

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

KLOROFORM VE SULU FAZ ARASINDAKİ BORUN DAĞILIMI ÜZERİNE 1,3-DİOL YAPISININ ETKİSİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

SERVET TURAL

106531

DOKTORA TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)

106531

DİYARBAKIR
EYLÜL - 2001

T.C.

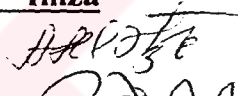
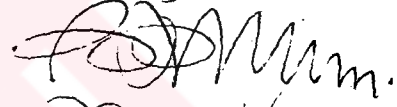


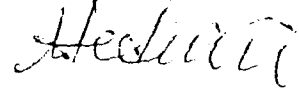
DİCLE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

DİYARBAKIR

İ.Ü. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Servet TURAL'ın " Kloroform Ve Sulu Faz Arasındaki Borun Dağılımı Üzerine 1,3-Diol Yapısının Etkisi " konulu bu çalışması, Jürimiz Tarafından Kimya Anabilim dalında Doktora Tezi Olarak Kabul Edilmiştir.

	Juri Üyesinin Ünvanı, Adı Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Misil Ahmetzade	
Üye	: Prof. Dr. Halil Hoşgören	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Guray TOPAL	
Üye	: Doç. Dr. Mehmet Başhan	
Üye	: Doç. Dr. Nicuettin PIRINÇCIĞU	

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

17/10/2001

Prof. Dr. Hasan İnan TUTALAR

Enstitü Müdürü



TEŞEKKÜR

Doktora çalıŐmalarım sırasında, tez konumu önererek yardım ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Halil HoŐğören'e teşekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Deneysel çalıŐmalarımda, emeği geçen Yrd.Doç.Dr. Mehmet Karakaplan'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazımında yardımını esirgemeyen ArŐ. Gör. Recep Tümerdem ve İbrahim Bozkurt'a teşekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarımda laboratuvar imkanı sağlayan, Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına teşekkür ederim.

Doktora çalıŐmam boyunca destek ve yardımını esirgemeyen eŐim Yrd.Doç.Dr. Bilsen Tural'a teşekkür ederim.

Servet TURAL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1. GİRİŞ.....	1
1.1.Borun Dünyadaki ve Türkiyedeki Önemi	1
1.2. Belli Başlı Bor Mineralleri ve Cevherleri	2
1.3.Türkiye'nin Bor Yatakları ve Dünyadaki Durum.....	3
1.4. Bor Ürünleri ve Tüketim Alanları	6
1.4.1. Bor Ürünleri ve Başlıca Kullanım Alanları.....	6
1.4.2. Tüketim Miktarları	9
1.5. Borun Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	16
1.6. Bor Tayin Yöntemleri	26
1.6.1. Asit-Baz Titrasyonu	26
1.6.2. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS)	27
1.6.3. UV-Görünür Alan Spektrofotometrisi	27
2. MATERYAL VE METOT	29
3. BULGULAR.....	31
3.1. Diol Sentezleri	31
3.1.1. 2-Benzil -4-metil-2,4-pentandiol (I).....	31
3.1.2. 2,4-Dimetil -2,4-dodekandiol (II).....	31
3.1.3. 2-Benzil-2,4-pentandiol(III).....	32
3.1.4. 1-Benzil-1,3-bütandiol (IV)	32
3.1.5. 2,4-Dodekandiol (V).....	33
3.1.6. 2-Metil-3-benzil-1,3-bütandiol (VI)	33

3.1.7. 2,2-Dimetil-1-benzil-1,3- propandiol (VII)	33
3.1.8. 2,2-Dimetil-1,3-undekandiol (VIII)	34
3.1.9. 1,3-Undekandiol (IX).....	34
3.2. Bor Tayini İçin Geliştirilen Yöntem	36
3.2.1. Bor Tayini İçin Geliştirilen Standart Yöntem	36
3.3. Borun Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	38
3.3.1. EHD ile Yapılan Dağılma Deneyleri	40
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	42
KAYNAKLAR	45
ÇİZELGE LİSTESİ.....	49
ŞEKİL LİSTESİ.....	51
ÖZGEÇMİŞ	52

AMAÇ

Borun deriştirilmesi amacıyla, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda ve bor tayininde kullanılmak üzere bir çok reaktif denenmiştir. Sistematik bir şekilde çeşitli fonksiyonel gruplu reaktiflerin kullanılabilirliğinin detaylı çalışması B.Egneus ve L.Uppström tarafından yapılmıştır(1). Bu çalışmada 1,3-dioller dışında 1,2;1,4-dihidroksi, diketo, ketohidroksi, aminohidroksi ve diamino bileşikleri incelenmiş, reaktiflerin ekstraktif potansiyelleri kabaca sıralanmıştır. En iyi sonucu veren 1,3-diol yapılarıyla da dağılma deneyleri yapılmıştır. Ancak bu çalışmada diol'un karbon sayısı ve alkol sınıfına bağlı olarak detaylı bir çalışma yapılmamıştır.

ÖZET

Benzil grubu takılmış , 3°- 3°, 2°- 3°, 1°- 3°, 2°- 2°, 1°- 2° beş adet ve oktil grubu takılmış, 3°- 3°, 2°- 2°, 1°- 2° olarak dizayn edilmiş dört adet olmak üzere toplam dokuz adet yeni 1,3-diol, borun sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanıldı. 1,3-diollerin dağılma deneyleri için optimum şartları belirlemek üzere 2-etilheksan-1,3-diol (EHD) ile bir seri dağılma deneyleri yapılmıştır.

İncelenen 1,3-diol yapıları içinde 1°- 3° ve iki nolu karbon üzerinde metil sübstitüenti taşıyan 2-metil-3-benzil-1,3-bütandiol yapısının en iyi ekstraksiyon reaktifi olduğu bulunmuştur.

SUMMARY

The study is an investigation of the effect of nine aliphatic 1,3-diols, five of them are benzyl substituted, belonging to 3°- 3°, 2°- 3°, 1°- 3°, 2°- 2°, 1°- 2° classes and four of them are octyl substituted belonging to 3°- 3°, 2°- 2° and 1°- 2° classes, on liquid-liquid extraction of boron.

It was found that among all aliphatic 1,3-diols, 2-methyl-3-benzylbutanediol-1,3, belonging to primary – tertiary class, and possessing methyl substituent at the second carbon of diols, is the best extraction reagent.

1.GİRİŞ

1.1. BORUN DÜNYADAKİ VE TÜRKİYEDEKİ ÖNEMİ:

Dünyanın en çok kimyasal bileşeni olan elementlerinden biri de bordur. İnsanların besin maddeleri dışında, borun hemen hemen her tüketim dalına girdiği varsayılabilir.

Bor önemli bir endüstriyel hammadde olup, Türkiye bor cevherini stratejik mineral olarak kabul etmiştir.

Türkiye bor ihracatı, değişik ürünler bazında olup, madencilik sektöründe ana gelir kaynaklarından birisidir. Bu potansiyelin değerlendirilmesi, hem ülke hem de dünya teknolojisi ve ekonomisi açısından önemlidir.

Bor daha çok gelişmiş ekonomilerin önemli bir ham maddesidir. Bu nedenle de gelişmiş ekonomilerde daha fazla tüketilmektedir.

Dünyanın ilk önemli bor yatakları 1854 yılından başlayarak Kaliforniya'da bulunduktan sonra, A.B.D ekonomisinin gelişmesine paralel olarak boraks üretimi de gelişmeye başladı.

Kırka Tinkal yataklarının 1960'larda bulunmasından ve Etibankın da Kırka'da 1970 yılından başlayarak üretime geçmesinden sonra, Türkiye'nin dünya bor üretimindeki ve dış satım pazarlarındaki payı önemli ölçülere ulaşmıştır.

Dünyanın en çok bor hammaddesini ve ürünlerini üreten ülkesi olan A.B.D aynı zamanda da en çok bor ürünleri tüketen ülkesi de olduğundan, üretimini daha çok dış satıma yönelten Türkiye'ye göre dünya dış pazarlarında Türkiye'nin büyük rekabeti ile karşı karşıyadır. Kaldı ki, dünyanın en yoğun bor tüketicisi olduğu halde hiç bor üretimi olmayan Avrupa Birliği de Türkiye'nin komşusudur.

Türkiye'nin 1960'lardan başlayarak dünya bor pazarlarına önemli bir satıcı olarak girmesi, gerek bor tüketiminin artmasında, gerekse fiyatlarının sabit para değerine göre düşük kalmasında etken olmuştur.

Ayrıca, Türkiye de bugüne kadar bulunmamış ek bor kaynaklarının bulunması ve Van Gölündeki bilinen borun da soda ile beraber değerlendirilmesiyle,

Türkiye'nin bor ve ürünleri konusunda bütün dünya ekonomisine çok önemli bir katkısı olacağı kuşkusuzdur.

Bor cevherinin kullanım alanları açısından genel bir spektrum ortadadır. Bu genel spektrum içerisinde, değişik alanlarda mevcut uygulamalarda, herhangi bir elementin yerine bor kullanılması konusunda araştırmaların yapılması gerekir. Böylelikle borun kullanım olanaklarının sınırları genişletilirken, bu yeni ürünlerin tüm dünyada kullanılması ve yaygınlaştırılması çalışmaları yapılmalıdır. Bu çalışmalar, bilinen dünya bor rezervinin yaklaşık %70'ine sahip olan Türkiye'nin bor araştırmalarında lokomotif ülke olmasını sağlarken, diğer yandan da teknolojik gelişmelerde önderlik yapabilme kapasitesini artıracaktır.

Ülkemizdeki bor cevheri kullanılan araştırmaların değişik kuruluşlar tarafından öncelikli araştırma olarak desteklenmesinin yararlı olabileceği düşünülebilir.

Bor kullanılarak yapılan araştırmaların örgütlenmesinde, bunların özellikle yurtdışındaki çalışmalara katılımlarında, yurtdışında paralel çalışma yapan kişi ve kuruluşlarla ortak projelerin üretilmesi ve yürütülmesinde desteklenmeleri, hem ülke, hem de dünya teknolojilerinin gelişmesine büyük katkılar sağlayacaktır.

Ayrıca, bor cevherlerinin çevre kirliliği yaratmayacak şekilde değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalar desteklenerek, canlı sağlığını korumaya yönelik araştırma ve uygulamalara önderlik etmek, dünyanın şu anda en büyük rezervine sahip olan Türkiye'nin görevi olabilmeli ve Türkiye bunu kendisine bir görev kabul etmelidir.

1.2. BELLİ BAŞLI BOR MİNERALLERİ VE CEVHERLERİ

Bor, yer kabuğunun bileşimine giren elementler içinde yaygın olmayanlar arasında yer alır. Yer kabuğu yaklaşık %0.0003 oranında bor içerir. Hemen hemen her yerde ve organizmada bor elementine rastlanır. Bor, doğada bitkilerin kalsiyum gereksiniminin düzenleyicisi olduğu için önemli bir elementtir.

Doğada bor içeren yüzü aşkın mineral vardır. Bunların büyük bir kısmı nadir olarak bulunur ve ticari önemleri yoktur. Ticari önemi olanların çoğu borun oksijenli ve toprak alkalilerle olan bileşikleridir. Dünyada bilinen, yüzü aşkın bor mineralinden ticari değeri yüksek olan ve endüstride çok kullanılanları çizelge.1.2.1.de verilmiştir.

Çizelge.1.2.1. Ticari değeri yüksek ve endüstride çok kullanılan bor mineralleri ve formülleri

Mineral	Formülü	%B ₂ O ₃
TİNKAL (BORAKS)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36.6
TİNKALKONİT	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	47.8
KERNİT	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51.0
MEYERHOFERİT	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46.7
KOLEMANİT	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50.9
HİDROBORASİT	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	43.0
ÜLEKSİT	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	37.3
KURNAKOVİT	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	50.0
DATOLİT	CaBSiO ₄ (OH)	21.8
BORASİT (STASFURİT)	5MgO.MgCl ₂ .7B ₂ O ₃	62.3
İNYOİT	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37.6
SASSOLİT (DOĞAL BORİKASİT)	B(OH) ₃	56.3

1.3. TÜRKİYE'NİN BOR YATAKLARI VE DÜNYADAKİ DURUM

Dünyada bilinen Türkiye Bor yatakları Zonguldak-Mersin çizgisinin batısında kalmaktadır. Bu çizgi, Türkiye'nin neojen paleocoğrafyasında genellikle karasal ve denizsel alanları da ayırt etmektedir. Batı Anadolu'daki borat yataklarının tümü karasal neojen tortulları ile sınırlanmıştır.

Kuzeyde Uşak-Kütahya ile, Güneyde Denizli-Burdur arasında kalan sahada bugüne kadar bulunmamış bor yataklarının bulunabileceği, jeotermal kaynaklarının içerdikleri bor oranlarının karşılaştırılmasından anlaşılmıştır (2,3).

Türkiye'nin bilinen önemli bor yatakları şunlardır:

Kırka, Sarıkaya da genellikle tinkal olmak üzere az miktarda, kolemanit, kurnakovit, inderit, tunelit, üleksit, inyoit ve inderborit (**Eskişehir**)

Emet-Hisarcık ve Espey'de çoğunlukla, kolemanit olmak üzere az miktarda üleksit, (**Kütahya**)

Bigadiç'te kolemanit ve üleksit (**Balıkesir**)

Sultan çayırında pandermit, (**Balıkesir**)

Türkiye bor yatakları, bilinen dünya bor rezervinin yaklaşık %70'ine sahiptir. Türkiye bor yatakları rezervi çizelge.1.3.1. de görülmektedir. Bor ürünleri üreten tesisler, Bandırma ve Kırka'da bulunmaktadır. Toplam bor konsantresi ürünü üretimi 1.760.000 ton/yıldır(4). Ürün cinsine göre üretim ise durum çizelge.1.3.2. de görülmektedir. Türkiye'nin dünya bor tüketimini tek başına karşılama kapasitesi ömrünün, diğer dünya ülkeleri ile karşılaştırması çizelge.1.3.3. de verilmiştir.

Çizelge.1.3.1.Türkiye'de bor konsantresi ürünleri üreten tesislerin yıllık üretimi

TESİSİN YERİ	ÜRÜN CİNSİ	ÜRETİMİ (T/Yıl)
KIRKA	Konsantre Tinkal	800.000
EMET	Konsantre Kolemanit	400.000
BIGADIÇ	Konsantre Kolemanit-Üleksit	400.000
BIGADIÇ	Öğütülmüş Kolemanit	60.000
KESTELEK	Konsantre Kolemanit	100.000
	TOPLAM	1.760.000

Cizelge.1.3.2. Ürün cinsine göre yıllık üretim

ÜRÜN CİNSİ	ÜRETİM (T/Yıl)
Boraks Dekahidrat	47.000
Susuz Boraks	60.000
Sodyum Perborat Tetrahidrat	20.000
Sodyum Perborat Monohidrat	4.500
Boraks Pentahidrat	320.000
Borik Asit	85.000

Cizelge.1.3.3 Ülkelere göre dünya bor rezervi ve dünya tüketimini tek başına karşılama kapasitelerine göre ömürleri

Ülke	Rezerv (bin Ton)	Rezerv Ömrü (Yıl)
Türkiye	644.000	240
A.B.Devletleri	105.000	33
Rusya	140.000	16
Çin Halk Cumhuriyeti	36.000	17
Şili	41.000	5
Bolivya	19.000	3
Peru	22.000	3
Arjantin	9.000	1
Sırbistan	3.000	2
TOPLAM	1.019.000	317

1.4. BOR ÜRÜNLERİ VE TÜKETİM ALANLARI

1.4.1. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları

Birçok kullanım alanlarında, bora alternatif hammadde ya yoktur, ya da ekonomik olmadıkları için kullanılmamaktadır.

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır (4).

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dallarını aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür (4,5).

Cam sanayii,seramik sanayii,temizleme ve beyazlatma sanayi,yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler,tarım, metalürji, nükleer uygulamalar ve diğer kullanım alanları

Borun cam sanayi ve diğer endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Cam Sanayii

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır.

Seramik Sanayii

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır.

Metali kaplayan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığını artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

Temizleme ve Beyazlatma Sanayii

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır.

Yanmayı Önleyici (geciktirici) Maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir.

Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren, karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratin ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte, otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

Metalürji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle, demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturuvcu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolitik kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için, elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımelerde, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir.

Nükleer Uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor (B10) kullanılır.

Diğer Kullanım Alanları

Ahşap malzeme prezervasyonu için sodyum oktaborat kullanılır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleşme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrid; döküm çepelerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme, püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır. Tekstil sanayiinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede

akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır.

1.4.2. Tüketim Miktarları

1978-1982 yılları arasında dünya bor üretimi % 13.8, A.B.D. bor talebi ise % 36 düşüş göstermiştir. 1970'li yılların sonu ile 1980'li yılların başında dünya bor üretimindeki büyük kapasite artışları, dünya ekonomik krizi nedeniyle düşen talepten doğan zayıf pazara fazla mal arz edilmesine sebep olmuştur. Ancak bor üreticilerinin fazla stokları, tüketimde artan taleple birlikte 1984-1985 yıllarında eritilmiştir. Dünya bor tüketiminde talep, 1980-1982 yılları arasında düşüş, 1983-1984 yıllarında ise batılı ülkelerin düzelen ekonomileriyle birlikte % 10'luk bir artış göstererek, 1984'de 2.46 milyon tona ulaşılmıştır. Ancak beklentilerin aksine 1985 dünya bor tüketimi % 5'lik bir düşüş ile 2.34 milyon ton (958.000 ton B_2O_3), 1986'da ise 1985'e göre % 1 artarak 2.36 milyon ton (972.000 ton B_2O_3) olarak gerçekleşmiştir. A.B.D.'nine B_2O_3 olarak toplam bor üretimi 550-670 bin ton, tüketimi ise 300-350 bin tondur. Tüketim fazlası 250-320 bin ton B_2O_3 ise ihraç edilmektedir (6,7).

A.B.D. Bor Tüketimi

A.B.D. 1984 B_2O_3 üretimi 605 bin ton B_2O_3 , 1985'de 577 bin ton B_2O_3 , 1986'da ise 571 bin ton B_2O_3 'tür. Kullanım alanları ve sanayi sektörlerine göre bor tüketimi 1980-1992 yılları arasında farklılıklar göstermiş olup, A.B.D. bor tüketiminde bazı kullanım alanlarının toplam tüketimdeki payları artarken bazılarının da azalmıştır (6,7). Bunlar çizelge 1.4.1 ve çizelge 1.4.2. de verilmiştir.

A.B.D. inşaat endüstrisinin canlanması ile, ısı yalıtımında kullanılan bor katkılı cam elyafı izolasyon maddelerine olan talep artmıştır. Bu nedenle A.B.D. üleksit ve boraks hidrat talebi % 30'a yükselmiştir. İzolasyon amaçlı cam elyafı imalatında kullanılan bor tüketiminde, inşaat sanayiinin büyümesine paralel olarak yıllık % 3-5'lik bir artış beklenmektedir. Bu endüstri dalında 10 yıl önceye kadar kullanılan susuz boraksın üretim maliyetinin artması, bu sanayilerde tüketimini düşürmüş, yerine boraks pentahidrat kullanılmaya başlanmıştır.

A.B.D.'de borların en çok tüketildiği ikinci alan, tekstil amaçlı cam elyafı üretimidir. Bu endüstride kullanılan bor ürünleri, A.B.D. ve ülkemizde üretilen kolemanitler, borik asit, üleksit ve boraks pentahidrattır. Tekstil cinsi cam elyafı; otomobil, uçak, spor eşyaları sanayiinde kullanılmaktadır. Yeni inşa edilen deniz motorları ve yatların % 90'i cam elyafı takviyeli plastik malzemeden yapılmaktadır. Bu sektörde de yıllık ortalama % 3-7 civarında bir büyüme beklenmektedir(6,7).

Avrupa'da Bor Tüketimi

Avrupa'da en büyük bor tüketicisi durumunda olan ülkeler sırası ile Almanya, Fransa, İngiltere, Belçika, İtalya ve Hollanda'dır.

Avrupa'nın yıllık bor tüketimi yaklaşık 440-500 bin ton B_2O_3 'tür. Ayrıca bor madeni üretimi olmamasına rağmen, tüketimi ve rafine bor üretimi için hammadde ihtiyacını ithal eden Avrupa, büyük bir rafine bor üreticisidir. Batı Avrupa'nın en önemli rafine bor üretimi sırası ile sodyum perborat, boraks (dekahidrat, pentahidrat v.b.) ve borik asittir. Dolayısı ile Avrupa'da bor tüketimi, maden ve rafine ürün olarak direkt nihai ürün imalatında girdi olarak kullanıldığı gibi büyük bir kısmı da ara ürün-rafine bor bileşikleri ve türevleri üretiminde tüketilmektedir(6,7). Batı Avrupa'da bor cevherleri ve bileşiklerinin kullanım alanlarına göre tüketiminin yıllık dağılımı (1000 ton B_2O_3) çizelge 1.4.3. de verilmiştir.

Çizelge 1.4.1. A.B.D.'de bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanlarına göre tüketiminin dağılımı (ton B₂O₃)

Tüketim alanları	1980	1982	1984	1986	1988	1990	1991	1992
Cam elyafı izolasyon	81.104	52.436	106.552	107.197	103.355	95.059	82.395	124.950
Ateşe dayanıklı tecrit malzemesi	46.720	29.938	28.034	17.540	11.808	13.142	13.431	10.845
Tekstil cinsi cam elyafı	45.723	28.668	63.386	45.026	45.420	55.698	45.067	60.173
Borosilikat camlar	40.643	27.760	29.410	27.906	34.136	27.905	29.504	29.288
Sabun ve deterjanlar	24.132	24.494	26.041	22.224	26.446	24.230	22.848	38.460
Kaplama sırlama (emaye ve friz)	12.066	10.342	10.135	10.664	9.923	7.882	5.878	8.230
Tarım	14.243	9.798	13.611	13.446	14.362	5.787	5.712	9.186
Metalürji	5.988	3.084	3.748	2.802	5.175	2.554	3.518	2.624
Nükleer uygulamalar	454	635	1.004	979	679	546	546	455
Diğer Kullanım alanları	43.818	19.868	18.702	25.040	28.824	14.586	16.693	23.130
Bilinmeyen	33.476	34.473	39.215	33.810	75.352	71.670	36.264	37.575
Toplam	348.367	241.496	339.838	306.634	355.480	319.059	261.856	344.916

Çizelge 1.4.2. A.B.D.'de borik asidin kullanım alanlarına göre tüketiminin yıllık dağılımı (ton B₂O₃)

Tüketim alanları	1980	1982	1984	1986	1988	1990	1991	1992
Cam elyafi izolasyon	-	45	468	122	702	1.682	1.935	2.758
Ateşe dayanımlı tecrit malzemesi	24.027	11.800	7.523	3.887	2.410	3.048	3.285	2.855
Tekstil cinsi cam elyafi	16.103	6.694	15.788	22.899	23.082	19.482	19.473	18.625
Borosilikat camlar	5.194	5.979	5.198	7.769	5.019	4.920	4.776	2.704
Sabun ve deterjanlar	105	191	549	489	183	50	127	79
Kaplama sırlama (emaye ve frit)	720	1.024	372	1.088	1.519	1.013	641	2.477
Tarım	103	141	129	228	209	108	61	497
Metalürji	901	631	638	125	366	393	594	154
Nükleer uygulamalar	416	464	840	814	510	544	544	454
Diğer Kullanım alanları	13.139	12.205	10.885	9.439	8.596	8.948	8.805	12.760
Bilinmeyen	13.420	9.356	14.392	14.840	27.271	24.204	13.753	13.133
Toplam	74.127	48.532	56.7810	61.699	69.867	64.392	53.994	56.496

Çizelge 1.4.3. Batı Avrupa'da bor cevherleri ve bileşiklerinin kullanım alanlarına göre tüketiminin yıllık dağılımı (1000 ton B₂O₃)

Tüketim alanı/sanayi	Mineral	Bor bileşiği	Bor türevi	Toplam
Kaplama, sırlama, emaye	-	70	-	70
Cam elyafi izolasyon	13	57	-	70
Borosilikat camlar	-	40	-	40
Tekstil fiberglas	30	-	-	30
Toplamı (Cam ve seramik)	43	167	-	210
Sabun ve deterjanlar (S.Perborat)	-	-	160	160
Diğer kullanım alanları	-	33	12	45
Toplam tüketim	43	200	172	415
İhracat	5	16	5	26
Genel Toplam	48	216	177	441

Japonya'da Bor Tüketimi

Japonya'da kullanım alanlarına göre tüketim şekli A.B.D.'dekine benzemektedir. Japonya'da yıllık % 1'lik tüketim artışının olduğu sanılmaktadır. Japonya bor cevheri ve bileşiği ihtiyacının tamamına yakını ithalatla karşılamaktadır. Japonya'nın 1980'de bor bileşikleri ve türevlerinden temin edilen toplam 36.000 ton B₂O₃ tüketiminin % 46'sını susuz borlar oluşturmaktadır(6,7). Japonya'da bor cevherleri ve bileşiklerinin kullanım alanlarına göre tüketiminin yıllık dağılımı (1000 ton B₂O₃) çizelge 1.4.4. de verilmiştir.

Çizelge 1.4.4. Japonya'da bor cevherleri ve bileşiklerinin kullanım alanlarına göre tüketiminin yıllık dağılımı (1000 ton B₂O₃)

Tüketim alanı/sanayi	Mineral	Bor bileşiği	Bor türevi	Toplam
Cam elyafi izolasyon	-	4	-	4
Borosilikat camlar	-	6	-	6
Tekstil cam elyafi	25	0.5	-	25.5
Porselen ve seramik	-	10	-	10
Toplam (cam ve seramik)	25	20.5	-	45.5
Sabun ve deterjanlar	-	-	1	1
Tarım	1	-	-	1
Metalürji	-	2	-	2
Diğer kullanım alanları	-	9	4	13
Genel Toplam	26	31.5	5	62.5

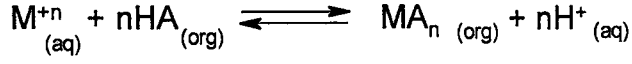
Sonuç olarak, yakın gelecekte bor kullanımını artıracak yeni bir kullanım alanının bulunması beklenmemektedir. En fazla amorf metallerde ve bileşiklerinin imalatında bor kullanımı ve tüketimi (% 3) gelecek vaat etmekle beraber, bu sahada bor kullanımı, yeni yeni gelişmektedir. Dünya bor cevherlerinin ve rafine bor bileşiklerinin tüketimlerinin artışı ve devamlılığı bu ürünlerin tüketiminin en fazla olduğu sanayileşmiş ülkelerde; borun imalatta girdi olarak kullanıldığı yeni tüketim alanlarının bulunması, borun halen girdi olarak kullanıldığı mevcut nihai ürünlerin ve endüstrilerin tüketim taleplerine, batılı sanayileşmiş ülkelerdeki ekonomik duruma bağlıdır. A.B.D. ve Batı Avrupa'da borun kullanım alanlarına göre tüketim projeksiyonu çizelge 1.4.5. de verilmiştir.

Çizelge 1.4.5. A.B.D. ve Batı Avrupa'da borun kullanım alanlarına göre tüketim projeksiyonu (1000 ton B₂O₃)

Tüketim alanı/Sanayi	A.B.D		B.Avrupa	
	1985	- 2000	1985	- 2000
Cam	190	354	170	300
Ateşe dayanıklı malzeme	24	21	1	2
Temizlik malzemeleri	22	27	170	220
Emaye, frit, kaplama, sır	11	9	20	30
Tarım	14	18	14	18
Metalürji	4	9	3	6
Diğer	21	29	30	44
Bilinmeyen	40	59	-	-
Toplam	326	526	408	620

1.5. BORUN SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

SIVI-SIVI ekstraksiyonuna heterojen bir kimyasal reaksiyon olarak bakılabilir.



Ekstraksiyon sabiti (K_{ex}) Bu reaksiyonun denge sabitidir.

$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_{(org)} [H^+]_{(aq)}^n}{[M^{+n}]_{(aq)} [HA]_{(org)}^n}$$

Sulu fazdaki kompleks oluşumu ihmal edilecek olursa, $\frac{[MA_n]_{(org)}}{[M^{+n}]_{(aq)}}$ oranı dağılıma katsayısına eşit alınabilir.

$$K_{ex} = E_{HA} \frac{[H^+]_{(aq)}^n}{[HA]_{(org)}^n} \Rightarrow E_{HA} = K_{ex} \frac{[HA]_{(org)}^n}{[H^+]_{(aq)}^n} \text{ olur.}$$

Böylece; $\log E = \log K_{ex} + n\text{pH} + n\log [HA]_{org}$ eşitliği ele geçer.

Bu eşitlikten görüleceği gibi reaktifin denge konsantrasyonu sabit tutulursa, ekstraksiyon sulu fazdaki pH'ya bağlı olacaktır.

Pratikte, ekstraksiyon analitik amaçlarla kullanılacaksa dağılım katsayısı yerine ekstraksiyon derecesinden (yüzdesinden) bahsederiz.

$$E = \frac{R}{100 - R} \frac{V}{V_o} \text{ Burada } V \text{ ve } V_o \text{ sırasıyla sulu ve organik fazların}$$

hacimleridir.

Organik çözücünün tabiatı genellikle ekstraksiyon üzerinde önemli etki gösterir. Doğrudan doğruya organik çözücü tarafından değerleri belirlenen temel parametreler reaktifin ve komplekslerin dağılım sabitleridir.

Hidroksil grubu bulunan bileşikler alkol, keton, ester gibi oksijenli çözücülere rahatlıkla ekstrakte olur.

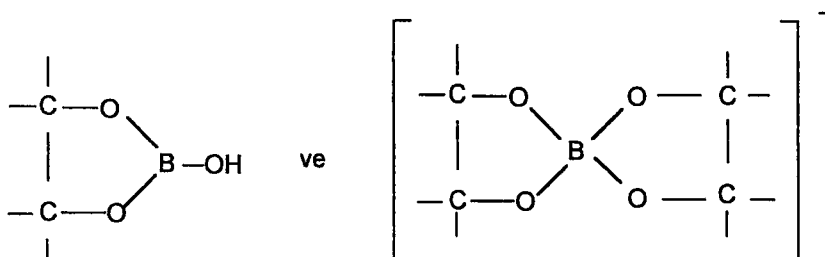
Çözücü seçiminde dikkat edilecek hususlar:

- 1- Ekstraksiyondan sonra yapılacak işleme göre seçilmeli
- 2- Çözücü mümkün olduğu kadar suyla karışmamalıdır. Yoğunluğu yeterli miktarda sudan farklı olmalıdır
- 3- Kaynama noktası çok düşük olmalı
- 4- Su ile kararlı emülsiyonlar yapmamalı
- 5- Çabuk bozunmamalı
- 6- Yeteri derecede saf olmalı

Boru bulunduğu ortamdan borat iyonu veya borik asit halinde selektif olarak ayırmak için sıvı-sıvı ekstraksiyonundan yararlanılmaktadır. Bor içeren sulu çözeltiler, sulu faza eşit hacimde organik faz ile temas getirilir. Organik faz bir diol ile bunu taşıyan bir çözücüden ibarettir. Organik faz ile bor içeren sulu fazın temas yüzeylerinde, diol'ün bor bileşiği ile bir kompleks meydana getirerek, yalnızca borun organik faza çekilmesi esasına dayanmaktadır. Sulu ve organik çözeltiler ya santrifüjlenerek ya da bir ayırma hunisinde bekletilerek tamamen durulduktan sonra birbirinden ayrılır.

Bor yüklü organik çözelti, diol'ün cinsine bağlı olmak üzere, ya seyreltik inorganik asit ya da seyreltik sodyum hidroksit çözeltisi ile çalkalandığında, sıyırma işlemi yapılmış olur; yani bor bileşiği organik fazdan sulu faza geçer.

Borun bilinen bütün şelat halkaları (Chalet rings) bor oksijen bağlarını içerir (8). Bu bakımdan bitişik karbon atomlarında cis pozisyonunda hidroksi gruplarını içeren polialkoller, hidroksi karboksilli asitler veya β -diketonlar, bor bileşikleriyle aşağıdaki örneklere benzer şelat halkaları meydana getirirler.



(hatta bu bileşikler, çeşitli diollerin konfigürasyonunun tayininde kullanılmaktadır).

Bu sebepten boraks ve bor içeren diğer maddelerin selektif ekstraksiyonu için bir çok polialkoller geliştirilmiştir.

American Potash and Chemical Co. tarafından Searles gölü suyundaki %1.7 oranında mevcut boraks, sodyum ve potasyum sülfatların yanı sıra %99.9 luk borik asit halinde elde edilmektedir (9-15). Bu metotta çeşitli alkali metal tuzlarının yanı sıra %1-2 oranında mevcut boraks, petrol eteri veya kerosende çözülmüş çeşitli dioller vasıtasıyla kompleks halinde organik faza çekilmekte; seyreltik bir mineral asidi ile yapılan sıyırma sonucunda borik asit olarak elde edilmektedir. Sıvı-Sıvı ekstraksiyonunda kullanılan diollerin sudaki çözünürlüklerinin minimum olması gereklidir. Bunun için karbon sayısının 6'dan yukarı olması lazımdır. Öte yandan çok yüksek karbonlu dioller, iyi bir selektivite göstermekle beraber, ekstraksiyon yüzdeleri düşüktür. Bu bakımdan 8-16 karbon atomlu dioller optimum sonuçlar vermektedir (14).

Bu gruptan 1,2-oktandiol en başarılı, 2-etilheksan-1,3-diol de en selektif bulunmuştur. Bu diolleri çözmek için benzen, izopropil eter, dietiler, petrol eteri, metil etil keton ve alkoller kullanılmıştır. En kesif çalışmalar 2-etil heksan-1,3-diol ile yapılmış ve üç kademeli bir ekstraksiyon sonucunda borun %95'i ekstrakte edilmiştir. Petrol eteri bu diol için mükemmel bir taşıyıcı olmuştur.

Aynı çalışmada bor, 2N H₂SO₄ yardımı ile solvent fazından sulu faza strip(sıyırma) edilmiştir. Solvent tekrar kullanılmaktadır. Esasen solvent ekstraksiyonu metodunun elverişli yanlarından biri de, solvent kaybının çok az oluşu dolayısıyla pahalı bir ekstraksiyon maddesi kullanılsa bile tekrar devreye sokulabilmesi nedeni ile prosesin ucuza çıkmasıdır.

Halen American Potash and Chemical Co. tarafından ucuz olarak bolca bulunan ticari maddelerden yapılmış bir dioller karışımının kullanıldığı ve bu yeni solventin ekstraksiyon katsayısının 2-etilheksan-1,3-diol'ün 10 katı olduğu bildirilmektedir (10,11).

BELCUSOVA, borik asit tayininde borik asidi, 3-metilbütan-1,3 diol'ün kloroformdaki çözeltisi ile ekstrakte etmektedir (16).

NIKOLAEV, 1,3-diollerin sentezi ve ekstraksiyon özellikleri üzerinde çalışmalar yaptı (17).

GREKOVICH çalışmasında, borik asidin bir iyon değiştirici fazında hidroksi asitlerin anyonları ile kompleksler verdiğini ve kompleks verme yatkınlığına etki eden faktörleri inceledi (18).

SVARCS, NaCl, NaNO₃ veya Mg(NO₃)₂ gibi "Salting out" maddeleri kullanarak borik asidi 3-metil-1,3-butandiol ihtiva eden kloroform ile ekstrakte etmekte ve bunu borik asidi ayırıp, tayin etme işlemlerinde kullanılabileceğini gösterdi (19,20).

KANE, J.C. ve ANGSTADT, R.L. düşük miktarda bor içeren çözeltilerden, bilhassa sulama sularında boru ayırmak için bu çözeltileri bir polisakkarit (selüloz veya nişasta gibi polialkoller) kolonundan geçirerek borik asidin kazanılmasını gösterdiler (21).

DYRSSEN ve UPPSTRÖM, borun polihidroksi bileşikleri ile başlıca iki şekilde ekstrakte edildiğini bildirmektedir. Alkali çözeltilerinden bir iyon çifti olarak (borat-didiol ester, B(O₂R)₂M⁺, veya poliborat esteri) veya asidik çözeltilerden borik asit olarak (B(OH)₃(OH)₂Rx topluluğu veya esteri). Birinci proses tuzlu sulardan (brine) büyük ölçüde bor elde edilmesinde, ikinci ise borun analitik tayininde interfer bulunacak elementlerden boru ayırmakta kullandılar (22).

GRINSTEAD, R.R. deniz suyundan elde edilen konsantre magnezyum klorür çözeltilerinden bor ve kalsiyumu ayırmak için solvent ekstraksiyonundan yararlandılar; bu maksatla bir 1,2-diol olan 4-t-butil katekol'un bir yüksek alkol içeren kerosenli çözeltisini kullandı (23).

GRANNEN, E.A. sulu çözeltilerden boru izoamil alkol-salisilik asit türevlerinin karışımı ile ekstrakte etmeyi denedi. Burada salisilik asit türevleri OH gruplarını 1,3-mevkiinde taşımaktadır (24).

M. Sacit BAŞOL ve çalışma grubu, çeşitli dioller ve çözücüler kullanarak, borun sıvı-sıvı ekstraksiyonunu gerçekleştirdiler (25). Bu maksatla petrol eteri, izopropil eter ve benzen gibi çözücülerde çözülmüş, 1,2 ve 1,3-diollerini kullanarak solvent ekstraksiyonu metodunu başarı ile uyguladılar. Bu çözücüler arasında petrol eterinin, bu dioller için mükemmel bir taşıyıcı olduğunu gösterdiler. En iyi sonuç diol ve çözücünün eşit hacimlerde alınması ile elde edilmiştir. Literatürde, reaktif/çözücü oranı hacimce (1:1) iken en yüksek ekstraksiyon veriminin elde edildiği, reaktifin %50'den az veya çok olması halinde bor bileşiğinin ekstraksiyon veriminin düştüğü belirtilmiştir (14).

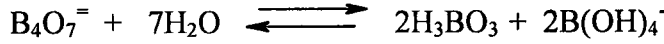
M.Sacit BAŞOL ve çalışma grubu, aynı çalışmada çizelge 1.5.2 de verilen, 0.01 M boraks çözeltisinin tek basamaklı ekstraksiyonunda, 2-etilheksan-1,3-diol (EHD) ile ekstraksiyonun %50 civarında gerçekleştiği; ekstraksiyon öncesi 9.20 olan pH'nın ekstraksiyondan sonra 9.90 çıktığı; 1,2-diol olan 2-klor-4-(1,1,3,3-tetrametil butil)-6-metilol-fenol (KTMF) ile ekstraksiyonun %50 civarında gerçekleştiği ve ekstraksiyon sonrası pH'nın 6.25'e düştüğünü bildirdiler.

Çizelge 1.5.2. 0.01 M Boraks çözeltisinin tek basamaklı ekstraksiyonu

(Ekstraksiyon öncesi sulu fazda pH=9.20)

Diol + Çözücü	Ekstrakte edilen %B ₂ O ₃	Ekstraksiyon sonrası sulu faz pH'sı
(1:1) EHD+Petrol eteri	55.8	9.90
(1:1) KTMF+Petrol eteri	52.5	6.25

Tetraborat iyonu'nun hidrolizi gözönüne alındığında;



boraks çözeltisinde eşit miktarlarda borik asit ve metaborat iyonu meydana geldiğinden, %50 borik asit, %50 metaborat iyonu ihtiva etmektedir. Ekstraksiyon öncesi 9.20 olan sulu faz pH'sının, borik asidin pK değeri olan 9.22'ye yakınlığı da bunu göstermektedir. Yukarıdaki bu gözlemlerden boraks çözeltisindeki borik asidin 1,3-diol olan 2-etilheksan-1,3-diol (EHD) tarafından, borat iyonunun ise 1,2-diol olan 2-klor-4-(1,1,3,3-tetra metil butil)-6-metilol-fenol (KTMF) tarafından ekstrakte edildiği belirtilmiştir. EHD (1,3-diol) ile yapılan ekstraksiyonda, ekstraksiyon sonrası sulu fazın pH'sının 9.20'den 9.90'a çıkması ortamda ekstrakte edilmeden kalan metaborat iyonuna, öte yandan KTMF (1,2-diol) ile yapılan ekstraksiyonda da ekstraksiyon sonrası sulu faz pH'sının 9.20'den 6.25'e düşmesi, ortamda ekstrakte edilmeden kalanın, borik asit olduğu belirtilmiştir.

Literatürde (9-13) özellikle A.B.D'de Searles gölünün suyundaki %1.7'lik boraks'ın solvent ekstraksiyonunda kullanılan patentte (14,15) 1,2 ve 1,3-diollerin bor ekstraksiyonundaki ayrıcalıklarından hiç bahsedilmemektedir.

Bor ekstraksiyonu ile ilgili çalışmaların incelenmesinden de anlaşılacağı gibi, borun boraks çözeltisinden gerek 1,3-diol ve gerekse 1,2-diol ile ekstrakte edilebileceği, boraks çözeltilerinin asitlendirilerek, 1,3-dioller ile ekstraksiyon verimlerinin artırılabilirliğini, bunun zıttı olarak da hidroliz dengesini baz ilavesiyle metaborat lehine kaydırıp, 1,2-dioller ile daha yüksek ekstraksiyon verimine erişileceği belirtilmektedir (25).

Bu amaçla, 1,3-dioller ile başlıca borik asidin ekstrakte edildiğini çizelge 1.5.3. deki deney sonuçları ile kanıtlanmıştır. Asitlendirilerek pH'sı 9.20 den 8.90'a indirilen dolayısıyla borik asit yüzdesi bir miktar arttırılan 0.01M boraks çözeltisinden EHD ile ekstraksiyonun çizelge 1.5.2. deki değerlere göre %7 artış olduğu gözlenmiştir.

Cizelge 1.5.3 Asitlendirilmiş 0.01 M boraks çözeltisinin ekstraksiyonu

(Ekstraksiyon öncesi sulu fazda pH: 8.90)

Diol + Çözücü	Ekstrakte edilen % B ₂ O ₃	Ekstraksiyon sonrası sulu faz pH'sı
EHD+Petroleteri (1:1)	63.5	10.22
KTMF+Petroleteri (1:1)	63.4	10.30

1,2-diol olan KTMF ile yaptıkları üç basamaklı ekstraksiyon sonucu ise B₂O₃'ün %94'ünün ekstrakte edilebileceğini göstermişlerdir. Her basamakta inen pH değeri Sodyum hidroksit ilavesiyle 9.20'ye yükseltildikten sonra eşit hacimde taze KTMF + petrol eteri ile çalkalanarak çizelge 1.5.4. deki sonuçları elde ettiler.

Cizelge 1.5.4 Üç basamaklı bor ekstraksiyonu

Organik Faz: KTMF+Petrol eteri

Deney No	Ekstraksiyon Öncesi Sulu faz pH' sı	Ekstrakte Edilen %B ₂ O ₃		
		I Basamak	II Basamak	III Basamak
1	9.20	47.6	-	-
2	9.20	-	80.6	-
3	9.20	-	-	94.0

Aynı çalışmada 1,3 diol-bor kompleksinin seyreltik mineral asitleri ile sıyrmanın mümkün olmadığı, oysa literatürde (9-15) tek tavsiye edilen sıyrma

denklem gereğince sıyırma sonucunda sulu fazda borik asit ve ayrıca H^+R^- tuzunun oluşmasına sebep olur.

Yukarıdaki gözlemlerden asidik sıyırma sonucunda son ürün olarak borik asit; kalevi sıyırma sonucunda da boraks elde edilebileceği, borik asit daha kıymetli bir ürün olması nedeniyle asidik sıyırmanın tercih edilmesinin uygun olacağı belirtilmiştir (25).

Grubumuz tarafından CTMP ile yapılan çalışmada, uzun zincirli aminler ve onların amonyum tuzlarının, ekstraksiyonu daha asidik pH bölgesine kaydırıldığı; reaktifin ekstraksiyon yeteneğini ve kalsiyum yanında borun selektif olarak ekstrakte edilebileceği gösterildi (29).

Yine grubumuz tarafından sentezlenen 1,2-dihidroksi-4-oksadodekan (DHD) reaktifinin n-amil alkol ile artan pH da borun Sıvı-Sıvı ekstraksiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir (30). Yine bu çalışmada bor yüklü organik fazın sıyırma işlemi H_2SO_4 'ün derişimine bağlı olarak incelenmiştir.

EGNEUS, B. ve UPPSTRÖM, L. çok sayıda alifatik 1,3-dioller ve çeşitli şelat halkası yapıcı maddelerle borik asit ekstraksiyonu denemelerinde bulunarak en etkili olanları tespit etmeye çalıştılar. Çizelge.1.5.1.de görüldüğü gibi denedikleri arasında 2,2,4-trimetil pentan-1,3-diol en güçlü ekstraksiyon reaktifi olup onu 2-etilheksan-1,3-diol takip etmektedir (1).

Cizelge.1.5.1. Kloroform ve heksan içindeki 0,1M 1,3-dioller ile ekstrakte edilen sulu fazdaki 0,005M borik asidin dağılım verileri

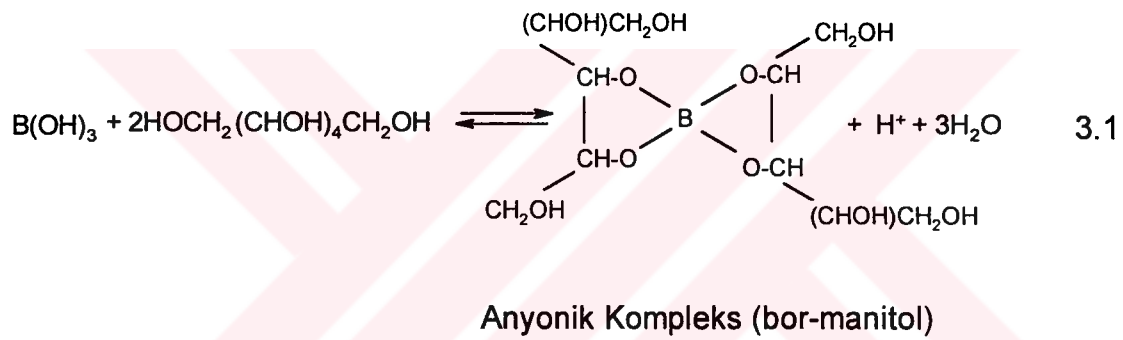
DIOLLER	C SAYISI	DIOL SINIFI	DIOL YAPISI	D_{ROH_3}	
				Kloroform	Heksan
Bütandiol-1,3	4	1°-2°		> 0,015	-
2,4-Pentandiol	5	2°-2°		0,19	0,06
3-Metilpentandiol-2,4	6	2°-2°		2,04	0,13
2-Metilpentandiol-2,4	6	2°-3°		1,45	0,06
2-Etil-2-metilpropandiol-1,3	6	1°-1°		0,43	0,00
2,2-Dietilpropandiol-1,3 (DEPD)	7	1°-1°		1,24	-
2-Etilheksandiol-1,3 (EHD)	8	1°-2°		4,94	0,48
2,2,4-Trimetilpentandiol-1,3 (TMPD)	8	1°-2°		11,30	1,12
2-Etil-2-bütilpropandiol-1,3	9	1°-1°		4,38	1,06
3-Metil-5-etilnonandiol-2,4	12	2°-2°		0,51	0,72
2,2-Difenilpropandiol-1,3 (DPPD)	15	1°-1°		0,51	0,09

1.6. BOR TAYİN YÖNTEMLERİ

Bor tayini için üç temel metot vardır.

- 1- Asit-Baz titrasyonu ile tayin metodu
- 2- Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile (AAS)
- 3- UV-Görünür alan spektrofotometresi ile

1.6.1. Asit-Baz Titrasyonu



Asit dissosiyasyon sabiti çok küçük olduğundan ($K_a: 6.4 \cdot 10^{-10}$) borik asidin titrasyonu direkt olarak mümkün değildir (31). Katı halde mannitol ilavesiyle denklem 3.1'e göre oluşan polioll kompleks, borun direkt titre edilecek kadar asitliğini artırır.

($K_a: 1,2 \cdot 10^{-4}$ Mannitol ilavesinden sonra) 1 cm^3 (1M NaOH), 0.06184 gr H_3BO_3 'e ekivalenttir.

Bu yöntemle ancak 10-20 ppm'e kadar bor ölçülebilir. Yalnız kullanılan NaOH'in havadan CO_2 absorblanmasına dikkat etmek gerekir.

1.6.2. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon çok sayıda örneğin ölçülmesinde uygun yöntem olmakla beraber düşük hassasiyetinden dolayı (10-50 ppm) tercih edilmemektedir.

1.6.3. UV-Görünür Alan Spektrofotometresi

Çoğu kez bor kirliliğinin 1-10 ppm seviyesinde olması, borun yukarıdaki yöntemlerle ölçülmesinin mümkün olmadığını göstermektedir. Bu nedenle daha hassas olan spektrofotometrik yöntemler uygulanmaktadır.

Kurkumin (curcumin) $[\text{CH}_3\text{O C}_6\text{H}_3 (\text{OH}) \text{CH}=\text{CHCO}]_2 \text{CH}_2$ bor ile mannitol'a benzer şekilde, bir kompleks vererek menekşe bir renk oluşturur. Özellikle tekrar edilebilir sonuç elde etmek için dikkatli ve sistematik çalışmak gerekir.

Doğal ürünlerde borun seçici ve hassas tayini için farklı metotlarla boru ayırmak amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. En çok kullanılan teknik, borun organik faza ekstraksiyonudur. Gerek ekstraksiyon dengesinin çabuk kurulması, gerekse yöntemin basit olmasından dolayı, ekstraksiyon en çok kullanılan ve en iyi sonuç veren yöntemdir.

DUCRET (32), PASZTOR ve arkadaşlarının (33) çalışmalarına dayanarak bir çok ekstraksiyon çalışması bu amaçla yapıldı (34,35). Bunların çoğu, çok hassas olmasına rağmen kuruluğa kadar buharlaştırma, ekstraksiyondan sonra organik fazın yıkanması gibi dikkat isteyen komplike işlemler gerektirmesinden dolayı, rutin tayinler için her zaman uygun değildir. Bu nedenle UCHIKAWA, S. ve SATO, S., tarafından daha basit ve hassas bir yöntem geliştirildi (36). Bu amaçla borun ekstraksiyonu ve spektrofotometrik tayini için bir çok α -diol ve α -hidroksi-asit denendi (37-39). Bunlardan Malahit yeşili-benzilikasit-benzen sistemi hassasiyeti bakımından tercih edilebilir bir yöntem olmakla birlikte malahit yeşilinin aşırısının uzaklaştırılmasını gerektirmektedir (39).

Mandelik asidin hidrofobik grubu ve suda yeterince çözünebilir olması ve borik asitle, orta şiddette asidik ortamda ve oda sıcaklığında ekstrakte edilebilir kompleks anyon verebildiği tespit edilmiştir (38). Bu metotta ekstraksiyondan sonra organik fazın yıkanması gerekmektedir. Bu sistem üzerine yapılan çalışmalar

sonucunda metilen mavisinin katyonik boya olarak kullanılması halinde, oluşan iyon-assosiyasyon kompleks, klorobenzene tek bir ekstraksiyon basamağı ile ekstrakte edilebildiği, mikro miktardaki borun herhangi bir yıkama işlemi gerektirmeksizin basitçe tayin edilebildiği gösterilmiştir. Önerilen metot özellikle doğal sulardaki mikro miktardaki borun tayini için hassas seçici, güvenilir ve tekrarlanabilir sonuç veren bir yöntem olduğu gösterilmiştir (36).

Spektrofotometrik yöntem olarak en yaygın kullanılan yöntemlerden bir tanesi de azometin-H yöntemidir (40,41). Borik asitle pH 5,1 de renkli bir kompleks oluşturmasına dayanmaktadır. 0,5 ve 10 mg.L⁻¹ bor derişim aralığında λ 420 nm de maksimum absorpsiyon lineer olmaktadır. Bu metot daha az interferanslıdır(Lopez ve arkadaşları, 1993) (40). Aynı zamanda diğer kolometrik metotlardan daha güvenilir, hızlı, basit, hassas ve kullanışlıdır (Bingham,1982) (40). Bu yöntem Zenki ve arkadaşları tarafından 1989 yılında modifiye edilmiştir (40). Modifiye edilmiş yöntemde, azometin-H'nin bir türevi, azometin-HR (1-(2,4-dihidroksi-benzilidenamino)-8-hidroksinaftalin-3,6-disülfonik asit kullanılmıştır. Hassaslık azometin-H metoduna göre 3-5 kat artmıştır. Fakat azometin-HR metodunda Al, Cu, Fe, Ti ve Zr interferansa neden olmaktadır (Zenki ve arkadaşları,1989) (40).

Bu çalışmamızda azometin-H yöntemi (41) tarafımızdan modifiye edilerek, bor tayininde kullanılmıştır. Yöntemin uygulanışı detaylı olarak kesim 3.2 de verilmiştir.

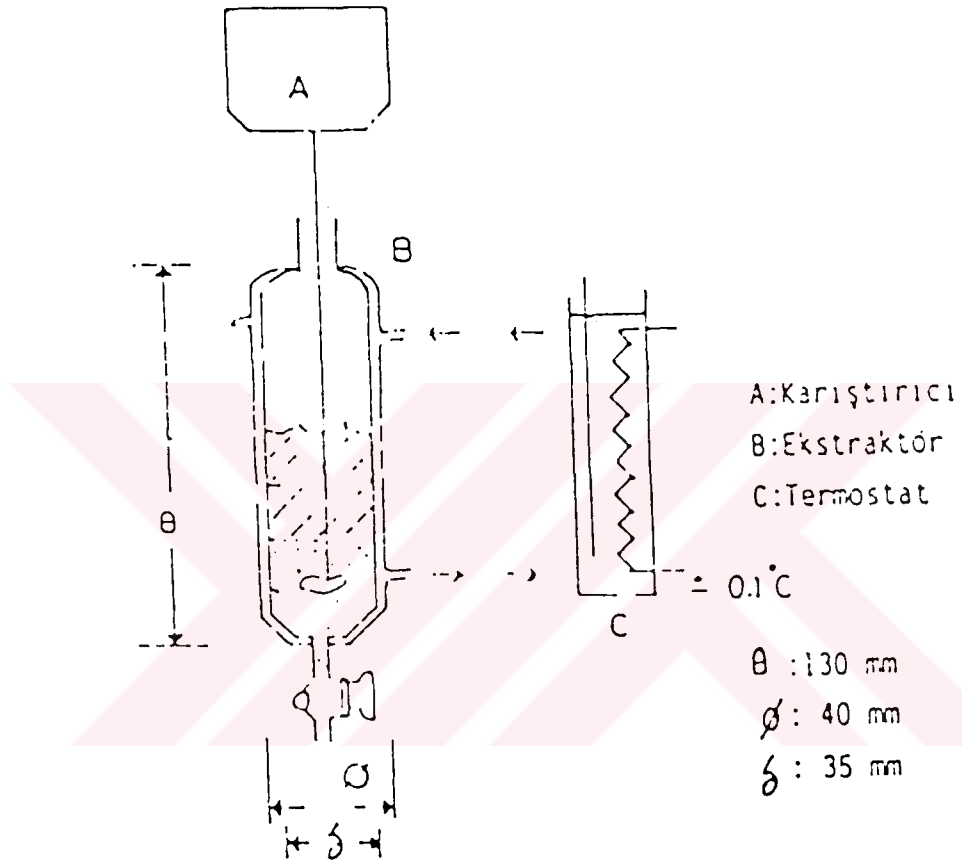
2. MATERYAL VE METOT

Sentezde kullanılan kimyasal maddeler ve ekstraksiyonda taşıyıcı olarak kullanılan çözücüler, Merck ve Fluka marka olup ayrıca saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan dokuz adet diol ve gerekli anaç maddeler, literatürde verilen yöntemlere göre sentezlenmiştir. Maddelerin saflıkları, erime noktaları, kaynama noktaları ve kırılma indislerine bakılarak doğrulanmıştır.

Ekstraksiyonlar boyutları Şekil 2.1'de verilen ekstraktör içinde yapılmıştır. Koşulların standartlaştırılması amacı ile sabit sıcaklıklar Lauda marka (Thermo-Boy 0-100 $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetli, Type B-15, 220 V, 50 Hz, 1050W'lık) termostat ile ayarlanmış ve ekstraksiyonlar, eşit hacimde bor ve diol içeren organik çözücü çözeltilerinin Heidolph Type R2R 50 marka mekanik karıştırıcı ile (220 V, 50 Hz, 105/38 W, 45-300/500-2000) dakikada 1300 devir hız ile 15 dakika karıştırılıp fazların dengeye gelmesi için 30 dakika bekletilmek suretiyle yapılmıştır. pH ölçümleri DENVER marka BASIC pH metre ile ölçülmüştür.

Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan bor derişimi, azometin-H yöntemine göre (41) spektrofotometrik olarak λ 414 nm'deki absorbanslar, UNICAM UV2-100 model UV-VISIBLE spektrofotometresinde tayin edilmiştir.



Sekil 2.1 Ekstraksiyonların Gerçekleştirildiği Düzenek

3. BULGULAR

Deneysel çalışmalarımızı üç ana başlık altında toplayabiliriz.

1. Borun sıvı- sıvı ekstraksiyonu için gerekli 1,3- diollerin sentezi
2. Sıvı-sıvı ekstraksiyon sonuçlarını takip edebilmek için literatürde verilmiş olan spektrofotometrik bor tayin yönteminin (41) kendi çalışmamıza uyarlanması
3. Sentezlenen 1,3-diollerin borun sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanımının araştırılması

3.1. DİOL SENTEZLERİ

3.1.1. 2-Benzil -4-metil-2,4-pentandiol (I): Azot atmosferi altında 1000 ml' lik 3 boyunlu, mekanik karıştırıcı takılmış bir balona 14,58 g (0,6 mol) magnezyum ve 50 mL mutlak eter konuldu. Yine balona takılmış bir denge basınçlı damlatma hunisi ile 74.1 g (0,6 mol) benzilchlorür'ün 50 mL mutlak eterdeki çözeltisinin önce 10 mL'sinin ilavesiyle reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun başlamasıyla birlikte kalan alkil halojenür, 60-90 dakikalık bir zaman periyodunda damla damla ilave edildi. İlavenin bitişinden sonra, karışım 30 dakika Geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra tuz-buz karışımı ile -10°C ye soğutuldu. Soğuk karışıma 29 g (0,25 mol) asetonalkol'ün 50ml mutlak eterdeki çözeltisi, 30 dakika bir süre ile damla damla katıldı. Karışıma 200 gr kırılmış buz ilavesinden sonra, doymuş amonyum klorür çözeltisi ile hidroliz edildi. Eter ve su fazları ayrıştırıldı. Eter fazı Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü buharlaştırıldı. Karışımdan $114-116^{\circ}\text{C} / 0,1\text{ mmHg}$ da alınan fraksiyon, ham ürün olup, heksan:eter (2:1) ile silikajel üzerinde preparatif ince tabaka kromatografisi uygulanarak saflaştırıldı (verim 26 g olup %50 dir).

3.1.2. 2,4-dimetil -2,4-dodekandiol (II): Azot atmosferi altında 1000 mL lik 3 boyunlu mekanik karıştırıcı takılmış bir balona, 14,58 g (0,6 mol) magnezyum ve 50 ml mutlak eter konuldu. Yine balona takılmış bir denge basınçlı damlatma hunisi ile 115,88 g (0,6 mol) oktilbromür'ün 50 mL mutlak eterdeki çözeltisinde, önce 10 mL sinin ilavesi ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun başlaması ile birlikte kalan alkil halojenür, 60-90 dakikalık bir zaman periyodunda damla damla ilave edildi. İlave

bittikten sonra karışım, 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra tuz-buz karışımı ile -10°C ye soğutuldu. Soğuk karışıma 29 g (0,25 mol) aseton alkolün 50 mL mutlak eterdeki çözeltisi 30 dakikalık bir sürede damla damla katıldı. Karışıma 200g kırılmış buz ilavesinden sonra, doymuş amonyum klorür çözeltisi ile hidroliz edildi. Eter ve su fazları ayrıştırıldı. Eter fazı Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve buharlaştırıldı. Karışımdan $112-114^{\circ}\text{C}/0,1$ mmHg'daki alınan fraksiyon ham ürün olup, heksan:eter (2:1) ile silikajel üzerinde preparatif ince tabaka kromatografisi uygulanarak saflaştırıldı (Verim 22 g olup %38dir).

3.1.3. 2-Benzil-2,4-pentandiol(III): Geri soğutucu, karıştırıcı ve damlatma hunisi takılmış 3 boyunlu 500 mL' lik balonda, 100 mL mutlak eter içindeki benzil magnezyum klorür (0,133 mol), önceden azot altında bir buz banyosu içinde hazırlandı. 70ml eter içindeki 3,77g (0,037 mol) 4-hidroksi -2-pentanon 1.5 saat içinde soğukta damla damla, yukarıda hazırlanmış olan benzil magnezyum klorür'ün üzerine ilave edildi. Oda sıcaklığına geldikten sonra, ilaveten 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı bir buz banyosunda, doymuş amonyum klorür çözeltisi ile hidroliz edildi. Eter fazı Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Eter uçuruldu. Ham ürün vakumda 0,85 mmHg da $108-110^{\circ}\text{C}$ de ele geçen fraksiyondur (Verim 4,85g olup %67dir).

3.1.4. 1-Benzil-1,3-bütandiol (IV): Azot atmosferi altında 1000 mL' lik 3 boyunlu mekanik karıştırıcı takılmış bir balona, 14,58 g (0,6 mol) magnezyum ve 50 mL mutlak eter konuldu. Yine balona takılmış bir denge basınçlı damlatma hunisi ile 115,88 g (0,6 mol) benzil klorür'ün 50 mL eterdeki çözeltisinden, önce 10 mL sinin ilavesi ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun başlaması ile birlikte kalan alkil halojenür, 60-90 dakikalık bir zaman periyodunda damla damla ilave edildi. İlave bitiminden sonra karışım, 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra tuz-buz karışımı ile -10°C ye soğutuldu. Soğuk karışıma 22 g (0,25 mol) β -hidroksi bütanal' ın 50 mL eterdeki çözeltisi 30 dakikalık bir sürede damla damla katıldı. Karışıma 200 g kırılmış buz ilavesinden sonra, doymuş amonyum klorür çözeltisi ile hidroliz edildi. Eter ve su fazları ayrıştırıldı. Eter fazı Na_2SO_4 üzerinde kurutulup ,

buharlaştırıldı. Karışımdan 112-114°C/0.1 mmHg'daki alınan fraksiyon ham üründür (Verim 17.1 g olup %38 dir).

3.1.5. 2,4-Dodekandiol (V): Azot atmosferi altında 1000 mL lik 3 boyunlu mekanik karıştırıcı takılmış bir balona, 5,8 g (0,25 mol) magnezyum ve 50 ml mutlak eter konuldu. Yine balona takılmış bir denge basınçlı damlatma hunisi ile 48.28 g (0,25 mol) oktilbromürün 50 mL eterdeki çözeltisinde, önce 10 mL sinin ilavesi ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun başlaması ile birlikte kalan alkil halojenür, 60-90 dakikalık bir zaman periyodunda damla damla ilave edildi. İlave bitiminden sonra karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra tuz-buz karışımı ile -10°C ye soğutuldu. Soğuk karışıma 8,8 g (0,1 mol) β-hidroksi bütanal'ın 50 mL eterdeki çözeltisi 30 dakikalık bir sürede damla damla katıldı. Karışıma 80g kırılmış buz ilavesinden sonra doymuş amonyum klorür çözeltisi ile hidroliz edildi. Eter ve su fazları ayrıştırıldı. Eter fazı Na₂SO₄ üzerinde kurutulup, buharlaştırıldı. Karışımdan 111-113°C/0,1 mmHg'daki alınan fraksiyon ham ürün olup, heksan:eter (2:1) ile silikajel üzerinde preparatif ince tabaka kromatografisi uygulanarak saflaştırılır (Verim 10g olup %49,5tir).

3.1.6. 2-Metil-3-benzil-1,3-bütandiol (VI): Geri soğutucu, karıştırıcı ve damlatma hunisi takılmış 3 boyunlu 500 mL lik balonda, 100 mL kuru eter içindeki benzil magnezyum klorür (0,3 mol), önceden azot altında bir buz banyosu içinde hazırlandı. 9.6g (0,094 mol) 4-hidroksi -3-metil-2-bütanon, 1,5 saat içinde soğukta, damla damla yukarıda hazırlanmış olan benzil magnezyum klorür'ün üzerine ilave edildi. Oda sıcaklığına geldikten sonra, ilaveten 1 saat daha karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon karışımı bir buz banyosunda doymuş amonyum klorür çözeltisi ile hidroliz edildi. Eter fazı Na₂SO₄ üzerinde kurutulup, buharlaştırıldı. Ham ürün vakumda 0,7 mmHg' da 138-140°C de ele geçen fraksiyondur. En. 66-67 °Cdir. (Verim 12g olup %65.7 dir).

3.1.7. 2,2-Dimetil-1-benzil-1,3- propandiol (VII): Geri soğutucu, karıştırıcı ve damlatma hunisi takılmış 3 boyunlu 500 mL' lik balonda, 100 mL kuru eter içindeki benzil magnezyum klorür (0,3 mol), önceden azot altında bir buz banyosu içinde hazırlandı. 9,2g (0,1 mol) 2,2-dimetil-3-hidroksi propanal , 1,5 saat içerisinde

buz banyosunda içersinde bekletilen benzil magnezyum klorür üzerine damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığına geldikten sonra ilaveten 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı bir buz banyosu içersinde tutulurken, reaksiyon karışımı doymuş amonyum klorür çözeltisi ile dikkatli bir şekilde hidroliz edildi. Eter fazı ayrılarak Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra süzüldü. Eter buharlaştırıldıktan sonra, ham ürün vakumda 0,7 mmHg' da 138-140°C de destillendi. (En. 85-86°C, Verim 13g olup %69 dur).

3.1.8. 2,2-Dimetil-1,3-undekandiol (VIII): Azot atmosferi altında 1000 mL' lik 3 boyunlu mekanik karıştırıcı takılmış bir balona, 6,83g (0,28 mol) magnezyum ve 25 mL mutlak eter konuldu. Yine balona takılmış bir denge basınçlı damlatma hunisi ile 54,3 g (0,28 mol) oktilbromürün 25 mL eterdeki çözeltisinin, önce 3-4 mL sinin ilavesi ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun başlaması ile alkil halojenür'ün kalan kısmı, 60-90 dakikalık bir zaman periyodunda damla damla ilave edildi. İlave bittikten sonra karışım, 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra tuz-buz karışımı ile -10°C ye soğutuldu. Soğuk karışıma 11 g (0,125 mol) 2,2-dimetil-3-hidroksipropanal'ın 25 mL eterdeki çözeltisi, 30 dakikalık bir sürede damla damla katıldı. Karışıma 50 g kırılmış buz ilavesinden sonra, doymuş amonyum klorür çözeltisi ile hidroliz edildi. Eter ve su fazları ayrıştırıldı. Eter fazı Na₂SO₄ üzerinde kurutulup, buharlaştırıldı. Karışımdan 110-112°C/0,1 mmHg'daki alınan fraksiyon ham ürün olup, heksan:eter (2:1) ile silikajel üzerinde preparatif ince tabaka kromatografisi uygulanarak saflaştırıldı (Verim 14 g olup %58,4 dür).

3.1.9. 1,3-Undekandiol (IX): Azot atmosferi altında 1000 mL lik 3 boyunlu mekanik karıştırıcı takılmış bir balona, 1,62 g (0,067 mol) magnezyum ve 10 mL mutlak eter konuldu. Yine balona takılmış bir denge basınçlı damlatma hunisi ile 12,86 g (0,067 mol) oktilbromür'ün 15 mL eterdeki çözeltisinden, önce 2-3 mL ilavesi ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun başlaması ile birlikte kalan alkil halojenür, 60-90 dakikalık bir zaman periyodunda damla damla ilave edildi. İlave bittikten sonra karışım, 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra tuz-buz karışımı ile -10 °C ye soğutuldu. Soğuk karışıma 8 g (0,05 mol) α-tetrahidropiraniloksi-3-propanal'ın 20 mL eterdeki çözeltisi 30 dakikalık bir sürede

damla damla katıldı. Karışıma 20 g kırılmış buz ilavesinden sonra, doymuş amonyum klorür çözeltisi ile hidroliz edildi. Eter ve su fazları ayrıştırıldı. Eter fazı Na_2SO_4 üzerinde kurutulup, buharlaştırıldı. Reaksiyon karışımına derişik HCl den 0,12 mL ve 11 mL metanol katıldı. Karışım 36 saat magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak koruyucu grup uzaklaştırıldı. Karışım NaHCO_3 ile nötralize edilip, çözücü buharlaştırıldı. 110-112°C/0,1 mmHg'daki alınan fraksiyon ham ürün olup, heksan:eter (2:1) ile silikajel üzerinde preparatif ince tabaka kromatografisi uygulanarak saflaştırıldı (Verim 4 g olup %43 dir).



3.2. BOR TAYİNİ İÇİN GELİŞTİRİLEN YÖNTEM

Çalışmamızda 1.10^{-2} M bor çözeltileriyle ekstraksiyon yapıldığı için, spektrofotometrik yöntemin en uygun yöntem olduğu görülmektedir. Sulu fazdaki bor derişimi azometin-H sodyum tuzu ile spektrofotometrik olarak tayin edildi (41). Maksimum absorpsiyon 414 nm'de olmaktadır. Kalibrasyon grafiği 0,308-1.54 μ g sınırları içinde lineer olarak kalmaktadır. Ancak oluşan renkli kompleksin pH'ya bağlı olması, yukarıdaki yöntemin, pH 2 de ekstraksiyon sonucu ele geçen sulu fazda, bor tayininin doğrudan yapılamayacağı gözlemlendi. Bu nedenle azometin-H sodyum tuzu yöntemi (41), bazı modifikasyonlarla bor tayininde uygulandı. Ekstraksiyon sonrası pH 2 deki örnekler, seyreltmelerde su ile beraber belli oranlarda 1.10^{-2} M NaOH kullanılarak, en uygun pH çalışma aralığı 6-7 civarına getirilerek bor tayini yapılabilmştir.

3.2.1. Bor tayini için geliştirilen standart yöntem

Reaktifler:

Standart Bor Çözeltisi: 1.10^{-2} M stok bor çözeltisinden hazırlandı. Bütün seyreltme işlemlerinde iyonik şiddeti sabit tutmak için saf su yerine deiyonize su içinde hazırlanan (0,01M HCl + 0,49M NaCl) çözeltisi kullanıldı.

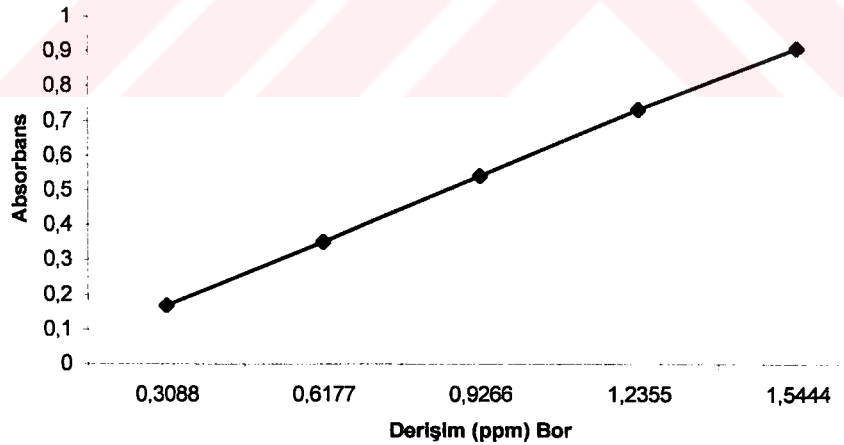
Azometin-H Çözeltisi: 1g Azometin-H sodyum tuzu ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$) ve 3 gr L(+) askorbik asit ($C_6H_8O_6$) deiyonize suda çözünerek 100 mL'ye tamamlanarak hazırlandı. Çözelti plastik şişe içinde buzdolabında muhafaza edilme koşulu ile yaklaşık bir hafta kararlıdır.

Tampon Çözelti (pH 5.90): 28,88 mL (0,002M) sitrik asit ve 19,41 mL (0,01M) sodyum sitrat deiyonize su içinde çözünerek 100 ml'ye tamamlanarak hazırlandı.

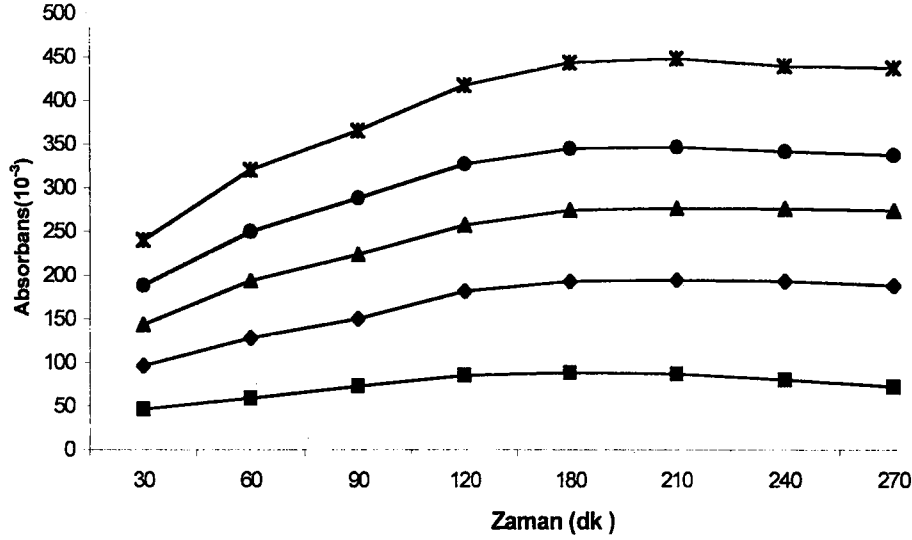
Reaktif Çözeltisi: Azometin-H çözeltisi ve tampon çözelti pH 5,90, analizden önce eşit hacimlerde karıştırıldı (çözelti buzdolabında muhafaza edilmelidir).

Standart İşlem:

(0,01M HCl + 0,49M NaCl) çözeltisi ile hazırlanan daha sonra pH 'sı (6-7) seviyesine getirilen $2 \cdot 10^{-4}$ M bor çözeltisinden mikro pipetlerle 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 mL rodajlı ve kapaklı 10 mL'lik tüplere alındı. Her birine 2'şer mL reaktif çözeltisi ilave edildi. Toplam hacim 7,0 mL olacak şekilde her birine deiyonize su ilave edilerek, 180 dakika kendi haline bırakıldı. Bu süre sonunda çözeltilerin her biri 10 mm-quartz hücre kullanılarak 414 nm'de reaktif çözeltisine karşı absorbansı belirlendi. Ekstraksiyon sonrası pH 'sı 2 olan sulu fazlarda bor tayini yapılmadan önce, $1 \cdot 10^{-2}$ M NaOH çözeltisi ile tayinin yapılabildiği pH aralığına (6-7) getirilerek bor tayinleri yapıldı. Standart işlem sonucu çizilen kalibrasyon grafiği şekil 3.2.1 de görülmektedir. Ayrıca standartların zamana karşı absorbans değerlerinin ölçümü şekil 3.2.2 de görülmektedir. Absorbans değerleri 180. dakikada maksimuma ulaştığından, okumalar 180. dakikada yapılmıştır.



Şekil 3.2.1. Standart işlem sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği



Sekil 3.2.2. Standartların zamana karşı absorbans değerlerinin ölçümü

3.3. BORUN SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU:

Derişimleri sırasıyla 0,5 ve 0,1M olan 1,3-diol çözeltileri, İki kez destillenmiş su ile yıkanıp hemen sonra (0,01M HCl + 0,49M NaCl) ile yıkanan kloroform içinde hazırlanmıştır. Organik fazı oluşturan diollerin (çizelge.3.3.1) çözeltilerinin her biri ile iyonik şiddeti ($I= 0,5M$) olarak sabit tutulan 1.10^{-2} M bor içeren sulu faz eşit hacimlerde alınarak (her birinden 5 mL) ceketli bir ekstraktörde yapılmıştır. Dağılma deneyleri $25\pm 0,1^{\circ}C$ sabit sıcaklıkta 15 dakika, bir mekanik karıştırıcı ile dakikada 1300 devir hız ile karıştırılarak yapılmıştır. Borun sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri iyonik şiddeti sabit tutularak ($I= 0,5M$) pH 2 de yapılmıştır. İyonik şiddet $I= 0,5M$ ve pH 2, (0,01M HCl + 0,49M NaCl) içinde hazırlanan $1.10^{-2}M$ bor çözeltisinin dağılma deneylerinde kullanımı ile sağlanmıştır. Diol derişiminin bir fonksiyonu olarak pH 2 de ve sabit iyonik şiddette ekstraksiyon sonuçları çizelge.3.3.2.de verilmiştir.

Çizelge.3.3.1. Dağılma deneylerinde kullanılan 1,3- diollerin fiziksel özellikleri

DIOLLER	C SAYISI	DIOL SINIFI	DIOLYAPISI	K.N. °C/mmHg (E.N. °C)	n_{D}^{20}
2-Benzil-4-metil-2,4-pentandiol (C ₁₃ H ₂₀ O ₂) (I)	13	3°-3°		114-116/0,1 -	1,513
2,4-Dimetil-2,4-dodekandiol (C ₁₄ H ₃₀ O ₂) (II)	14	3°-3°		112-114/0,1 -	1,447
2-Benzil-2,4-pentandiol (C ₁₂ H ₁₈ O ₂) (III)	12	2°-3°		108-110/0,85 -	1,519
1-Benzil-1,3-bütandiol (C ₁₁ H ₁₆ O ₂) (IV)	11	2°-2°		112-114/0,0,1 -	1,510
2,4-Dodekandiol (C ₁₂ H ₂₆ O ₂) (V)	12	2°-2°		111-113/0,1 -	1,446
2-Metil-3-benzil-1,3-bütandiol (C ₁₂ H ₁₈ O ₂) (VI)	12	3°-1°		138-140/0,7 (66-67)	-
2,2-Dimetil-1-benzil-1,3-propandiol (C ₁₂ H ₁₈ O ₂) (VII)	12	1°-2°		138-140/0,7 (85-86)	-
2,2-Dimetil-1,3-undekandiol (C ₁₃ H ₂₈ O ₂) (VIII)	13	1°-2°		110-112/0,1 -	1,452
1,3-Undekandiol (C ₁₁ H ₂₄ O ₂) (IX)	11	1°-2°		110-112/0,1 -	1,450

Çizelge.3.3.2. Kloroform içindeki 0.1M ve 0.5M 1,3- diollerle 0,01M borik asidin dağılım sabiti (D) ve kazanım değerleri (%R). pH= 2, I= 0,5M (0,49M NaCl + 0,01M HCl) da sabit tutulmuştur. ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$)

Dioller	C sayısı	$D_{\text{B(OH)}_3}$		% R	
		0,1M	0,5M	0,1M	0,5M
2-Benzil-4-metil-2,4-pentandiol (i)	13	0,057	0,448	5,45	30,93
2,4-Dimetil-2,4-dodekandiol (ii)	14	0,084	0,360	7,71	26,49
2-Benzil-2,4-pentandiol (iii)	12	0,661	4,807	39,80	82,78
1-Benzil-1,3-bütandiol (iv)	11	1,05	7,591	51,33	88,36
2,4-Dodekandiol (v)	12	0,167	0,507	14,33	33,65
2-Metil-3-benzil-1,3-bütandiol (vi)	12	3,08	20,50	75,51	95,35
2,2-Dimetil-1-benzil-1,3-propandiol (vii)	12	1,773	14,70	63,94	93,61
2,2-Dimetil-1,3-undekandiol (viii)	13	0,707	2,13	41,43	68,07
1,3-Undekandiol (ix)	11	0,474	2,68	32,17	72,82

3.3.1. EHD ile yapılan dağılıma deneyleri

Daha önce literatürde DYRESSEN ve UPPSTRÖM tarafından (22) EHD'nin kloroform içindeki 1,0 - 0,01M arasında değişik derişimli çözeltileri ile borun 1.10^{-2} - 1.10^{-3} M arasında değişen değişik derişimli çözeltileri ile borun dağılıma deneyleri tekrar edilmiş, ayrıca aynı işlemler literatürden farklı olarak, petrol benzinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge.3.3.3. de verilmiştir. Kloroform içindeki EHD ile , petrol benzine göre daha iyi dağılıma sonuçları elde edilmiştir. Çalışmalarda iyonik şiddet I= 0,5M (0,49M NaCl + 0,01M HCl) ile sabit pH da pH 2 de yapılmıştır.

. Çizelge 3.3.3. Değişik derişimli borun, kloroform ve petrol benzinindeki değişik derişimli EHD ile yapılan ekstraksiyonuna ait dağılma sabitleri. pH= 2, I= 0,5M (0,49M NaCl + 0,01M HCl) da sabit tutulmuştur ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

Organik fazdaki EHD nin başlangıç molar derişimi	Organik çözücü	Sulu fazdaki farklı başlangıç molar derişiminde B(OH) ₃ in dağılım oranı		
		$1 \cdot 10^{-2}\text{M}$	$5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	$1 \cdot 10^{-3}\text{M}$
1M	Kloroform	32,78	30,05	12,42
	Petrol benzin	10,65	9,33	4,57
$5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	Kloroform	25,38	12,70	4,17
	Petrol benzin	7,08	6,33	3,90
$1 \cdot 10^{-1}\text{M}$	Kloroform	3,22	3,38	1,89
	Petrol benzin	0,87	0,89	1,02
$1 \cdot 10^{-2}\text{M}$	Kloroform	0,303	0,306	0,19
	Petrol benzin	0,055	0,09	0,003

Bu çalışma sonucunda dağılma deneyleri için tecrübe kazanılmış, borun değişik dağılma sonuçlarındaki derişimlerinin tayinlerinin azometin-H yöntemi ile belirlenmesi için tayin yöntemi oturtulmuş ve gereken modifikasyonlar yapılmıştır.

Literatürde (22) Kurkumin (Curcumin) yöntemi ile elde edilen %R sonuçları azometin-H yöntemine göre %3 lük bir fazlalık göstermektedir. Ancak azometin-H yönteminin hızlı, basit, hassas oluşu nedeniyle tercih edilmiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Gerek Bor tayininde; gerekse düşük miktarda bor içeren çözeltilerden, bilhassa sulama sularındaki borun uzaklaştırılması; gerekse bor kazanımına yönelik olarak çok sayıda ekstraktif amaçlı reaktifler sentezlenmiştir. İyi bir bor ekstraksiyon reaktifinde aşağıdaki özellikler olmalıdır.

1. Suda mümkün olduğu kadar çözünmemeli
2. Ekstraksiyon sonrası sıyırma işleminin kolay olması
3. Boru seçici olarak ekstrakte edebilmeli (örneğin, Ca, Mg, Na yanında)

Literatürde iyi bir bor ekstraksiyon reaktifi geliştirmek üzere bir çok çalışma yapılmıştır. Bunların çoğu patentli ve ticari çalışmalardır.

Bilimsel anlamda boru ekstrakte edici reaktiflerle ilgili en detaylı çalışma B.Egnus ve L.Uppström tarafından yapılmıştır (1). Bu çalışmada değişik fonksiyonel gruplu reaktiflerden 1,3-diol, 1,2 ve 1,4-dihidroksi, diketo, ketohidroksi, aminohidroksi ve diamino bileşikler, potansiyel bor reaktifi olarak incelenmiş ve ekstraksiyon kapasitelerine göre kaba bir sıralama verilmiştir. En iyi ekstraksiyon reaktiflerinin 1,3-dioller olduğu saptanmıştır. Böylece fonksiyonel grupların etkisi açısından detaylı bir çalışma literatürde verilmiştir. Ayrıca karbon sayısı C₄-C₁₅ arasında değişen 11 değişik 1,3-diol yapısı ile dağılma deneyleri yapılarak, Bor için en uygun yapının 2,2,4-trimetil pentandiol (TMPD) olduğu tespit edilmiştir (1). Ancak bu çalışmada sistematik bir şekilde borun ekstraksiyonuna 1,3-diol yapısının etkisi araştırılmamıştır. Gerek karbon sayısının geniş bir aralıkta değişimi ve gerekse alkol sınıfının (1°, 2°, 3°) bor ekstraksiyonunu ne şekilde etkileyeceği, ayrıca alifatik ve aromatik gruplu alkil gruplarının etkisi dikkate alınmamıştır.

Yaptığımız çalışmada ise bütün bu eksiklikleri gidermek üzere benzil sübstitüe, alkol sınıfı 3°-3°, 2°-3°, 1°-3° , 2°-2°, 1°-2°, olan beş tane ve oktil sübstitüe, 3°-3°, 2°-2°, 1°-2° alkol sınıfı değişik dört adet olmak üzere, karbon sayısı C₁₁-C₁₄ arasında değişen toplam dokuz adet, yeni 1,3-diol yapısı, borun sıvı-sıvı ekstraksiyonunda denenmiştir.

Bu çalışmalar yapılırken aromatik 1,3-diol yapıları, reaktifin seçiciliği, sıyırma kolaylığı ve çözücü etkisi incelenmemiştir.

1,3-Diollerin dağılma deneyleri için optimum şartları belirlemek üzere önce EHD ile bir seri dağılma deneyleri yapılmıştır. Literatür ve çalışmamızda elde edilen veriler dikkate alındığında, 1,3-diollerin ekstraksiyon kapasitelerine, reaktif yapısının etkisiyle ilgili aşağıdaki genel sonuçlar çıkarılmıştır.

1. 1,3-Diollerin dimerizasyon sabitlerinin büyüklüğünden dolayı, karbon sayısının önemi yoktur. Bununla birlikte karbon sayısı altıdan daha az olan diollerin kolayca hidroliz olmaları ve suda çözünürlüklerinin çok fazla olması nedeniyle ekstraksiyon reaktifleri olarak kullanılmaları mümkün değildir (1). Bu nedenle çalışmamızda karbon sayısı C_{11} - C_{14} arasında değişen dioller denenmiştir.

2. Organik fazda borik asit ve alifatik 1,3-diol arasında oluşan türlere ester olarak bakılabilir; bu IR ve NMR spektrumları ile desteklenmektedir. Bu yüzden 2 ve 3 pozisyonundaki geminal metil grupları altı üyeli ester halkasını kararlı kılmaktadır. Bu nedenle daha önceki çalışmada 2,2,4-trimetilpentan-1,3-diol (TMPD) çok güçlü ekstraksiyon reaktifi olduğu tespit edilmiştir (1). (Çizelge 1.5.1)

3. Benzilik sübstitüsyon ya da en fazla dört karbonlu dallanmış alkil gruplarının hidroksil grubu taşıyan iki nolu karbon üzerinde olması, reaktifin yüksek ekstraksiyon yeteneğine sahip olmasını sağlamaktadır. (Çizelge 3.3.2)

4. Hem oktil hem de benzilik sübstitüe 3° - 3° 1,3-diol yapıları, en düşük ekstraksiyon yeteneği ya da dağılma oranına sahip reaktif yapılarıdır. (Çizelge 3.3.2)

5. Çalışılan 1,3-diol yapıları arasında OH taşıyan karbonda benzilik sübstitüsyon ve iki nolu karbonda metil sübstitüsyonu olan, 12 karbonlu (1° - 3°) 1,3-diol yapısının, en yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır. (Çizelge 3.3.2)

6. Benzil sübstitüe 1,3-diollerin ekstraksiyon yeteneği sırası 1° - 3° > 1° - 2° > 2° - 2° > 2° - 3° > 3° - 3° ve oktil sübstitüe olanların 1° - 2° > 2° - 2° > 3° - 3° olduğu tespit edilmiştir.(Çizelge 3.3.2)

Sonuç olarak karbon sayısı C_8-C_{12} ile sınırlandırılmış ve alkol gruplarından birinin 1° , diğerinin ise 3° veya 2° olduğu, ikinci karbondan metil veya etil gibi küçük alkil grupları olan ve 2° veya 3° OH grubu taşıyan karbon atomunda benzil veya dört karbonlu dallanmış alkil grubu taşıyan 1,3-diol yapıları en iyi ekstarksiyon kapasitesine sahip olan reaktiflerdir.



KAYNAKLAR

- 1-EGNEUS, B. and UPPSTRÖM, L. " Extraction of Boric Acid with Aliphatic 1,3-diols and Other Chelating Agents" , Anal.Chim. Acta, **1973**, 66, 211-229
- 2-İZDAR, Dr. K. ve KÖKTÜRK, Erol-Uğur, " Türkiye Borat Yataklarının Jeolojisi ve Yeni Saha Potansiyelleri ile İlgili Bazı Görüşler " , **1977**
- 3-Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 4. Kongresi, **1975**, Ankara
- 4-T.C Devlet Planlama Teşkilatı Özel İhtisas Komisyon Raporu, **1978, 1988**
- 5-KAVUŞAN,G., <http://science.ankara.edu.tr/~kavusan/neler.html>, "Endüstriyel Hammaddeler",**1985**,
- 6- http://www.mining-eng.org.tr/7.BYKP/ekutup95/o474/bor_mineralleri.htm, Roskill, **1993**
- 7- http://www.mining-eng.org.tr/7.BYKP/ekutup95/o474/bor_mineralleri.htm, U.S. Bureau of Mines, **1992**
- 8-MOELLER, T. "Inorganic Chemistry and J.Wiley pub. Co. " , **1952**, S. 763
- 9-BIXLER, G.H. and SAWYER, G.H. "Manufacture of Boron Componds from the Brines of Searles Lake" , Chim. and ind., **1959**, 82 , 676
- 10- HAVINGHORST, C.H. "Borates from Ore by Extraction" CE. 70 ,**1963**, Nr. 23 , 228-232
- 11- "Chelating Agent Used to Extract Boric Acid", C and En. Apr. 6, **1964** , 44-45
- 12- "Solvent Extraction Bains in Hydrometallurgy", C and EN Apr. 6 , **1964**, 48-50
- 13- SHREVE, R.N. "It Knocked Boric Acid Costs", CE. 73 , **1966**, 55
- 14- GARRET, D.E. "Recovery of Boron Values" , Jan. 24, **1961**, U.S patent No. 2 969 275

- 15-GARRET, D.E., "Verfahren Zur Gewinnung Von Borverbindung Aus Alkalischen Flüssigkeiten" , 12 March 1964, German patent No.1 164 997
- 16-BELCUSOVA, R.G. , "Determination of Boric Acid in Its Complexes With polyhydroxy Componds " , Latv. PSR zinat. Akad. Vestis., 1972, Kim.Ser.6 ,643
- 17-NIKOLAEV, A.V. , "Synthesis and study of the Extraction Properties of 1,3 diols" , 12 v. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim Nauk. 5, (1972), S. 69
- 18-GREKOVICH, A.L., "Complexing Boric Acid With Anions of Hydroxy Acids in an Ion-exchange Phase" , (1970) , zh. Neong. Khim. 15, S. 187
- 19-SVARCS, E. , " Extraction of Boric Acid by Organic Solvents Containing 1,3 Butanediol", Latv. PSR Zinat. akad. Vestis. Kim. Ser. 6. , 1969 , S.653
- 20-SVARCS, E., "Separation of Boric Acid by Extraction", Zavod. Lab. 35(7) , 1969 , S.787
- 21-KANE, J.C. and ANGSTAND,R.L., "Recovery of Boric Acid Form Borate Brine", Nov. 1970, US patent No. 3, 539-506
- 22-DYRSEN, D. and UPPSTRÖM, L. , "A Study of Ectraction of Boric Acid with 2,2-Diethypropanediol-1,3 and 2-etilhexandiol-1,3 in Chloroform", Anal. Chim. Acta, (1969) , 46 , 55-61
- 23-GRINSTEAD, R.R. , "Removal of Boron and Calcium From Magnesium Chloride Brines by Solvent Extraction" , Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. ,(1972), 11, S.454/460
- 24-GRANNEN, E.A. , "Extraction of Boron from Aqueous Solutions with Salicylic Acid Derivatives and Isoamyl Alcohol", Oct. 1974, U.S.Patent No. 3, 839,222
- 25-BAŞOL, M.S. ve çalışma grubu, "Boraks ve Borik Asit Şlamlarındaki B₂O₃ 'ün Polialkoller ile Ekstraksiyonu", TÜBİTAK Müh. Araş. Grub.Proje N. 351, 1975

- 26-STREINBER, H., "Organoboron Chemistry" V.1 Wiley-Interscience, 1964, pp. 31, 123, 327 and 645
- 27- CORNNER, J. M. and BURGRİN,V.C., "Equilibria Between Borate Ion and Some Polyols in Aqueous Solution", J. Inorg. Nucl. Chem 29 , 1967, 1953-1961
- 28- CORNNER, J.M., "Thermodynamics of Formation of Hexoseborate "Complexes", J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32 B , 3545-3548
- 29- YURDAKOÇ, M., KARAKAPLAN, M. , HOŞGÖREN, H. "Effect Of Long-Chain Amines on the Extraction of Boron from CaCl₂ Brine with CTMP in Petroleum Benzine" Separation Science And Technology, 1999 , 34 (13), pp. 2615-2625,
- 30- HOŞGÖREN,H.,TURAL,S.,KAHRAMAN,F.,TOĞRUL,M.,KARAKAPLAN,M., "Solvent Extraction of Boron with 1,2-Dihydroxy -4-Oxadodecane (DHD) in n-Amyl Alcohol" Solvent Extraction And Ion Exchange, 1997 , 15(2), 249-257
- 31- A.1Vogel, A Textbook of Quantitative Inorganik Analysis 3rd. Edn (Longman. London, 1961), P.252-253
- 32- DUCRET, L., Anal. Chim. Acta, 1957, 17, 213
- 33- PASZTOR, L., BODE, J.D. and Q.FERNANDERNAND,Q., Anal.Chem., 1960, 32, 277
- 34- BOLTZ, D.F. ,"Colorimetric Determination of Nonmetals", 1958, vol.8, Interscience publishers, New York
- 35- OSHIMA,M., FUZIMUTO, K., MOTOIZO, S. and TOEI, K., SATO, S. and UCHIKAWA, S., 1982, Anal. Chim. Acta, 134, 73
- 36- SATO, S. And UCHIKAWA, S., Nat. Sci., 1986, No. 35, 29-38
- 37- SATO, S. and UCHIKAWA, S., Bunseki Kagaku, 1980, 29, 729
- 38- SATO, S. and UCHIKAWA, S., İbid, 1984, 33

- 40-** SAH, Ram N. BROWN, Patrick H., "Techniques for Boron Determination and their Application to the Analysis of Plant and Soil Samples" , Plant and Soil, **1997**, 193, 15-33
- 41-** RUMP, H.H., KRIST, H., Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1992**, p. 92-95 .



ÇİZELGE LİSTESİ

- Çizelge 1.2.1. Ticari değeri yüksek ve endüstride çok kullanılan bor mineralleri ve formülleri
- Çizelge 1.3.1. Türkiye’de bor konsantresi ürünleri üreten tesislerin yıllık üretimi
- Çizelge 1.3.2. Ürün cinsine göre yıllık üretim
- Çizelge 1.3.3. Ülkelere göre dünya bor rezervi ve dünya tüketimini tek başına karşılama kapasitelerine göre ömürleri.
- Çizelge 1.4.1. A.B.D.'de bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanlarına göre tüketiminin dağılımı (ton B₂O₃)
- Çizelge 1.4.2. A.B.D.'de borik asidin kullanım alanlarına göre tüketiminin yıllık dağılımı (ton B₂O₃)
- Çizelge 1.4.3. Batı Avrupa'da bor cevherleri ve bileşiklerinin kullanım alanlarına göre tüketiminin yıllık dağılımı (1000 ton B₂O₃)
- Çizelge 1.4.4. Japonya'da bor cevherleri ve bileşiklerinin kullanım alanlarına göre tüketiminin yıllık dağılımı (1000 ton B₂O₃)
- Çizelge 1.4.5. A.B.D. ve Batı Avrupa'da borun kullanım alanlarına göre tüketim projeksiyonu (1000 ton B₂O₃)
- Çizelge 1.5.1. Kloroform ve heksan içindeki 0,1M 1,3-dioller ile ekstrakte edilen sulu fazdaki 0,005M borik asidin dağılım verileri
- Çizelge 1.5.2. 0,01 M Boraks çözeltisinin tek basamaklı ekstraksiyonu
- Çizelge 1.5.3. Asitlendirilmiş 0,01 M boraks çözeltisinin ekstraksiyonu
- Çizelge 1.5.4. Üç basamaklı bor ekstraksiyonu
- Çizelge 3.3.1. Dağılıma deneylerinde kullanılan 1,3- diollerin fiziksel Özellikleri

Çizelge 3.3.2. Kloroform içindeki 0.1M ve 0.5M 1,3-diollerle 0,01M borik asidin dağılım sabiti (D) ve kazanım değerleri (%R). pH= 2, I= 0,5M (0,49M NaCl + 0,01M HCl) da sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.3.3. Değişik derişimli borun, kloroform ve petrol benzinindeki değişik derişimli EHD ile yapılan ekstraksiyonuna ait dağılma sabitleri.



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Ekstraksiyonların gerçekleştirildiği düzenek

Şekil 3.2.1. Standart işlem sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği

Şekil 3.2.2. Standartların zamana karşı absorbands değerlerinin ölçümü



ÖZGEÇMİŞ

19.01.1966 yılında Batman'da doğdum. İlk, orta öğrenimimi Batman'da tamamladım. D.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 1990 yılında mezun oldum. 1992 yılında Gölcük Deniz Donanma Komutanlığında Dz. Tğm. Olarak askerliğimi tamamladım. 1993 tarihinde D.Ü.Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalında uzman olarak göreve başladım. 1995 yılında Yüksek Lisansımı tamamladım.

Halen D.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünde uzman olarak çalışmaktayım.

