Ancak, bu miktarın tamamına ulaşılabilmesi ve kullanılabilmesi teknik ve ekonomik açıdan mümkün değildir. Çünkü suların %97,5'i deniz ve okyanuslarda tuzlu su olarak bulunmakta ve sadece %2,5'lik kısmı tatlı sudur (DSİ, 2014). Tatlı suyun da %69,5 gibi önemli bir kısmı kutuplarda buzul olarak veya donmuş toprak tabakasında bulunmaktadır. Kullanılabilir durumda olan tatlı suların ise %30,1'i yeraltı suyu, kalan %0,4'ü ise atmosfer suları ve yüzey sularıdır (Benliay, A.,2019). Yüzeyde bulunan tatlı su oranının bu denli az olması, kolaylıkla yararlanabilecek miktarın çok sınırlı olduğunun da önemli bir göstergesidir. 2025 yılına gelindiğinde dünya nüfusunun yaklaşık 8 milyara ulaşacağı tahmin edilmektedir. Bu durumda günümüzde bile kısıtlı olan su kaynaklarının artan dünya nüfusuna paralel olarak zamanla tüm bölgelerde de yetersiz kalacağı kaçınılmazdır. Artarak devam eden su sıkıntısının giderilebilmesi ancak, mevcut su kaynaklarının israf edilmeden ve kalitesi korunarak etkin bir şekilde kullanılmasını sağlayan, sürdürülebilir bir su yönetimi politikasının oluşturulması ve uygulanması ile mümkündür.

Avrupa Birliği Uyum yasaları kapsamında ülkemizde insani tüketim amaçlı suların kalitesinin kontrolünde mikrobiyolojik, kimyasal, fiziksel, radyoaktivite ilgili çok çeşitli parametreler incelenmekte ve sıkı kontrol altında tutulmaktadır. Bu çerçevede, Sağlık Bakanlığı'nın 17/02/2005 tarihinde yayımladığı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" gereği içme sularında trityum analizi (³H) zorunlu olup, izin verilen sınır değer 100 Bq/L'dir (Resmi Gazete No: 25657, 002004).

Trityum zayıf beta ışınması ($E_{\max} = 18,6 \text{ keV}$) yapan ve 12,32 yıl yarılanma ömrü olan bir radyonüklittir. Doğal olarak, atmosferin üst tabakalarında bulunan atmosferik azot atomlarının kozmik nötronlarla etkileşmesiyle oluşur.



Trityumun atmosferdeki bu doğal oluşum hızınının 0,25 atm/cm².s olduğu tahmin edilmektedir. Oluşan bu trityum atomu, sudaki hidrojen atomu ile yer değiştirerek HTO ya dönüşür ve bu şekilde hidrolojik çevrime katılır.

Trityum, yapay olarak ise nükleer denemeler sonucunda oluşmaktadır. 1952-1963 yılları arasında dünyadaki nükleer silah denemelerinin artması ile birlikte atmosfere yoğun bir şekilde trityum salımı olmuş ve bunun sonucu olarak da özellikle 1962-1965 yılları arasında atmosferik trityum derişimi maksimum seviyeye ulaşmıştır (Thomas ve ark., 1987). Atmosferde doğal ve yapay olarak oluşan trityum, yağış ile hidrolojik çevrimdeki bütün sulara bölgenin coğrafik konumuna ve mevsim koşullarına bağlı olarak değişik oranlarda karışmaktadır.

Su içerisindeki trityum konsantrasyonu Bq/L ya da trityum birimi (TU) olarak verilmektedir. 10¹⁸ hidrojen atomuna karşı bir trityum atomunun bulunması 1 Trityum Birimi (TU) olarak tanımlanır.

$$1 \text{ TU} = 3,19 \text{ pCi/L} = 0,118 \text{ Bq/L}$$

Yağışlardaki doğal şartlarla oluşan trityum derişimi yaklaşık 5 TU'dur (Roether W, 1967). Nükleer denemelerin takip ettiği 1963 yılından sonra bu değer yaklaşık 1000 katına çıkmıştır. Bu tarihten sonra nükleer denemelerin azalması ve durdurulması ile trityum derişimi giderek azalmış ve günümüzde doğal oluşum seviyesine gelmiş bulunmaktadır (IAEA, Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, 2000). Bu nedenle 18 keV'luk bir enerji ile zayıf beta ışınması yapan trityumun ölçümü, yüksek sayım verimine sahip ve çok düşük ortam (zemin) sayımına inebilen sistemlerin geliştirilmesi ile mümkündür.

44 Doğal olarak oluşan suların trityum aktivite derişimlerinin ölçümlerinde kullanılan tekniklerden biri Gaz
45 sayma tekniğidir. Bu teknikte elektroliz yöntemi ile zenginleştirilen su numunesi sıcak magnezyum
46 üzerinden geçirilerek hidrojen gazı açığa çıkarılır. Oluşan hidrojen gazı bir katalizör yardımıyla etilen
47 gazıyla reaksiyona sokularak etan gazına dönüştürülür ve orantılı gaz sayacıyla sayılır. Bu teknikte
48 kullanılan numune hazırlama işleminin uzun zaman alması ve sayaç sisteminin otomatik olmaması yöntemin
49 en önemli dezavantajıdır (Altay ve Çifter, 1996).

50 Trityum ayrıca ^3He kütle spektrometresinde ve atomik kütle spektrometresinde (AMS) ölçülebilir. Numune
51 ^3He kütle spektrometresinde ölçüm için ilk önce bütün gazlardan arıtılır ve ^3He 'un trityum bozunmasından
52 elde edilmesi için bir süre bekletilir. Daha sonra ^3He soy gaz kütle spektrometresi ile ölçülür. ^3He kütle
53 spektrometre yöntemi Sıvı sintilasyon spektrometrik (LSS) yöntemden daha hassas bir yöntem olmasına
54 rağmen numune hazırlık aşaması karmaşıktır ve analiz süresi de çok uzundur (Xiaolin ve Per, 2008).

55 Atomik kütle spektrometresi de trityum tayini için kullanılan bir diğer hassas yöntemdir. Bu yöntemin en
56 önemli avantajı biyolojik numunelerin analizi için oldukça küçük numune miktarı (2 mg hidrojen) ile
57 çalışılmasına olanak sağlamasıdır. Ancak AMS'nin numune hazırlığı LSS ile karşılaştırıldığında daha
58 karmaşıktır ve trityum tayini için AMS uygulaması oldukça sınırlıdır.

59 Doğada bu kadar az bulunan trityum atomunun analiz edilebilmesi için gelişmiş nükleer tekniklerin
60 kullanılması zorunlu olmaktadır. Trityum gibi beta ışıması yapan radyoizotopların rutin analizlerinde yaygın
61 olarak kullanılan sistemlerden birisi sıvı sintilasyon spektrometrik yöntemdir (Wallac-PerkinElmer, 2002).
62 Elektronik teknolojisindeki gelişmeler sayesinde tayin sınırları çok küçük değerlere inebilmiş ve atmosferde
63 doğal olarak oluşan trityumun bu sayaçlarla dedeksiyonu mümkün olmuştur. Ayrıca, bu teknikte kullanılan
64 numune hazırlama yönteminin adı geçen diğer tekniklere nazaran daha kolay ve çabuk olması, Sıvı
65 Sintilasyon Sayma Tekniğinin bütün dünyada yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır.

66 Bu yöntemde sayılacak örnek, sintilatör denilen ve iyonlaştırıcı radyasyonun etkisiyle uyarıldıktan çok kısa
67 süre sonra foton yayan bileşiklerle hazırlanan sintilasyon çözeltisine ilave edilir. Radyoaktif örnekten yayılan
68 beta parçacıkları çözücü moleküllerinin uyarılması ve iyonlaşmasına neden olur. Bunlar da enerjilerini
69 sintilatör moleküllerine transfer ederler. Sintilatör molekülünün uyarılmış orbital elektronları temel
70 seviyelerine dönmek için foton yayarlar. Bu fotonlar sintilasyonu oluşturur. Sintilasyondaki ışımanın şiddeti
71 beta parçacığının enerjisi ile orantılıdır.

72 Gerek radyokimyasal gerekse analitik ölçüm sonuçları ölçüm belirsizliği ile beraber verilirse anlamlı ve
73 güvenilir olur. Ölçüm belirsizliği en basit anlamı ile bir ölçümün sonucu ile ilgili olası farklılıkları
74 tanımlayan ve bunların dağılım düzeyini gösteren istatistiksel bir kalite göstergesidir. Analiz sonuçlarının
75 belirsizlik değeri ile birlikte rapor edilmesi ISO/IEC 17025 kalite sistemine göre, önemli bir gereklilik olup,
76 ölçüm belirsizliğinin tayini ile ilgili prosedürler dokümanın ilgili bölümünde detaylıca açıklanmıştır
77 (Anonymous, 2005).

78 Bir sonucun ölçüm belirsizliğinin kullanılan metoda bağlı olarak karşılaşılan ve ölçüm sonuçlarını etkileyen
79 faktörleri kapsadığı kabul edilir. Numunenin cinsi, bozucu etki yapan türler, çevresel etkiler, referans
80 malzemeler, kütle ve hacim ölçüm kaplarının belirsizliği gibi pek çok neden sonuçların belirsizliğine katkısı
81 olabilecek parametrelerdir. Bunların bir kısmı rastgele olabildiği gibi bir kısmı da sistematik olabilir. Sonuçta
82 toplam belirsizliğin tahmin edilebilmesi için belirsizliğe katkıda bulunan her bir bileşenin ayrı ayrı
83 değerlendirilmesi gerekir.

84 Bu çalışmanın amacı da, sıvı sintilasyon spektrometrik yöntemle içme sularında trityum analizlerinde
85 karşılaşılan ölçüm belirsizliği parametrelerini belirlemek ve her bir parametrenin sonuçlar üzerine katkısını
86 ayrı ayrı değerlendirmektir. Böylece sonuçların belirsizliğine en fazla katkısı olan parametre belirlenmiş
87 olacak ve bu bileşenin toplam belirsizliğe katkısının en aza indirebilmesi için gerekli düzenlemeler veya
88 tedbirler alınabilecektir.

89 2. Materyal ve Yöntem

90 2.1. Kullanılan Cihazlar

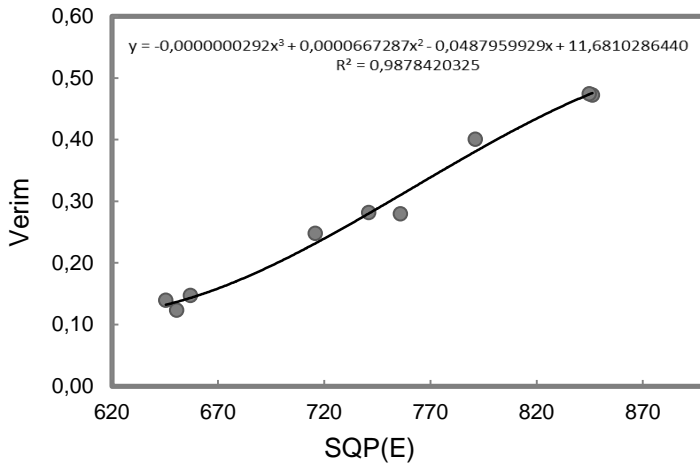
91 Bu çalışmada aktivite ölçümleri Quantulus 1220 Model düşük zemin sayımlı sıvı sintilasyon spektrometresi kullanılarak yapıldı. Sintilatör olarak Ultima Gold LLT (UGLLT), örneklerin sayımında ise 20 mL hacimli teflon kaplı polietilen vialler kullanıldı. Numune hazırlama sırasında tartımlar, uluslararası izlenebilirliği olan akredite bir kuruluş tarafından kalibre edilmiş AND marka ER182A model hassas terazi kullanılarak yapıldı.

96 2.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

97 Sönüm eğrisi hazırlamakta kullanılan trityum standardı Isotope Products firmasından ($7,385 \pm 0,110$ kBq/g aktivitede, Katalog No: 1389-13-2 ve referans tarihi 1 Ağustos 2009), yapay sönüm reaktifi olarak kullanılan nitrometan ise Merck firmasından temin edildi.

100 2.3. Sönüm Eğrisinin Hazırlanması

101 Sıvı sintilasyon spektrometresi ölçümlerinde karşılaşılan en temel sorunlardan birisi de “sönüm (quenching)” yani örnek veya sintilatör karışımlarının renk veya kimyasal özelliklerinden kaynaklanan sönme nedeniyle ölçüm sonuçlarının normalden daha düşük olmasıdır. Bunun sonucunda sayım verimi düşer. Bu yüzden örneklerdeki 3H aktivitesini doğru olarak bulabilmek için örnek sayımları yapılmadan önce bilinen aktivitede trityum standardı ve değişen miktarda nitrometan içeren sönüm seti hazırlandı ve bu setler sıvı sintilasyon spektrometresinde sayılarak sönüm eğrisi oluşturuldu. Sönüm setleri 15 mL UGLLT ve değişik miktarlarda nitrometan içeren karışımlara bilinen aktivitede 3H standart çözeltisi eklenerek hazırlandı. Ölçümler 12 ± 2 °C da sabit tutulan cihaz iç sıcaklık koşullarında yapıldı. Ölçüm sonucu her bir örnek için cihazdan okunan sönüm parametresi, SQP(E), değeri eklenen trityum aktivitesine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 1). Bu eğriden elde edilen üçüncü dereceden üstel fonksiyon değeri, CIEMAT/NIST metodunda kullanılarak trityum için sayım verimi hesaplandı (Grau Molanda ve ark., 1985; Grau Molanda ve Garcia-Toran, 1982).



114 Şekil 1. Trityum standardı ile hazırlanan sönüm eğrisi

116 2.4. Sayım Verimi ve Geri Kazanma Faktörünün Belirlenmesi

117 Trityum örneklerinin analize hazırlanması ve hesaplamaları ASTM D 4107-08 “Standard Test Method for Tritium in Drinking Water” standardına uygun olarak yapıldı (ASTM D 4107-08, 2013). Bunun için öncelikle sıvı sintilasyon sayım cihazının sayım verimini ve kullanılan metodun geri kazanma faktörünü belirle-

120 mek amacıyla trityum içermediği bilinen ve ölü su olarak tanımlanan su numunesinden yaklaşık 2 L'lik bir
 121 kısım metoda uygun olarak distillendi. Elde edilen bu distillenmiş ölü su kullanılarak trityum aktivitesi yak-
 122 laşık 15 Bq / kg olan standart trityum çözeltisi hazırlandı ve distillenmiş trityum standart çözeltisi (DTS)
 123 olarak kodlandı. Hazırlanan DTS'den 100 g alındı ve ölü su eklenerek toplam kütle 150 grama tamamlanarak
 124 bazik ortamda (pH 9-10) KMnO₄ üzerinden distillendi. Distilasyon ürününün ilk 20 mL'si atıldı ve sonraki
 125 40 mL distilat toplama tüplerinde toplandı (DTS, destilat). Distilatın ilk 20 mL'sinin atılması ile aynı zaman-
 126 da numuneden gelecek kontaminasyon belirsizliği parametresi de önlenmiş oldu.

127 3 adet distillenmiş trityum standardı (DTS), 3 adet distillenmemiş trityum standardı (UDTS) ve 3 adet de
 128 distillenmiş ölü sudan (B, zemin sayımı) 8'er gram sintilasyon viallerine alındı ve 12 mL UGLLT sintilatör
 129 çözeltisi ilave edildi. Vialler sayımdan önce iyice çalkalanarak metanolle ıslatılmış kağıt havlu ile silindi.
 130 Bu şekilde ölçüme hazır hale getirilen numunelerin sayımı trityum için tanımlanan sayım protokolü kullanı-
 131 larak sıvı sintilasyon spektrometresinde yapıldı.

132 Sayım verimi (ϵ) ve geri kazanma faktörü (F) aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

133

$$134 \quad \epsilon = \frac{DTS_{cpm} - B}{DTS_{dpm}} \quad (2.1)$$

135

136 DTS : Distillenmiş trityum standardı
 137 B : Zemin (distillenmiş ölü su) sayım hızı, cpm

138

$$139 \quad F = \frac{DTS_{cpm} - B}{\epsilon \times UDTS_{dpm}} \quad (2.2)$$

140

141 UDTS : Distillenmemiş trityum standardı (distilasyondan önce)

142 2.5. Su Numunesinin Analize Hazırlanması

143 Trityum analizi için laboratuvara gelen su numunelerinden alınan 150 mL'lik kısım ilk olarak içerdiği ya-
 144 bancı maddelerden ve madensel tuzlardan arındırılması için ASTM D 4107-08 standardına uygun olarak
 145 distilasyon işlemine tabi tutuldu. ASTM D 4107-08 standardında tüm işlemler hacim üzerinden yapılmıştı.
 146 Ancak hacim ölçümünden gelen belirsizliğin bileşenleri için de ortam sıcaklığı, bağıl nem, ölçüm kabının
 147 belirsizliği ve tekrarlanabilirlik gibi farklı kaynaklardan gelen belirsizlik bileşenlerinin katkıları vardır. Bu
 148 bileşenlerin her birinin hacim ölçümüne katkılarının ayrı ayrı değerlendirilip hesaba katılması gerekmektedir
 149 ki bu da hacimden kaynaklanan belirsizlik bileşeninin daha da büyümesine neden olmaktadır. Ancak tartım-
 150 dan gelen belirsizlik bileşeni sadece terazinin kalibrasyonundan gelen belirsizlik olup kaynağı tektir. Bu ne-
 151 denle numune alırken ve diğer hacimle ilgili parametrelerde tartım kullanılarak belirsizlik bileşenlerinin azal-
 152 tilması amaçlanmıştır.

153 Sayım verimi ve geri kazanma faktörünün belirlenmesi çalışmalarında olduğu gibi toplanan distilattan 8 g'lık
 154 kısım sintilasyon vialine alındı ve üzerine 12 mL UGLLT eklenerek sayıma hazır hale getirildi. Her bir nu-
 155 mune 50'şer dakikalık peryotlar halinde 5-7 kez sayılarak sayım sonuçlarının ortalaması alındı.
 156

157 2.6. Tritiyumun Aktivite Derişiminin Hesaplanması

158 Sayımı tamamlanan su numunelerinin trityum aktivite derişimi aşığıdaki bağıntı kullanılarak hesaplandı.

159

$$160 \frac{A_{Bq}}{g} = \frac{R-B}{\varepsilon \times m \times F} \quad (2.3)$$

161

162 Eşitlikte;

163 A : Numunenin trityum aktivite derişimi, Bq/g

164 R : Numunenin dakikadaki ortalama sayım hızı, cpm

165 B : Ölü suyun dakikadaki ortalama sayım hızı (zemin sayımı), cpm

166 ε : Sayım verimi,

167 m : Viallerdeki numune veya ölü suyun kütlesi, g

168 F : Geri kazanma faktörüdür.

169

170 3. Bulgular ve Tartışma

171 3.1. Standart Ölçüm Belirsizliğinin Değerlendirilmesi

172 Ölçüm yapmak bir cihazı okumaktan ve bazı hesaplamalar yapmaktan daha fazlasıdır. Genel olarak bir
173 ölçüm sonucu olarak verilen sayı, ölçülen büyüklüğe ait tahmini bir değerdir ve mutlaka belli bir belirsizlik
174 içerir. Çünkü ölçüm belirsizliğinin, ölçüm yöntemine bağılı olarak meydana gelen ve ölçüm sonucunu etkile-
175 yen faktörleri kapsadığı kabul edilir (NPAAC, 2007). Numunenin bileşimi, çevresel etkiler, ölçüm yöntemi
176 içinde yer alan kabuller, kütle ve hacim ölçümündeki belirsizlikler gibi pek çok neden ölçüm sonuçlarının
177 belirsizliğine katkıda bulunabilir (ISO 15189, 2003). Bu nedenle bir ölçümün belirsizlik değeri hesaplanma-
178 dan önce sonuca etkisi olabilecek bütün parametrelerin tespit edilmesi ve her birinin temel belirsizlik kav-
179 ramları ile ilişkilendirilmesi gerekir. Daha sonra her bir belirsizlik bileşeninden gelen belirsizlik, standart
180 belirsizlik (u(x)) olarak hesaplanır.

181 Ölçüm sonucuna etki eden parametrelerin bir bölümü rastlantısal olabildiği gibi bir bölümü de sistematik
182 olabilir. Ölçme hatası U, genellikle istatistiksel yöntemle hesaplanan rastgele hata (α) ve istatistiksel olma-
183 yan yöntemlerle hesaplanan sistematik hataların (β) toplamı olarak ifade edilir. Dolayısıyla;

184

$$U = \alpha + \beta \quad (3.1)$$

185 olur.

186 Bu çalışmada, trityumun aktivite derişiminin belirlenmesinde sonuca etki eden, numunenin sayım hızı, kim-
187 yasal geri kazanım, sayım verimi, numunenin kütlesi, hacmi gibi belli başlı parametrelerin birleşik ölçüm
188 belirsizliğine katkıları ayrı ayrı incelendi.

189 3.1.1. Numunenin Net Sayım Hızından Gelen Belirsizlik

190 Numunenin gerçek aktivite derişimini bulabilmek için zemin sayım hızını toplam sayım hızından çıkart-
191 mak gerekir. Bu durumda düzeltilmiş net sayım hızından gelen belirsizlik $U_{(R)}$ aşığıdaki formül kullanılarak
192 hesaplandı.

193

$$194 R_{net} = R_{numune} - B \quad (3.2)$$

195

$$U_R = \sqrt{\frac{R_{\text{numune}}}{t_{\text{numune}}} + \frac{B}{t_{\text{zemin}}}} \quad (3.3)$$

- 197 .
 198 R_{net} : Numunenin net sayım hızı, cpm
 199 R_{numune} : Numunenin toplam sayım hızı, cpm
 200 B : Zemin (ölü su) sayım hızı, cpm
 201 t_{numune} : Numunenin sayım süresi, dk
 202 t_{zemin} : Zemin (ölü su) sayım süresi, dk

203

204 50'şer dakikalık periyotlar halinde 5 tekrarlı olarak sayımı tamamlanan spike trityum numunesinin net sayım
 205 hızından gelen belirsizlik değeri $10,82 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

206

$$u_{(m)} = 2,66 \times 10^{-4} g + 3,05 \times 10^{-6} \times R \quad (3.4)$$

208

209 Ölü su üzerine eklenen trityum miktarı, standart ile doldurulan piknometrenin eklemeyen önce ve sonraki t
 210 artımları arasındaki farktan hesaplandı. Her iki tartım için eşitlik (3.4) kullanılarak hesaplanan belirsizlik
 211 değerlerinin kareleri toplamının karekökü tartımdan gelen birleşik standart belirsizlik değeridir ve % 0,027
 212 olarak bulundu.

213 Trityum standardının aktivite derişiminden gelen belirsizlik değeri, standardın kalibrasyon sertifikasında
 214 verilen değer kullanılarak

$$[U_{H-3}/C_{H-3}] = 0,0041$$

216 olarak hesaplandı.

217 3.1.3. Geri Kazanım Faktöründen Gelen Belirsizlik

218 Geri kazanım faktöründen gelen belirsizlik Eşitlik 2'de verilen distilasyon geri kazanım oranı kullanılarak
 219 hesaplandı. Buna göre yapılan 10 ayrı distilasyon sonucu elde edilen % geri kazanım faktörü (F) 1,00 olarak
 220 belirlendi ve belirsizlik değeri

221

$$U_{(F)} = RSD/\sqrt{n} \quad (3.5)$$

223

224 eşitliği kullanılarak 0,0154 olarak hesaplandı.

225 3.1.4. Tekrarlanabilirlikten Gelen Belirsizlik

226 Analizi yapan laboratuvar personelinin tekrarlanabilirlik çalışmasından gelen belirsizlik ($U_{(T)}$), çalışmaya
 227 katılan kişilerin analiz sonuçlarının bileşke standart sapmasının toplam analiz sayısının kareköküne
 228 bölünmesiyle,

229

$$[U_{(T)} = RSD_{\text{bileşke}}/\sqrt{n_{\text{toplama}}}] = 0,00128 \quad (3.6)$$

231

232 olarak hesaplandı.

233 3.2. Birleşik Standart Belirsizliğin Hesaplanması

234 Bileşenlerin tek tek belirsizliklerinin hesabı kolaydır, fakat bütün bileşenlerin toplam belirsizlik üzerine
235 katkısı hakkında çok fazla bilgi vermezler. Ancak bütün bileşenlerin oransal olarak katkıları karşılaştırılabi-
236 lir. Bu amaçla trityumun hesaplanan aktivite derişimi üzerine katkısı olan belli başlı parametrelerin belirsiz-
237 lik değerleri ve katkıları Tablo 1’de verildi.

238 Birleşik belirsizlik, net sayım belirsizliği ile sayım verimi belirsizliğine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğin-
239 den genel bir formülle ifade edilememektedir.

240 Ancak analiz sonucu (Y), birleşik belirsizlik değeri ile birlikte aşağıda verildiği şekilde rapor edilmiştir.

241

$$242 Y \pm \sqrt{\sum(U_{xi}/X_i)^2} \quad (3.7)$$

243

244 Y : Trityum aktivite derişimi (Bq/kg)

245 X_i: Belirsizlik bileşeninin değeri

246 U_{xi}: Her bir bileşenin belirsizliği

$$247 A_{Bq/kg} = 16,33 \pm 3,47 \quad (k=2 \quad \% 95 \text{ Güven Seviyesi})$$

248

249 Tablo 1

250 Trityumun aktivite derişiminin belirlenmesi ile ilgili belirsizlik bileşenleri ve standart birleşik belirsizlik.

Bileşen	Değer, X	Belirsizlik, $u_{(x)}$	Bağıl belirsizlik, $u_{(x)}/X$	% Kat- kı
Net sayım hızı (R-B)	117	10,82	0,092	74,8
Sayım verimi, ϵ	0,30	0,015	0,051	23,0
Geri kazanım faktörü, F	100	1,50	0,0154	2,09
Tekrarlanabilirlik	100	1,277	0,00128	0,014
Tartım, g	8	0,00029	0,0000363	0,0
Aktivite, (Bq/kg)	16,33			
Standard birleşik belirsizlik			1,74	
Genişletilmiş belirsizlik (k = 2)			3,48	

251

252 4. Sonuç

253 Günümüzde bir analiz sonucunun ölçüm belirsizliği ile birlikte rapor edilmesi, hem analizi yapan kişinin
254 kendi sonuçlarının kalitesini görebilmesi açısından hem de analiz sonucunu kullananlara sonucun güvenilir-
255 liği hakkında oldukça önemli bilgiler verir. Çünkü analiz sonucu ile birlikte rapor edilen belirsizlik değeri
256 laboratuvarın izlenebilir ve iyileştirmelere açık bir analiz yöntemi kullandığının açık bir göstergesidir. Ölçüm
257 belirsizliği bütçesinin hazırlanması, belirsizlik bileşenlerinden hangisinin veya hangilerinin daha etkili oldu-
258 ğunu ve böylece analiz yönteminin hangi aşamalarında iyileştirmelere gerek duyulduğunu gösterecektir.
259 Aynı zamanda performansı daha iyi cihaz sistemleriyle çalışılması, çevresel ve dış etkenlerin sürekli kontrol
260 edilmesiyle daha düşük belirsizlik düzeylerine inmek her zaman mümkündür. İçme sularında trityum radyoi-
261 zotopunun aktivite derişiminin belirlenmesi amacıyla, spike su numunesine uygulanan ASTM D 4107-08
262 standart analiz metodunun sonuçları belirsizlik bileşenleri ve bunların standart birleşik belirsizlik değeri üze-
263 rine katkıları ile birlikte Tablo 1’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi en büyük belirsizlik bileşenleri-
264 nin sırasıyla numunenin sayım hızı ve sayım verimi olduğu görülmektedir. Sayım hızı numunedeki trityu-
265 mumun aktivite derişimi ile sayım verimi de trityumun beta ışın enerjisi ile doğrudan ilgili parametrelerdir. Bu
266 nedenle özellikle düşük aktiviteye sahip numunelerin sayım sürelerini uzun tutmakla sayım hızından ve sa-
267 yım veriminden gelen belirsizlik katkılarını önemli ölçüde azaltmak mümkündür.

268 **Teşekkür**

269 Çalışmanın yapıldığı Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi,
270 Radyoaktivite Ölçüm ve Analiz Bölümü, Sıvı Sintilasyon Sayım Laboratuvarı'na teşekkürlerimi sunarım.

271 **Kaynaklar**

272 Altay, T. ve Çifter, C. (1996). Tritiyum laboratuvarı el kitabı, *DSİ TAKK Dairesi Başkanlığı, Ankara, İZ-90,*
273 55s Erişim adresi: www.academia.edu > Gülcan top -Sıvı Sintilasyon Cihazı ile İçme Sularında Trit-
274 yum Seviyelerinin Belirlenmesi

275 Anonymous. (2005). ENISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration
276 laboratories, *CEN Management Centre, Brussels.* Erişim adresi:
277 <https://www.iso.org/standard/39883.html>

278 ASTM D 4107-08. (2013). Standard test method for tritium in drinking water. Erişim adresi:
279 <https://www.astm.org/Standards/D4107.htm>

280 DSİ Genel Müdürlüğü, Toprak Su Kaynakları. Erişim adresi: <http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-kaynaklari>

281 Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. (March 2000). Principles and Applications. Water Reso-
282 urces Programme, *International Atomic Energy Agency and United Nations Educational, Scientific*
283 *and Cultural Organization, Paris / Vienna.* Vol. 1, s. 84. Erişim adresi: [http://www-](http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/documents/global_cycle/Environmental_Isotopes)
284 [naweb.iaea.org/naweb/ih/documents/global_cycle/Environmental_Isotopes](http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/documents/global_cycle/Environmental_Isotopes)

285 Grau Malonda, A., Garcia-Toran, E. (1982). Evaluation of counting efficiency in liquid scintillation coun-
286 ting of pure beta-ray emitters. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 33(4),
287 249-253. Erişim adresi: http://www.nipne.ro/rjp/2011_56_9-10/1148_1155.pdf

288 Grau Malonda, A., Garcia-Toran, E., Los Arcos, J. M. (1985). Liquid-scintillation counting efficiency as a
289 function of the figure of merit for pure beta-particle emitters. *International Journal of Applied Radia-*
290 *tion and Isotopes*, 36(2), 157–158. Erişim adresi: [http://www.nipne.ro/rjp/2011_56_9-](http://www.nipne.ro/rjp/2011_56_9-10/1148_1155.pdf)
291 [10/1148_1155.pdf](http://www.nipne.ro/rjp/2011_56_9-10/1148_1155.pdf)

292 International Organization for Standardization. ISO 15189:2003. Medical laboratories-Particular require-
293 ments for quality and competence. International Organization for Standardization, Geneva. Erişim ad-
294 resi: <https://www.iso.org/standard/26301.html>

295 NPAAC, National Pathology Accreditation Advisory Council. (2007) Requirements for the estimation of
296 measurement uncertainty. Common wealth Department of Health and Ageing, Canberra. Erişim adre-
297 si: <https://www.apfcb.org/umnpaac.pdf>

298 Benliay, A. *PLANT, Peyzaj ve Süs Bitkiciliği Dergisi.* (2019). Erişim adresi:
299 <https://www.plantdergisi.com/yrd-doc-dr-ahmet-benliay/su-varligi.html>

300 Roether, W. (1967). Estimating the tritium input to ground water from wine samples: ground-water and di-
301 rect run-off contribution to central European surface waters, *Proc. IAEA Conference on Isotopes in*
302 *Hydrology, IAEA, Vienna,* 73–90. Erişim adre-
303 si: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:38061056

304 Thomas, B. C., William, M. A., Robert, S. N., Milton, M.H. (1987). Nuclear Weapons Data Book, Vol II,
305 U.S. *Nuclear Warhead Production, Appendix C, Tritium Inventory*, 179-182. Erişim adresi:
306 https://fas.org/pubs/_docs/nuclear_weapons_databook_v1.pdf

307 Turkish Ministry of Health. Regulation about natural mineral waters. *Official Gazette No: 25657,02004.*
308 Erişim adresi: <https://www.researchgate.net/publication/6258866>

- 309 Wallac Quantulus 1220™. (2002). Ultra low level liquid scintillation spectrometer. *Instrument Manual*,
310 Wallac, Perkin Elmer, 1220-931-06. Erişim adresi:
311 https://www.perkinelmer.com/content/manuals/gde_quantulusinstrumentmanual.pdf
- 312 Xiaolin, H. ve Per, R. (2008). Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the
313 determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica*
314 *Chemica Acta*, 608: 105-139. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.012>
- 315
- 316