

**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLARLA**  
**BOR GİDERİLMESİ**

**H.Filiz AYYILDIZ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**Konya, 2004**

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLARLA  
BOR GİDERİLMESİ

H.Filiz AYYILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA BÖLÜMÜ

Bu tez, 14/ 01/ 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Hüseyin KARA

(Danışman)



Doç. Dr. Mustafa ERSÖZ

(Üye)



Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

(Üye)

**ÖZET****YÜKSEK LİSANS TEZİ****İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLARLA  
BOR GİDERİLMESİ****H.Filiz AYYILDIZ**

Selçuk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

**Danışman :** Doç.Dr. Hüseyin KARA

2004, Sayfa: 103

**Jüri:** Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

Doç. Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç. Dr. Hüseyin KARA

İnsanlar ve bitkiler için son derece önemli olan borun alınması gereken günlük miktar 0,3 mg B/kg gün olup, yüksek dozlarda alındığında zararlı etkiler göstermektedir.

Sunulan bu çalışmada; içme ve sulama sularındaki yüksek miktardaki borun, iyon değiştirici membranlar kullanılarak uzaklaştırılması incelenmiş ve B (borat) uzaklaştırılmasına madde konsantrasyonu, pH, süre, membran yapısı ve farklı iyonlar gibi bazı parametrelerin etkisi incelenerek, sistemin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Daha önceden özellikleri tespit edilmemiş ve B (borat) uzaklaştırılması için kullanılmamış olan AHA anyon iyon değiştirici membran kullanılmış, B (borat) akış hızının madde konsantrasyonuna, pH ve iyon özelliklerine göre  $2,659 \times 10^{-8}$ - $3232,950 \times 10^{-8}$  mmolcm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> aralığında olduğu görülmüştür. Çeşitli çalışmalarda en hızlı B (borat) geçişinin pH 9,5`da olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca

yabancı iyonların ters akım geçişini hızlandırdığı ve  $\text{HCO}_3^-$  iyonunun  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarına göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Bütün denemeler oda sıcaklığında yapılmış ve alıcı faza geçen bor konsantrasyonları ICP-AES ile tayin edilmiştir.

Sulu çözeltilerden bor uzaklaştırılmasında; donnan diyaliz metodunun uygun yabancı iyon ve pH`da kullanılabilir iyi bir metot olduğu görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Bor Uzaklaştırılması, Donnan Diyaliz, İyon Değiştici Membran, AHA, AFN, AMH, Akış Hızı, ICP-AES

**ABSTRACT****M. Sc. Thesis****BORON REMOVAL BY ION EXCHANGE MEMBRANE****H.Filiz AYYILDIZ**

Selcuk University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Chemistry

**Supervisor :** Assoc. Prof. Dr. Hüseyin KARA  
2004, Pages: 103

**Jury :** Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ  
Assoc. Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ  
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin KARA

Boron is very important for human and plants, can be taken at maximum 0,3 mg B/ kg in a day and it can be harmful when taken at elevated doses.

In this study, boron removal from potable and irrigation water membranes was studied and the effect of some parameters such as concentration, pH, time, membrane structure and different ions on boron removal were investigated. In addition, the feasibility of the system was examined.

AHA anion ion-exchange membrane have been used for boron removal. The flow rate of boron through anion exchange membranes were found to be between  $2,659 \times 10^{-8}$ - $3232,950 \times 10^{-8}$  mmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> with respect to concentration, pH as well as ion properties. It was also seen that the fastest boron passage occurred at pH 9,5. In addition, it was determined that different ions accelerated reverse flow transition and that HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion was more effective than Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ions.

All experiments were performed at room temperature and the concentration of boron at receiver phase was determined by ICP-AES.

It could be concluded that Donnan Dialysis is an appropriate method for boron removal from aqueous solution when an appropriate anion was chosen at suitable pH value.

**Keywords:** Boron Removal, Donnan Dialysis, Ion-Exchange Membrane, AHA, AFN, AMH, Flow Rate (flux), ICP-AES

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç.Dr. Hüseyin KARA danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırmaların yürütülmesinde her türlü bilgi ve önerileriyle bana yol gösteren kıymetli hocam Doç.Dr. Hüseyin KARA Beyefendi'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini gördüğüm Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden Doç.Dr. Mustafa ERSÖZ ve Doç.Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU'na ve isimlerini burada zikredemediğim fakat yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemediklerini ve esirgemeyeceklerini bildiğim çok değerli arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca; çalışmalarımın sonuçlandırılmasında katkılarını göz ardı edemeyeceğim Ziraat Fakültesi Öğretim Üyelerinden Sait GEZGİN başta olmak üzere, Toprak Bölümü Araştırma Laboratuvarı uzmanlarından Ali KAHRAMAN ve Nesim DURSUN beylere ve kıymetli arkadaşım Fatma GÖKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme ve babama da minnettar olduğumu belirtir, en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>ÖNSÖZ</b>	<b>V</b>
<b>1.GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1. Bor Elementinin Özellikleri	2
1.2. Bor Elementinin Bulunduğu Yerler	4
1.3. Borun Canlılar Üzerindeki Etkileri	5
1.4. Borun Çözelti Kimyası	7
1.4.1. Borik asit ve boratların yapısı	8
1.4.2. Sulu çözeltide boratlar	11
1.4.3. Borik asite ait iyonizasyon mekanizması ve iyonik denge	12
1.4.4. Borik asit ve boratların çözeltideki konsantrasyon dağılımları	13
1.5. Sudaki Bor Elementinin Tayin Metodları	20
1.6. Bor Bileşikleri ve Kullanım Alanları	21
<b>2. MEMBRANLAR VE DONNAN DİYALİZ</b>	<b>24</b>
2.1. Membran ve Membran Teknolojisi	24
2.2. Diyaliz	25
2.2.1. Donnan Diyaliz	26
2.2.1.1. Donnan potansiyeli (faz sınır potansiyeli)	26
2.2.1.2. Donnan diyaliz mekanizması	27
2.2.2. İyon Değiştirici Membranlar	29
<b>3. ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ</b>	<b>32</b>
3.1. İndüksiyonla Birleştirilmiş Plazma (ICP)	34
3.1.1. Sıvı numunelerin ICP`de analiz basamakları	36
3.2. ICP-AES	36
3.2.1. Nebülizer	37
3.2.2. Torch (meşale)	38
3.2.3. ICP-AES`de kullanılan dedektörler	40
3.3. ICP-AES`nin Avantajları	40



<b>4. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b>	<b>42</b>
4.1. Literatür Özetleri	42
4.2. Çalışmanın Amacı	47
<b>5. MATERYAL VE METOT</b>	<b>48</b>
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
5.2. İyon Değişirici Membranlar	48
5.3. Kullanılan Aletler	49
5.4. Donnan Diyaliz Deney Düzenegi	49
<b>6. DENEYSEL BÖLÜM</b>	<b>50</b>
6.1. Membranların Hazırlanması	50
6.2. Yapılan Deneyler	50
<b>7. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME</b>	<b>54</b>
7.1. Konsantrasyon ve pH Deneyleri	55
7.2. Membran Deneyleri	65
7.3. Farklı İyon deneyleri	72
7.4. Maximum Süre Deneyleri	91
<b>8. SONUÇ</b>	<b>96</b>
<b>9. KAYNAKLAR</b>	<b>97</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>103</b>

## 1.GİRİŞ

Canlılar için son derece önemli olan suyun, birçok ülkede güvensiz ve yetersiz olarak elde edilmesi insan sağlığı üzerinde ciddi etkilere yol açmaktadır. İnsan sağlığı, sudan doğrudan ya da beslenme yoluyla etkilenebilir. Bu sebeple; su içerisinde bulunan maddelerin cinsi ve miktarı son derece önemlidir.

Bitkiler ve insanlar için son derece önem arz eden bor elementi, bitkilerce topraktan alınmakta; gıda, su, deterjan vb. yollarla da insanlara geçmektedir. Bitkiler bor elementini çözülmüş şekilde topraktan temin ederler. Eğer ihtiyaçtan daha fazla bor bitkiye verilecek olursa, toksik etki yapmaktadır (Adams 1964). İnsan vücudundaki borun ise; kalsiyum ve D vitamini metabolizmasında önemli bir rol oynadığı, hormon sistemi, bağışıklık sistemi ve beyin fonksiyonlarında olumlu bir etki gösterdiği ve enerji metabolizmasında da etkin olduğu bilinmektedir.

Sağlamış olduğu bütün bu faydalara rağmen; bor elementi aşırı miktarda alındığı takdirde, çeşitli fonksiyon bozukluklarına sebep olmaktadır. Borla akut zehirlenmelerinde bulantı, kusma, ishal, baş ağrısı, ateş, fotofobi, ciltteki kızarıklıkların iyileşmesinde gecikme ve ciltte döküntüler görüldüğü tespit edilmiştir ( Restuccio ve ark, 1992). Bor sürekli solunduğunda ise; burun ve boğazda hafif tahrişe sebep olmakta ve oral olarak uzun süreli ve yüksek dozda alındığında (erkek hayvanlarda) üreme organlarına etki etmektedir (Restuccio ve ark. 1992, Çöl 1997).

WHO tarafından belirlenmiş olan içme suyundaki kabul edilebilir üst sınır 0.3 mg bor/kg gün`dür (Murray 1996). Birçok yer altı ve yeryüzü suları için bu limit, borat madenlerinin çevresinde ya da bazı endüstriyel boşaltımların olduğu yerlerde 7 mg/L`ye ulaşabilirken (Recepoğlu ve Beker 1991), deniz suları 5 mg/L civarında bor içerebilmektedir (Song ve Huang 1987).

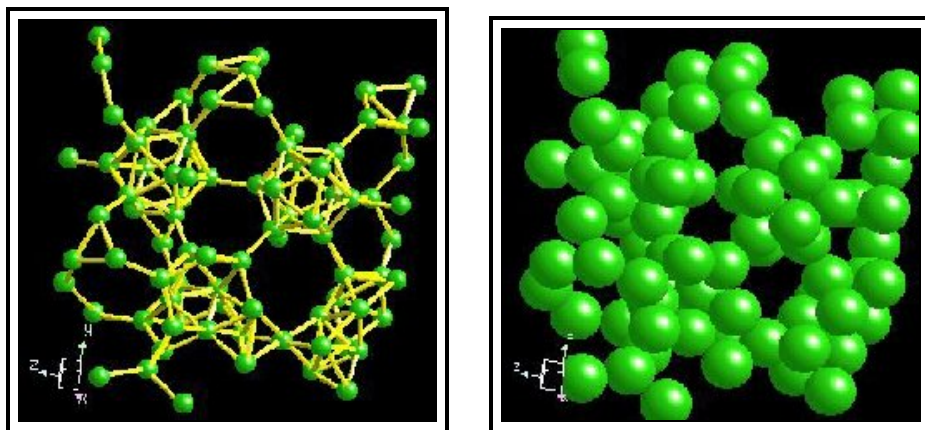
Sudan meydana gelen bor problemlerinin topraktan meydana gelen bor problemlerinden daha fazla olduğu düşünülmektedir. Suyun bor kirliliği, yüksek maliyet gerektiren çok ciddi bir çevresel problemdir. Bu sebeplerden dolayı; fazla miktarlarda alınması toksik etki meydana getirebilecek olan borun, çeşitli metotlar kullanılarak sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

### 1.1. Bor Elementinin Özellikleri

Kelime kökeni olarak incelendiğinde; bor adını, Arapça'da buraq/baurach ve Farsça'da burah kelimelerinden almıştır (Çalık 2002). Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa sahiptir. Kimyasal sembolü B olup, periyodik cetvelin III A grubunun metal olmayan tek elementidir (Çalık 2002). Bor madeni, ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup; çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Doğada serbest bir element olarak değil, bileşikleri şeklinde bulunur. Bor elementinin amorf toz halindeki rengi koyu kahverengi, çok gevrek ve sert yapılı mono klinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmastan sonra en sert elementtir (Çalık 2002).



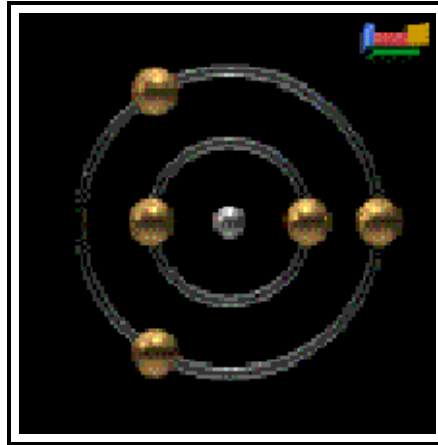
(a) (b)  
Şekil 1.1. Bor Elementinin Genel Görünüşü



(a) (b)  
Şekil 1.2. Bor Elementinin Kimyasal Yapısı

**Tablo 1.1.** Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri (Çalık 2002)

Sembol		B
Atom Numarası		5
Atom Ağırlığı	amu	10,811
Elektron Konfigürasyonu		$1s^2 2s^2 2p^1$
Oksidasyon Basamağı		+3
Sınıfı		Ametal
Proton ve Elektron Sayısı		5
Nötron Sayısı		6
Erime Noktası		2300°C, 2573°K, 4172°F
Kaynama Noktası		4002°C, 4275°K, 7236°F
Madde Hali		Katı
Kristal Yapısı		Rohmbohedral
Knoop sertliği	HK	2100-2580
Mohs sertliği (elmas-15)		11
Vickers sertliği	HV	5000
Yoğunluğu (300°K`de)	g/cm <sup>3</sup>	2,34
Atomik Yarıçapı	°A	0,98
Kovalent Yarıçapı	°A	0,82
Elektronegativitesi, Pauling		2,04
Asit-Baz Özellikleri		Hafif Asidik
Kararlı İzotoplarının Sayısı		2
Bulunuş Tarihi		1808
Buluşu Yapan		Sir Humphry Davy, J.L.Gay-Lussac



**Şekil 1.3.** Bor Elementinin Elektron Dağılımı

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Bor  $2,33 \text{ gr/cm}^3$  yoğunluğa sahip kristal ve  $2,3 \text{ gr/cm}^3$  yoğunluğa sahip amorf olmak üzere iki şekilde bulunur (Çalık 2002). Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit ( $\text{Mg}_3\text{B}_2$ ) ve titanyum diborit ( $\text{TiB}_2$ ) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir.

Bor elementi, bor oksit ile doğada değişik oranlarda 150'den fazla mineralin içerisinde yer almasına rağmen; ekonomik anlamdaki bor mineralleri Ca, Na ve Mg elementleri ile hidrat bileşikler halinde teşekkül etmiş olarak bulunur

Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur (Çalık 2002).

## **1.2. Bor Elementinin Bulunduğu Yerler**

Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor; yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde; ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte, ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a

kadar uzanan yörede daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bor, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitenin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (Çalık 2002).

Suda hemen eriyen boratlar, kokusuz beyaz kristal granüller veya toz halindedirler. Bor oksit ve borik asit aynı zamanda en sık rastlanan bor bileşikleri olup; özellikle okyanuslardan buharlaşarak havaya karışan borik asit, yağmur ve karla toprağa inip yer altı ve yeryüzü sularıyla etrafa yayılır.

### 1.3. Borun Canlılar Üzerindeki Etkileri

Bor çevremize;

- \* Denizler, yanardağlar ve kaplıcalar başta olmak üzere kayalardan, topraktan ve yer altı sularıyla, sonbaharda dökülen yapraklardan,
- \* Sanayi ürünlerinin yapımı sırasında,
- \* Atıklardan (özellikle deterjan, sabun ve daha az olmak üzere gübre, böcek öldürücü, yapıştırıcı ve kozmetiklerden),
- \* Kömürle işletilen güç kaynaklarının küllerinden gelmektedir.

Bor, okyanus gibi derin sulardaki ileri yoğunluğuna rağmen, balık ve suda yaşayan öteki canlıların bedenlerinde birikmezken, bitkilerde depolanır. Bor elementi bitkilerin normal gelişmesi ve optimal derecede ürün vermeleri için son derece önemli ve gerekli bir elementtir. Böyle maddelere **esansiyel** denir. Ama aşırı miktardaki bor, bitki için zehir etkisi yapar. İhtiyaç-zehir sınırı bitkilerin cinsine göre değişir ve çok dardır. 0,5 mg/L`ye kadar bor bitki için iyi ve yararlı, 3,5 mg/L ve üzeri bor ise tüm bitkiler için zararlıdır. Suda bulunan aşırı bor, bitki yaprağının olgunlaşmadan sararma, solma, dökülme, bitkide verimsizlik ve az büyümeye neden olur. Toprakta birikebilir.

Baklagiller, pancar, elma gibi bitkilerin bor gereksinimleri yüksek; pamuk, tütün, marul, şeftali ve kiraz gibi bitkilerinki orta; tahıl, patates ve çilek gibi bitkilerinki ise azdır. Gerekğinde az gübreye eklenen borla toprak zenginleştirilmektedir. Ne var ki; toprak ve sudaki bor miktarı yükselir ve bu

yükseklik uzun süre devam ederse bitkiye zarar verir, hatta kurumasına yol açar (herbisit etki).

Vişne, elma, üzüm, fındık, ve ceviz gibi meyvelerle fasulye, biber gibi sebzelerde yüksek; buğday ve öteki tahıl çeşitleriyle ve elbette unda pek az bor vardır. Et, süt ve yumurta gibi hayvansal ürünlerin bor düzeyleri de düşüktür.

Bor yatakları üzeri veya yakınındaki yerlerin içme ve kullanma sularında da bor miktarı yüksektir. Bor normal sularda 1 mg/L ve daha az bulunur ama maden suları 0,02-4,3 mg/L bor içerdiklerinden bor bakımından zengindirler. Ayrıca; yağmur vb. iklim koşulları da toprağın bor düzeyini etkilemektedir.

Az önce değinildiği üzere bor; bitkilerin normal gelişmeleri için alınması zorunlu bir besin maddesidir. Fakat gübre, toprak veya sudaki miktarı artar, dozu yükselirse bitkiyi kurutur. Yine de bitkiler arasında bordan çok fazla ve çabuk veya daha az etkilenenler olabileceği için önemli farklılıklar gözlenir. Asma, elma, zeytin ve pamuk noksanlığa duyarlı; bezelye, çeltik, soya, çilek ve buğday dirençlidirler. Bazı ülkelerin toprakları bu ihtiyacı karşılayamayacak kadar bor yönünden fakirdirler.

İnsana gelince; insanı öldürecek miktarın boraks ve borik asit cinsinden “ 30 gramın üzerinde olabileceği düşünülmektedir. Sonraları 88,8 gram borun dahi ne öldürdüğü ne de ciddi bir hasar yaptığı anlaşılmıştır. Yine de kısa sürede ve yüksek miktarlarda bor alınınca veya tozuna maruz kalınca kusma, ishal, baş dönmesi, titreme gibi zehirlenme belirtileri gözlenirken deride döküntüler oluşur, karaciğer, böbrekler ve merkezi sinir sisteminde bozukluklar ortaya çıkar.

İnsanlar aşağıda belirtilen etkilerle bora maruz kalabilirler.

- \* Hava ve sudaki bor mineralleriyle temas ederek,
- \* Bor yatakları bakımından zengin havzalardaki yer altı ve yerüstü sularını içerek ve kullanarak,
- \* Bor yoğunlukları yüksek yiyecek ve/veya içecekleri alarak,
- \* Sabun, deterjan gibi temizleyici ve beyazlatıcılarla, güzellik malzemesi ve benzeri maddeleri yapan yerlerde çalışarak veya bu tür ürünleri kullanarak ki; bu grup hemen hemen tüm insanları kapsamaktadır.

Bu verilerden de anlaşılacağı üzere, bor insan vücuduna;

**1. Yiyecek ve içeceklerle ağız yoluyla,**

2. Solunum yoluyla,

3. Deri yoluyla olmak üzere doğal olarak üç yoldan girmektedir.

Bunlardan borun ağız yoluyla vücuda girmesi en etkili yoldur.

Fransa'da yetişkin sağlıklı bir insanın günde 7 mg kadar bor aldığı saptanmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), insanın günlük bor miktarını uzun yıllar 1-3 mg ile sınırlamıştır ama daha sonraları yapılan çeşitli araştırmalar ve yayınlara dayanılarak 1996'da bu miktar 1-13 mg/gün olarak yükseltilmiştir.

Bütün bunların yanı sıra borun insanlar üzerinde pek çok yararları mevcuttur. Başta kalsiyum ve D vitamini olmak üzere; vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynar, kalsiyum ve magnezyumun azalmasını önleyerek kemik yapısını korur. Bor bakımından fakir beslenme kemik erimesi ve kırılmasına yatkınlık sağlar. Küçüklerin öğrenme yetenek ve okul becerilerinin artmasına katkıda bulunduğu ileri sürülmüşken, atletik yapının gelişmesi ve sportif performans için tablet şeklinde bor alındığı bilinmektedir. Mikrop öldürücü, yara kurutucu etkileri mevcuttur. Hatta vücut yağlarını erittiği iddia edilmektedir.

#### 1.4. Borun Çözelti Kimyası

Bor atomu  $1s^2 2s^2 2p^1$  elektron konfigürasyonuna sahip olup, periyodik sistemin 3. grubunda yer almaktadır. +3 yükseltgenme basamağı ile bor, metaller ve ametaller arası özelliklere sahip olmasından dolayı tipik bir metalimsi gibi düşünülebilir.

Sulu çözeltilerdeki bor kimyası; borik asit ve monomerik boratlarla, anyonik poliborat çeşitleri ile karakterize edilir.

Farklı borat gruplarının oluşumu ve bu grupların yapıları; pH, sıcaklık ve bor konsantrasyonuna bağlıdır. pH'nın en uç asidik ve bazik bölgelerinde, çözeltideki temel türler sırasıyla; borik asit  $[B(OH)_3]$  ve mono nükleer borat  $[B(OH)^{-3}_4]$  iyonudur.

Bir seyreltik borik asit çözeltisinde (0,025 M'dan daha az), sadece mono nükleer borat türleri  $[B(OH)_3]$  ve  $[B(OH)^{-3}_4]$  bulunur. Bor konsantrasyonu artışı ya da sıcaklık azalışı olduğu zamanlarda polinükleer borat formlarının oluşma ihtimali artar.



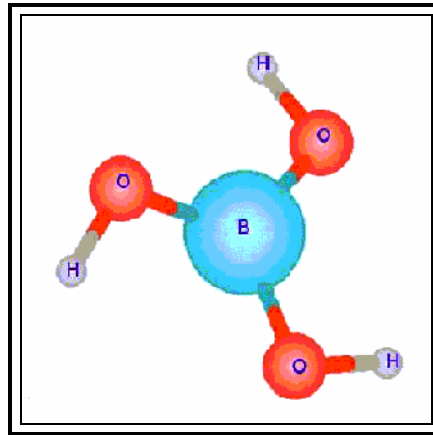
### 1.4.1. Borik asit ve boratların yapısı

Ticari kullanımda ismi borik asittir ve orto borik asit ile bu isim genelleştirilmiştir. Orto borik asit sulu çözeltilerden beyaz, mumsu tabakalar halinde kristallenir. Normal kaynama noktası 170,9 °C'dir. Orto borik asitin 130 °C'nin altında dehidrasyonu sonucu orto rombik meta borik asit oluşur.



Sulu çözeltideki borik asitin kararlı formu orto borik asittir; bu yüzden meta borik asit, hızla orto borik asite dönüşür.

Borik asitin kristal yapısı, üçgensel B(OH)<sub>3</sub> moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak (O – H...O) hemen hemen hegzagonal simetride sonsuz tabakalar meydana getirmesiyle oluşur. Çözeltilerdeki borik asitin kristal yapısı Raman Spektroskopisine dayanılarak belirlenir.



Şekil 1.4. Borik Asitin Kimyasal Yapısı

Tablo 1.2. Borik Asitin Fiziksel Özellikleri

Sembol		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	
Yapısı		KRİSTAL	AMORF
Moleküler Ağırlığı	g /formül-g	61,83	61,81
Spesifik Ağırlığı	g /cm <sup>3</sup>	1,435	1,435
Yoğunluğu	g /cm <sup>3</sup>	0,8	0,7

**Tablo 1.3.** Borik Asitin Çeşitli Sıcaklıklarda Sudaki Çözünürlüğü

Sıcaklık °C	Molalite	Sıcaklık °C	Molalite
0	0,4304	60	2,3961
10	0,5776	70	2,7067
20	0,8154	80	3,8424
30	1,0678	90	4,9151
40	1,4108	100	6,5119
50	1,8670		

**Tablo 1.4.** Borik Asitin Organik Çözücülerdeki Çözünürlüğü

Çözücü	Sıcaklık °C	Sulu Çözeltideki %H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Gliserol, 98,5 %	20	19,9	
Gliserol, 86,5 %	20	12,1	
Etilen Glikol	25	18,5	
Dietilen Glikol	25	13,6	
Etil Asetat	25	1,5	
Aseton	25	0,6	
Asetik Asit, 100 %	30	6,3	
Metanol	25		173,9
Etanol	25		94,4
n-Propanol	25		59,4
2-Metilbütanol	25		35,3

Bununla birlikte; çözeltide borik asitin konjuge bazı bir sır olarak kalmaktadır. Monomerik bir borat iyonu için en az üç olası yapı gösterilebilir.  $\text{BO}^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{BO}^{-3}$  ( ya da  $\text{BO}(\text{OH})^{-3}$  ) ve  $\text{B}(\text{OH})^{-3}$ . Bu yapılar arasındaki farklılık, bor atomunun koordinasyon sayısındaki temele dayanmaktadır. Tetrahedral  $\text{B}(\text{OH})^{-3}$ , mono nükleer borat olarak sadece yüksek pH değerlerinde oluşur. Tetrahedral  $\text{B}(\text{OH})^{-3}$  borata benzemeyen, mono nükleer trigonal borat iyonunun

[BO(OH)<sup>-2</sup>] ya da lineer borat iyonunun (BO<sup>-4</sup>) hangi pH'larda oluştuğuna dair kesin bir kanıt yoktur.

Çözeltide (Ross ve Edwards, 1967) , Carpeni ve Souchay'e rağmen (BO<sup>-2</sup>)`nin nötralizasyon sırasında oluşabileceği düşünülür.

Polianyon varlığının doğası hakkında çok az fikir birliği vardır. Problem, aşağıdaki nedenlerden dolayı karışıktır.

**a)** Denge oluşum sabitleri büyük değildir.

**b)** Birden fazla polianyonun varlığı muhtemeldir.

**c)** Polianyonların varlığı şartlara göre değişmektedir (Ross ve Edward, 1967). 1950'lerde poliboratlardan üç bor atomu ve bir negatif yük ile birlikte bulunması gerektiği kanısı mevcut idi (Edwards, 1953; Antikainen, 1957; Ingri ve ark., 1957).,

Aşağıdaki denklemin oluşumu için denge sabitini;



Edwards 110 (1953), Ingri ve çalışma arkadaşları 145 (1957), Antikainen de 150 (1957) olarak bildirmişlerdir. Burada B<sub>3</sub><sup>-</sup>, mononegatif trimeri simgeler. Denge sabitindeki kayma farklı sıcaklıklardan kaynaklanabilir. Sulu bir dimerin varlığı için ispat bulunmadığından, böyle bir kondensasyonun lineer bir trimer vereceğine inanmak güçtür. Olağan dışı (özel) bir polimer baskın olduğu zaman, bu polimer kendine has, lineer olmayan bir yapı sergiler. Trimer için en muhtemel yapının bir tane negatif yüke sahip, bir siklik halka yapısı olduğu Maya tarafından ispat edilmiştir (1976).

Buna ek olarak; tek negatif yüke sahip tetramerler, pentamerler ve heksamerlerin, iki negatif yüke sahip trimerler, tetramerler ve pentamerler ile birlikte bulunabileceği varsayılmıştır. Sulu borik asit kimyası üzerine yapılmış olan ilk çalışmalarda; birçok araştırmacı (Kolthoff, 1926; Kolthoff ve Bosch, 1927; ve Menzel, 1927), sulu çözeltilerde pentaborat (B<sub>5</sub>O<sup>-2;7</sup>) iyonlarının aşırı miktarda ayrışması sonucu mono borat [B(OH)<sup>-4</sup>] iyonuyla birlikte, tetraborat ve pentaborat iyonlarının da hep birlikte bulunabileceği sonucuna varmışlardır. Daha sonraları Carpeni ve Souchay, konsantrasyon aralığı 0,03 - 0,262 M borik asit çözeltilerinin nötralizasyon eğrilerinden, nötralizasyon sırasında B<sub>5</sub>O<sup>-8</sup> ve HB<sub>4</sub>O<sup>-7</sup>

iyonlarının oluştuğunu söylemişlerdir. Borik asit kondensasyonunun, toplam bor konsantrasyonundan ve çözeltinin pH'sından etkilendiği önceki araştırmacılar tarafından dikkate alınmamış olmasına rağmen; bu araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır. Bununla birlikte veriler, bu yapıların herhangi biri için aydınlatıcı değildir. Borat yapısıyla ilgili daha önce yapılan araştırmaları özetlemek gerekirse; Ross ve Edwards (1967) bu muhtemel boratların, yapılarını ve sınıflandırılmalarını ayrıntılı bir başvuru için listelemişlerdir;

1. Bazı gaz halindeki türleri hariç tüm boratlar düzlem üçgen, tetrahedral veya trigonal ve tetrahedral yapıdadırlar.
2. Monomer ve dimerlerin üçgen ve tetrahedral yapıları yoktur.
3. Trimer, tetramer ve pentamerler için başlıca yapı; ağ örgüsü veya halka içeren üçgen ve tetrahedraldır.
4. Bazı boratlarda tek boyutlu bağlanmadan daha fazla bağlanmalar bulunur.

#### 1.4.2. Sulu çözeltide boratlar

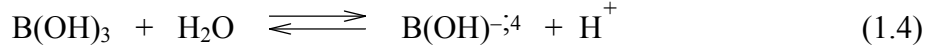
Bor uygulamalarının artmasıyla birlikte, çeşitli borik asit ve borat çözeltilerindeki dengenin yaygın olarak çalışılmış olması şaşırtıcı değildir. İngri ve çalışma arkadaşları (1957, 1962, 1963 a, b, c) 25 °C`de derişik borik asit ve borat çözeltilerindeki dengeyi dikkatlice araştırmışlar ve borik asitin, borat ve poliborat iyonlarıyla kompleks bir denge verdiğini ispatlamışlardır. Bu araştırmacılar; 3,0 M konsantrasyona kadar olan borik asit çözeltisinin dengesini tespit etmek için bir hidrojen elektrodu kullanmışlardır. Bu ölçüm tekniğinin, geniş bir konsantrasyon aralığı üzerinde ayrılmış olan poliboratların nötralitesi hakkında en iyi bilgiyi verdiği kabul edilmiştir.

Sonuç olarak;

- a) Bütün çalışma ortamlarında başlıca türler;  $B(OH)_3$ ,  $B(OH)^{-3,4}$ ,  $B_3O_3(OH)^{-3,4}$  ve  $B_4O_5(OH)^{-2,4}$  dir.
- b)  $B_3O_3(OH)^{-2,5}$  ve  $B_5O_6(OH)^{-3,4}$  türlerinin oluşumuna dair güçlü belirtiler vardır.
- c) Toplam bor konsantrasyonu 0,01 M`dan daha düşük olan seyreltik borik asit çözeltilerinde başlıca denge şudur;



Bu sonuç birçok araştırmacı tarafından doğrulanmıştır (Anderson ve ark., 1964; Momii ve Nachtrieb, 1967 ). Bundan öte, iyonlaşma hacminin doğrudan tayini ve dissosiyasyon basınç sabiti çalışmalarından, seyreltik çözeltilerde aşağıdaki reaksiyon ortaya çıkar.



İki proses de suyun otoprolitik dengesi ile ilişkilidir ve termodinamik olarak ayırt edilemez.

Maya (1976), Raman Spektroskopisini kullanarak, sıcaklığı 25 °C olan çözeltilerdeki poliborat iyonlarını doğrudan belirlemiş ve bu yöntem, çözeltideki iyonlara dair yapısal bilgilerin türetilmesi için uygun bir yöntem olarak kabul edilmiştir.

Pentaborat ve triborat iyonlarının her ikisi de tek bir negatif yüke sahip, tek değerlikli iyonlardır. Daha sonra Toshiyuki ve çalışma arkadaşları (1979) Raman Spektroskopisi'ni kullanarak, bağımsız bir çalışma ile Maya'nın sonuçlarını teyit etmişlerdir. Buna ek olarak; çözeltide bulunan tek bir negatif yük içeren trimerler ve iki negatif yüklü tetramerler için spektrumdan daha çok delil bulmuşlardır.

### 1.4.3. Borik asite ait iyonizasyon mekanizması ve iyonik denge

Borik asit, sulu çözeltide çok az dissosiyeye olan (iyonlarına ayrışan) bir asittir. Bu davranışı, Borik asitin bir Bronsted (bir H<sup>+</sup> kaybı) asitinden daha çok, bir Lewis (bir OH<sup>-</sup> kazanımı) asiti gibi davranmasına sebep olur.

Çözeltide hidroksi borat iyonu ile konjuge asiti mevcut ise, sonuç polimerizasyon ve suyun oluşumudur (Ross ve Edwards, 1967). Reaksiyonlar nötralleşme gibi tarif edilmiştir (Edwards ve ark., 1961) ve borik asit, mono borat iyonları ve poliboratlarda arasındaki denge; pH, sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak hızla tersinir olabilir.

Mesmer ve çalışma arkadaşları (1972 a, b) KCl çözeltilesindeki borik asit dengesini çalışmak için; 50-200 °C arasındaki sıcaklıklarda ve 0,6 M'lık konsantrasyonun altındaki değerlerde, yüksek sıcaklıkta potansiyometrik teknikler uygulamışlar ve dimerler, trimerler, tetramerler ve pentamerlerin belirgin polinükleer türlerini sırasıyla B<sub>2</sub>(OH)<sup>-4</sup>, B<sub>3</sub>(OH)<sup>-10</sup>, B<sub>4</sub>(OH)<sup>-2;14</sup> ve B<sub>5</sub>(OH)<sup>-3;18</sup> olarak varsaymışlardır.

#### 1.4.4. Borik asit ve boratların çözeltilerdeki konsantrasyon dağılımları

Borik asit ve boratlara ait konsantrasyon dağılımı, Mesmer ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen varsayımlara dayandırılır (1972 a, b). Farklı bor türlerindeki borun mol sayıları ve mol fraksiyonları, borun toplam besleme konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'nın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık aralığı 10-60 °C ve toplam bor konsantrasyon aralığı 100-6500 ppm (yaklaşık olarak 0,009-0,6 M bor) olarak seçilmiştir.

Şekil 1.5., verilen sıcaklıkta borik asitin sulu çözeltisindeki ayrışma (dissosiyasyon) derecesini göstermektedir. Borik asitin çözeltideki baskın konsantrasyonu açıkça görülmektedir. Konsantrasyon aralıkları bu türler arasında karşılaştırıldığında, bor adsorpsiyonu bakımından boratların konsantrasyonu ihmal edilebilir. Boratlar arasında, düşük konsantrasyon aralıklarında mono borat  $[B(OH)_4^-]$  türü önemli iken; poliboratların konsantrasyonu toplam bor konsantrasyonunun artması ile artar ve daha yüksek konsantrasyonlarda poliborat iyonları, mono borat iyonundan daha önemli türler olur.

Kolay bir karşılaştırma için, Şekil 1.5. 'ten Şekil 1.9. 'a kadar verilen sonuçlar; herbor türünün içerdiği borun mol fraksiyonunu göstermektedir. Bu sonuçlar, borun bu formlardaki dağılımının besleme konsantrasyonuna, pH'a ve sıcaklığa oldukça bağlı olduğunu göstermektedir. Bu olgular şu şekilde özetlenebilir:

**1. Aşağıdaki şartlar altında baskın tür borik asittir:**

**a)** Çözeltide hidrojen iyonu hariç diğer katyonlar yoksa baskın tür borik asittir.

Şekil 1,5`den bu sonuca varılabilir.

**b)** 7`den düşük pH`larda baskın tür borik asittir.

Bu durumlarda; borik asitte bulunan toplam bor konsantrasyonu, toplam iyonik türlerin büyüklük mertebesinde yaklaşık olarak 3-4 birim daha yukarıdadır. Böylece; iyon değiştirici üzerine borun adsorpsiyonunda, bu iyonik türlerin katkısı önemli bir hata oluşturmaksızın ihmal edilebilir.

**2. Düşük besleme konsantrasyonlarında (100 ppm borun aşağısında) çözeltideki önemli iyonik tür, yalnızca tetrahedral bor  $[B(OH)_4^-]$  'dur. 3000 ppm`den daha düşük bor konsantrasyonları için pH 10`a yükseltildiğinde veya 5000 ppm`in yukarısındaki**

bor konsantrasyonları için pH 11'in üzerine çıkartıldığında, bütün sıcaklıklarda tetrahedral bor  $[B(OH)_4^-]$  baskın tür olur.

**3.** Daha yüksek besleme konsantrasyonlarında (0,1 M ya da 1000 ppm borun üzerinde), borik asit ve tetrahedral bor  $[B(OH)_4^-]$  yanında bulunan bazı poliboratlar, örneğin; dimerler, trimerler, tetramerler ve pentamerler pH 7-11 aralığında çözeltide önemli oranda bulunabilirler. Bu poliboratlar arasında, daha düşük pH ve daha yüksek sıcaklıkta trimer yapısı  $[B_3(OH)_{10}^-]$  baskınken, daha yüksek pH ve daha düşük sıcaklıkta tetramer yapısı  $[B_4(OH)_{14}^{2-}]$  baskındır. Bu verilere göre; poliboratların orta pH bölgelerinde bulunacağı kararına varılabilir:

- a) Daha düşük bor konsantrasyonu ve daha yüksek sıcaklıkta bir karşılaştırma yapıldığında; daha az miktarda bor içeren boratlar, daha fazla bor içeren boratlara göre daha önemli bor taşıyıcısı olarak bilinmektedir.
- b) Daha yüksek bor konsantrasyonu ve daha düşük sıcaklıkta; daha fazla miktarda bor içeren poliboratlar baskın iyonik türler olabilir.

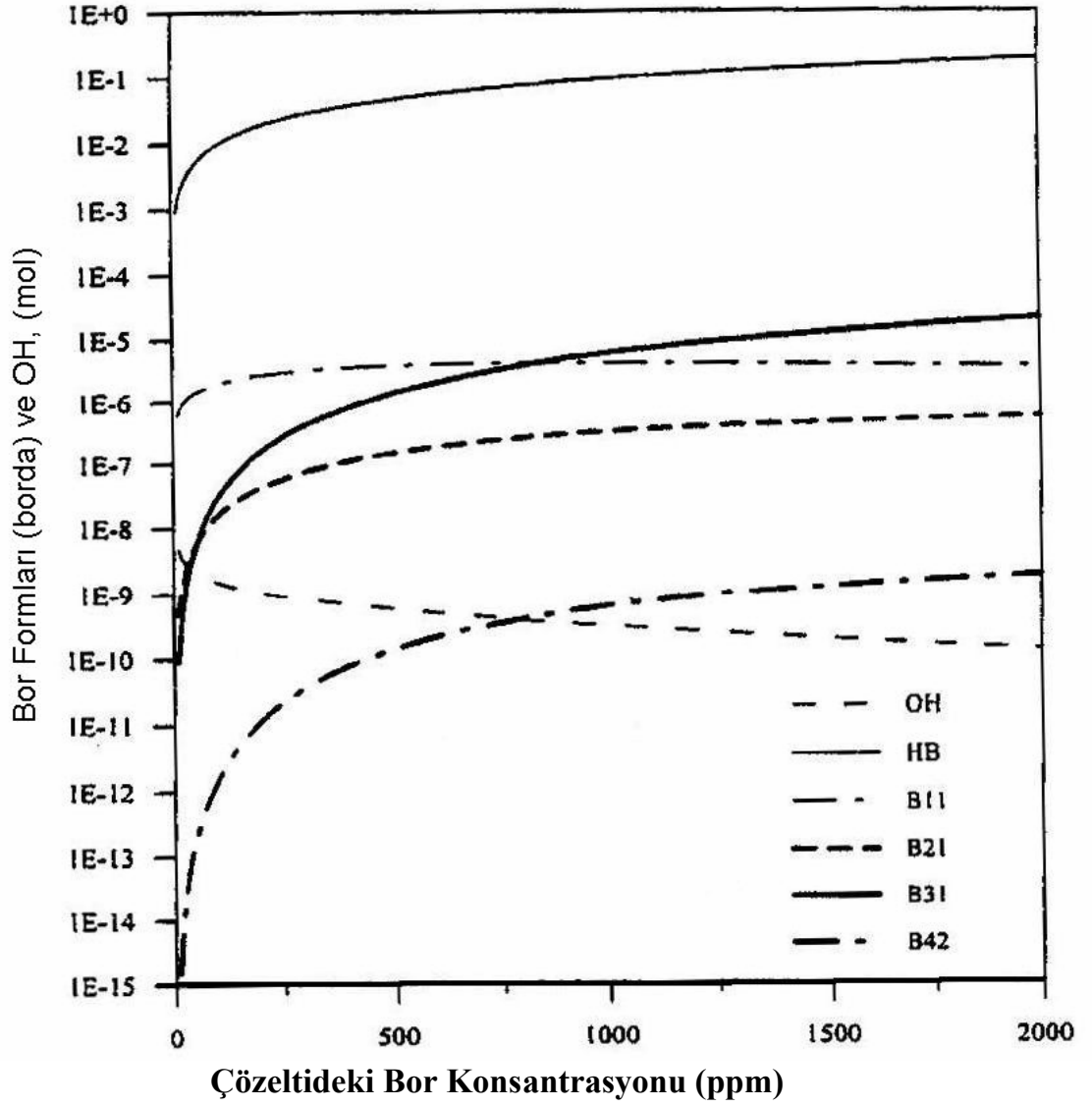
**4.** Belirli bir besleme konsantrasyonu ve pH'da poliboratların miktarı, sıcaklık azalmasıyla birlikte artar. 10 °C kadar düşük bir sıcaklığa ve 6500 ppm kadar yüksek bir toplam bor konsantrasyonuna sahip olan bir çözeltide,  $B_3(OH)_{10}^-$  ve  $B_4(OH)_{14}^{2-}$  türlerinin, bor içeren en önemli türler olabileceğine dair bilgiler bu olayı açıklamak için kayda değerdir. Bu, iyon değiştirici kullanarak borun kimyasal ayırımını başarmada önemli bir eğilimdir. Bu durumda bor sorpsiyonu yönünde poliboratların dağılımı baskındır.

Bu sonuçlar önceki çalışmaları destekler nitelikte Mesmer (1972), Na (1993), ve Mc Garvey (1995) tarafından da tastiklenmiştir. Özellikle yüksek bir konsantrasyon ve düşük sıcaklıkta, yukarıda da tartışıldığı gibi çözeltide diğer boratlar bulunabilir. İlginç olan farklı şartlar altında, borik asit çözeltisinin eğilimidir. Bir iyon değiştirici üzerine bor sorpsiyonunda ya da bir iyon değiştirici vasıtası ile bor sorpsiyonunda temel prensipler elde edilebilir.

1. Düşük bor konsantrasyonu ya da yüksek sıcaklıklarda, sadece mono borat ve borik asit dağılımı düşünülmelidir.

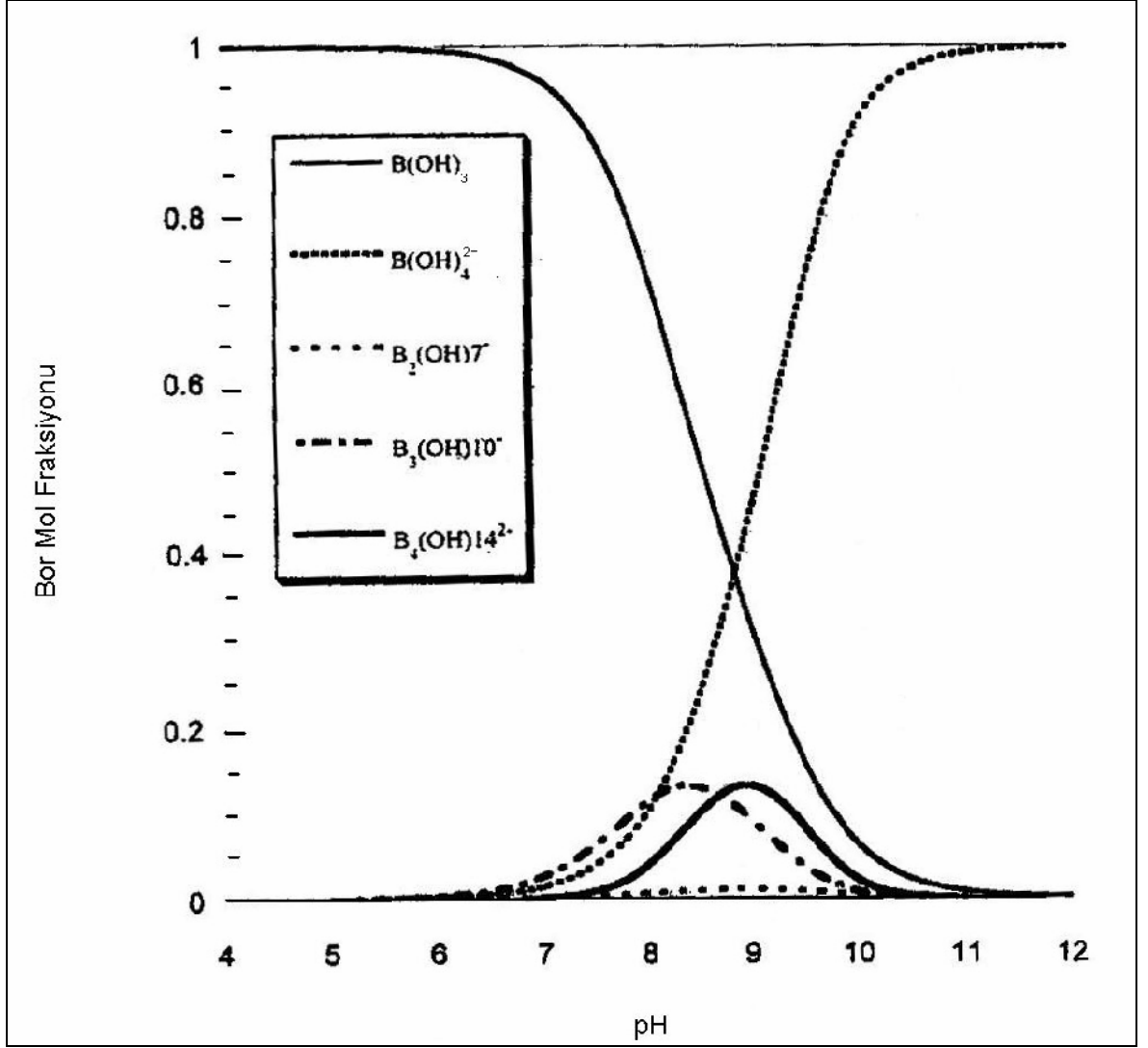
Aksi takdirde;

2. Borik asit zayıf bir asit olduğundan, soğurma proseslerinde poliboratlardan kullanılmalıdır.

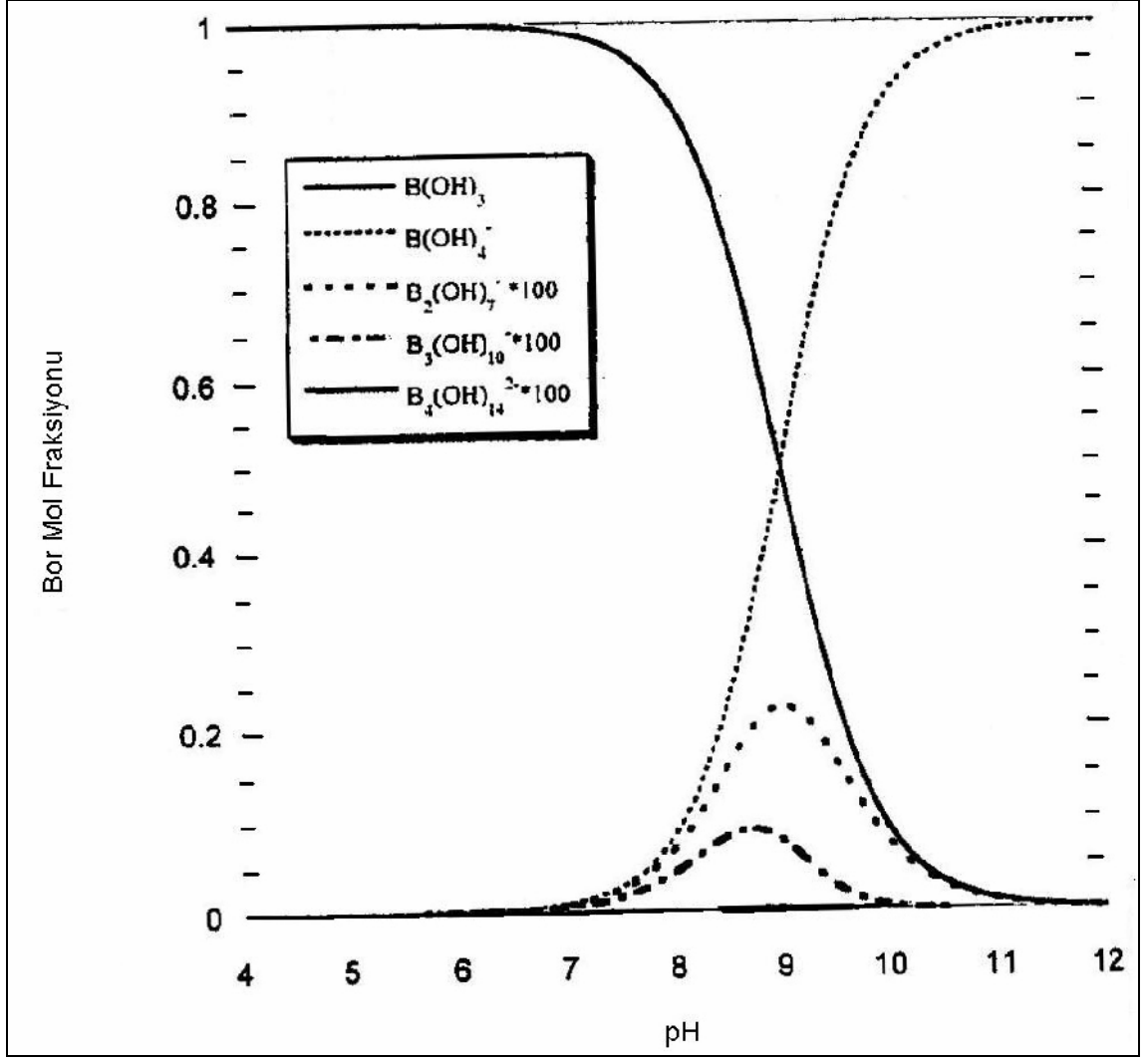


Şekil 1.5. 10 °C'de Bor Konsantrasyonunun Fonksiyonu Olarak, Sulu Borik Asit Çözeltisindeki Anyonik Türlerin Konsantrasyonu

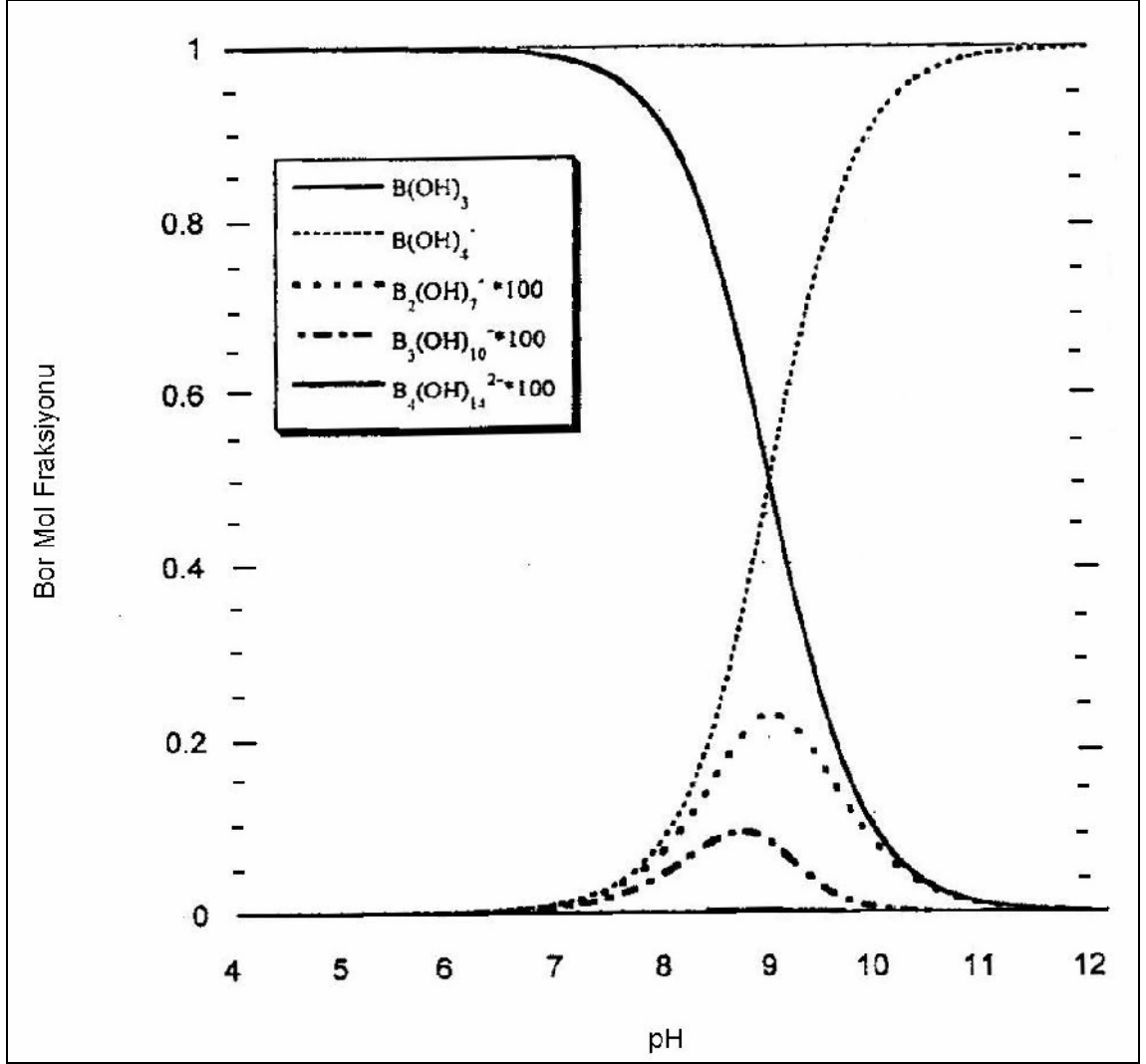




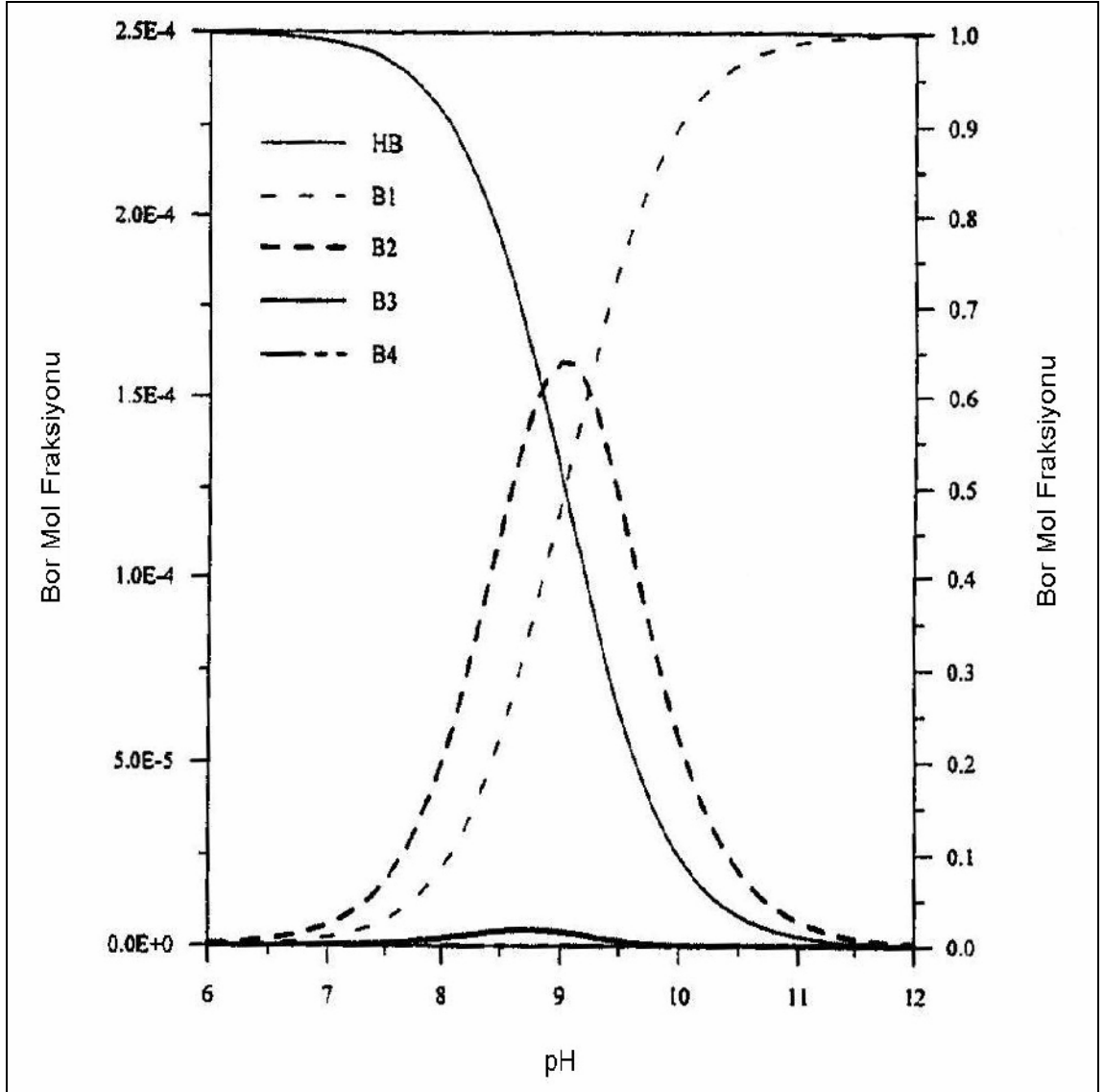
Şekil 1.6.  $T= 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1000 ppm Bor Çözeltisi İle Bor Konsantrasyonu, Sıcaklık ve pH'nın Fonksiyonu Olarak Çözeltide Bor Formlarının Dağılımı



Şekil 1.7.  $T= 10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 100 ppm Bor Çözeltisi İle Bor Konsantrasyonu, Sıcaklık ve pH'nın Fonksiyonu Olarak Çözeltide Bor Formlarının Dağılımı



**Şekil 1.8.**  $T= 60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 100 ppm Bor Çözeltisi İle Toplam Bor Konsantrasyonu, Sıcaklık ve pH'nın Fonksiyonu Olarak Çözeltide Bor Formlarının Dağılımı



**Şekil 1.9.**  $T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $B= 7\text{ ppm}$  Olduğu Şartlarda, Toplam Bor Konsantrasyonu, Sıcaklık ve pH'nın Bir Fonksiyonu Olarak Borik Asit Çözeltisindeki Bor Formlarının Dağılımı [HB: Borik Asit – B<sub>1</sub>: Mono borat (sağ taraftaki y eksenini kullan) – B<sub>2</sub>: Dimer – B<sub>3</sub>: Trimer – B<sub>4</sub>: Tetramer Boratlar (sol taraftaki y eksenini kullan)].

### 1.5. Sudaki Bor Elementinin Tayin Metodları

Sudaki bor tayini için kalorimetrik ve spektrofotometrik metotlar kullanılabilir.

Sulardaki borun kolorimetrik olarak tayini, borun ekstrakte edilmesinden sonra gerçekleştirilir. Bu metotla 0,1 mg/L ile 1,0 mg/L arasında bor ihtiva eden suların içindeki bor tayin edilebilir. Numuneler seyreltilerek uygulama alanının üst sınırı genişletilebilir.

Deney numunesinin organik madde muhtevası fazla ise, bazikleştirildikten sonra kuruluğa kadar buharlaştırılır ve 500 °C`de organik maddeler parçalanır. Bakiye hidroklorik asitte çözülür ve çözeltiye kurkimin ilave edilerek kırmızı renkli bir kompleks oluşturulur. Kompleks izopropil alkol fazına alındıktan sonra 540 nm dalga boyunda absorbansı ölçülür. Deney çözeltisinin absorbansı ile bor konsantrasyonları bilinen kalibrasyon çözeltilerinin absorbansları mukayese edilerek numunenin bor konsantrasyonu tespit edilir.

Borun spektrofotometrik olarak tespiti ise çeşitli yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.

Bor tespitinde spektrofotometrik bir yöntem olan Carmine Metodu`nun kullanılması önerilen ve literatürlerde oldukça sık yer alan bir yöntemdir. Carmine Metodu`nda; deney numunesinin organik madde muhtevası fazla ise, bazın biraz aşırısı kullanılarak bazikleştirildikten sonra kuruluğa kadar buharlaştırılır ve 500-550 °C`de organik maddelerin parçalanması sağlanır. Bakiye hidroklorik asitte çözülür. Daha sonra çözelti Carmine belirteci ile muamele edilir ve 585 nm`de absorbansı ölçülür. Deney çözeltisinin absorbansı ile bor konsantrasyonları bilinen kalibrasyon çözeltilerinin absorbansları mukayese edilerek numunenin bor konsantrasyonu tespit edilir.

Kullanılan Carmine belirteci, konsantre  $H_2SO_4$ `de çözülen karmina ya da karminik asittir. Konsantre  $H_2SO_4$ `deki karmina ya da karminik asit, bor konsantrasyonuna bağlı olarak parlak kırmızıdan mat kırmızıya ya da maviye değişmektedir.

Carmine Metod`u ile borun tespit edilmesinde, ya bir spektrofotometre (585 nm için, minimum 1 cm`lik bir ışık yolu uzunluğu olmalıdır) ya da filtre

fotometre (yaklaşık 585 nm`de, minimum 1 cm ışık yolu uzunluğuyla, maksimum transmitansa sahip turuncu bir filtreyle donatılmalıdır) kullanılır.

Borun tespitinde kullanılan ve en çok tercih edilen yöntemlerden biri de Atomik Emisyon Spektrometresi (AES) dir. AES ile borun tespiti, 249 nm dalda boyunda borun emisyonunun ölçülmesiyle gerçekleştirilir.

### **1.6. Bor Bileşikleri ve Kullanım Alanları**

Doğada bor içeren yüzü aşkın mineral vardır. Bunların büyük bir kısmı nadir olarak bulunur ve ticari önemleri yoktur. Ticari önemi olanların çoğu, borun oksijenle ve toprak alkalileri ile yapmış olduğu bileşiklerdir.

Bor mineralleri yapılarında bulunan Ca, Na ve Mg elementlerine göre isimlendirilirler. Na kökenli olanlara tinkal (boraks), Ca kökenli olanlara kolemanit ve Na-Ca kökenli olanlara üleksit denir. Birçok doğal bor mineralinin kristal sisteminin halen tayin edilememiş olması nedeniyle, sistematik bir mineralojik sınıflandırma yapılamamıştır. Bor bileşiklerine ilişkin sınıflandırma yapılırken; minerallerin içindeki kristal suyu, hidroksit ve halojen miktarları göz önünde bulundurulmuştur. Buna göre bor minerallerini;

1. Kristal Suyu İçeren Boratlar
  2. Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya Diğer Tuzlar ile)
  3. Borik Asit
  4. Susuz Boratlar
  5. Borofluoritler
  6. Borosilikat Mineralleri
- olmak üzere çeşitli alt sınıflara ayırmak mümkündür.

Ticari önemi olan ve kristal suyu içeren boratlardan en önemlileri, kimyasal kompozisyonları ile birlikte Tablo 1.5.'de verilmiştir.

**Tablo 1.5.** Ticari önemi olan bor mineralleri

Mineral	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Boraks (Tinkal)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36.6
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .+H <sub>2</sub> O	51.0
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	43.0
Propertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	49.6
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	50.8
Pandermit(Priseit)	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	49.8
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62.2
Szaybelit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41.4
Hidroborasit	CaMgBO <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O	50.5

Endüstride çok yaygın ve çok çeşitli kullanım alanlarına sahip bor bileşiklerinin önemi ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Bor; hammadde, yarı mamul ve mamul madde olarak cam, porselen, seramik, tekstil, deterjan, ağartma, tarım, refrakter, metalürji, yanmayı geciktirici malzeme, nükleer yakıt teknolojisi gibi çok farklı sektörlerde, 250 çeşide ulaşan uç ürünleri (bor kimyasalları) ile sanayinin pek çok alanında kullanılmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken, geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Aşağıdaki tabloda bazı bor mineral ve bileşiği kullanım alanlarıyla birlikte verilmiştir.

**Tablo 1.6.** Bazı Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

ÜRÜN	KULLANIM ALANLARI
Amorf Bor ve Kristalin Bor	Askeri Piroteknik, Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Flamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri	İlaç Sanayi, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Borat	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil, “Finishing” Bileşikleri, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübre ve Zirai Araçlar
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Trimetil Borat	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Sodyum Bor Hidrürler	Özel Kimyasalları Saflaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil Cam Elyafı, Bor Alaşımları, Curuf Yapıcı, nükleer atık muhafazası
Sodyum Bor Cevheri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım Cam Elyafı, Borosilikat Cam
Borik Asit	Antiseptikler, Bor Alaşımları, Nükleer, Yangın Geciktirici, Naylon, Fotoğrafçılık, Tekstil, Gübre, Katalist, Cam, Cam Elyafı, Emaye, Sır
Susuz Boraks	Gübre, Cam, Cam Elyafı, Metalurjik Curuf Yapıcı, Emaye, Sır, Yangın Geciktirici
Sodyum Perborat	Deterjan ve Beyazlatıcı, Tekstil Sodyum Metaborat Yapıştırıcı, Deterjan, Zirai İlaçlama, Fotoğrafçılık, Tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın Geciktirici, Gübre

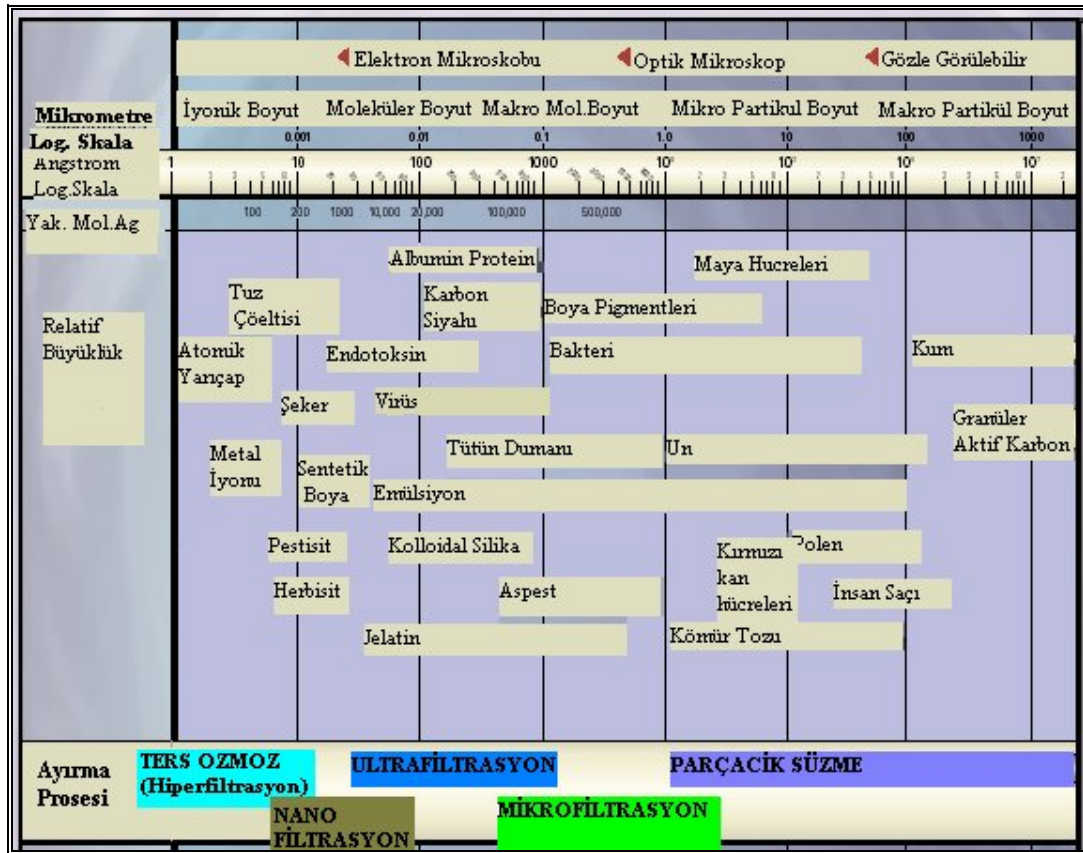


## 2. MEMBRANLAR VE DONNAN DİYALİZ

### 2.1. Membran ve Membran Teknolojisi

Günümüzde Membran Teknolojisi, ayırmalarda oldukça fazla uygulama alanı bulmakta ve klasik yollara göre ekonomikliği ve uygulama kolaylığı bakımından tercih edilmektedir. Özellikle su arıtmada ve ayırma işlemlerinde uygulanmakta, kimya sanayi, eczacılık, petrol endüstrisi, hidrometalurji, elektrodializ, çevre, gıda teknolojisi, pervaporasyon, ekstraksiyon, diyaliz, ultrafiltrasyon, genetik, tekstil ve elektronik endüstrisi gibi alanlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Membranlar genel olarak; katı veya sıvı film halinde belli bir kalınlığı olan bir faz, bariyer ya da engel olarak tanımlanabilir. Membrana iki çözelti arasında bir ayırma bölgesi de diyebiliriz. Yapıları ve fonksiyonları farklı olan bir çok membran çeşidi vardır. Gözenek boyutu, ayırma işlemi ve geçen maddelerin büyüklüğü arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Gözenek Boyutu, Membran Ayırma İşlemi ve Geçen Maddeler Arasındaki İlişki

Membranlar;

a) Homojen membranlar

b) Heterojen membranlar

c) Simetrik ve asimetric membranlar şeklinde sınıflandırılırlar.

Homojen membranlar, paralel ve düşey bir yüzey yapısına sahiptir. Heterojen membranlarda ise yüzeyde destekli bir grup vardır. Polisülfon yapıdaki bir membrana poliester kaplanmasını örnek verebiliriz.

Homojen membranlar bir çeşit simetrik membranlardır. Poroz membranın her iki tarafına farklı bir grup bağlanırsa asimetric membran, aynı grup bağlanırsa simetrik membran olarak adlandırılır (Osada 1992).

## 2.2. Diyaliz

Diyaliz, membranla ayrılmış çözeltilerin, çözünen maddelerin aktivitelerindeki farklılığın etkisi altında, bir membranda elektrolitin taşınmasıdır. Diyalizde elektrolit, membran matriksi içinde difüzyon taşımadaki farklılık nedeniyle ayrılır. Membrandan geçen elektrolitler gibi küçük moleküller ve asitler de difüzenir ve difüzlenmeyen büyük moleküller çözeltiden ayrılmış olur. Madde transferi, çözelti ve membranın fazları arasındaki kimyasal potansiyel farkından kaynaklanır. Bu potansiyel, membranın iki yüzeyinde bulunan sıvılardaki konsantrasyon farklılığından meydana gelir. Diyaliz proseslerinde membrana karşı büyük bir konsantrasyon farkını devam ettirmek için bir ters akım sistemi uygulanır (Osada 1992).

Diyalizde ilk önce doğal membranlar kullanılmıştır. Yeni diyaliz membranlarının gelişmesi ile bir ünit operasyonu endüstriyel uygulamalar için ilgi çekmiştir. Yeni sentetik membranlar, yüksek iyon değişim kapasiteleri olan, mekanik olarak dirençli ve aside karşı dayanıklı membranlardır.

Difüzyon diyalizi, bir membranın bir çözeltideki belli bir kimyasal türü öteki yüzeyine geçirerek diğerinden ayırmasıdır. Bunu sağlayan güç, membranın kesiti boyunca oluşan kimyasal potansiyel farkıdır. Normal diyaliz ve donnan diyaliz olmak üzere iki tip diyaliz vardır.

Normal diyalizde, konsantrasyon farkı nedeni ile çok küçük boyutlu çözünen maddeler non-iyonik membranın öteki tarafına geçerler. Donnan diyalizde ise iyon

değiştirici membranlar kullanılır. Dışarıdan bir elektrik akımı uygulanmadığı halde, membrana takılı iyon değiştirici grupların oluşturduğu Donnan potansiyeli, konsantrasyon çözeltideki belli iyonların öteki yüzeye taşınmasını sağlar (Osada 1992).

### 2.2.1. Donnan Diyaliz

Donnan diyaliz, teorisi ve ilkeleri bakımından diğer klasik diyaliz tekniklerinden farklı olan, membrana dayalı bir denge prosesidir (Picincu ve ark. 1998, Wallece 1967). Donnan diyalizde iyon değiştirici membranlar olan katyon ya da anyon seçici membranlar iyon transferinde kullanılmaktadır. Yüklü iyonlar “**Donnan Denge**” şartları sağlanana kadar membranın karşı tarafına geçerler.

İyon değiştirici membranlar vasıtası ile iyonlar ve moleküllerin difüzyonu üzerine bir çok çalışma yapılmıştır (Yeager ve Steck 1981, Wang ve ark. 1987). Bu membranların seçiciliği, klasik donnan denge eşitlikleri ile geleneksel olarak ko-yük (ortak iyon) dışlaması ile açıklanmaktadır (Daniel ve Seidel 1994, Ersöz ve Kara 2000).

Geçirgen türler için denge şartları aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$K = (a_{il})^{1/z_i} / (a_{ir})^{1/z_i} \quad (2.1)$$

Burada;  $a_i$  aktiviteyi,  $z_i$ , iyon değerliğini,  $l$  ve  $r$  membranın her iki yanındaki (sağ ve sol) çözeltileri,  $K$  da donnan sabitini göstermektedir.

Bu eşitlik, membrandan geçen her hareketli iyonla uygulanabilir. Sonuç olarak;  $K$  sabiti, geçirgen olan iyonik türlerin ve verilen belli bir yükteki bütün iyonların denge şartları sağlanana kadar transportunu göstermektedir (Ho ve Sirkar 1992).

#### 2.2.1.1. Donnan potansiyeli (faz sınır potansiyeli)

Kural olarak, birbiri ile temasta olan iki faz arasındaki elektriksel potansiyel farkına **faz sınır potansiyeli** denir. Faz sınır potansiyeli, bir iyon değiştirici ile bir çözelti arasında olduğu zaman “**donnan potansiyeli**” adını alır. Donnan potansiyeli, hareketli iyonların dengede eşit olmayan dağılımından kaynaklanmaktadır. Bir iyon değiştirici içinde elektronötrallite, iyon değiştiricinin sabit yükleri ile elektriksel olarak karşıt iyonlar ve ko-yüklerin aşırısı ile dengeyi gerektirmektedir. Karşıt

iyonlar dışarı difüzenmediği için (membran tarafından çekilir) sonuç olarak bir yük transferi meydana gelir ve bu da elektriksel potansiyel farklılığına neden olur. Donnan potansiyeli olan bu potansiyel karşıt iyonları geri çeker.

Donnan potansiyeli bir denge olayıdır. Denge olmayan sistemlerde iyonların akışı (karşı tarafa) yüzeyler arasında meydana gelir ve bu durum, yüzeyler arasında denge sağlanana kadar devam eder. Ayrıca yüzeyler arasında difüzyon olayı gözlenmez, difüzyona karşı direnç vardır. Bu şartlar altında donnan potansiyeli bir denge potansiyelidir.

Donnan potansiyelinden başka membran ve konsantrasyon potansiyeli de vardır. Membran potansiyelinde; geçirgen ya da yarı geçirgen bir membran tarafından ayrılan iki elektrolit çözeltisi arasında elektriksel bir potansiyel farkı vardır. Bu elektriksel potansiyel farkı “**membran potansiyeli**” olarak adlandırılır ve çözeltiler içine uygun elektrotların daldırılması ile ölçülebilir.

Konsantrasyon potansiyelinde ise; konsantrasyon hücrelerinde farklı konsantrasyonlarda aynı elektrolit çözeltisini içeren iki çözelti arasında bir membran vardır. Böyle bir sistemdeki membran potansiyeli “**konsantrasyon potansiyeli**” olarak adlandırılır. Burada kural olarak membran, karşıt iyon için daha geçirgendir. Böylece karşıt iyon, ko-yükden daha hızlı membrandan difüzenme eğilimine sahiptir. Aşırı karşıt iyon difüzyonu ile net elektrik yükü de transfer olur (Helfferich 1962).

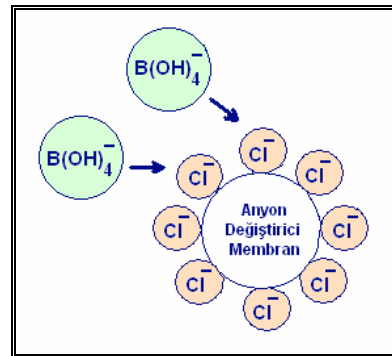
### 2.2.1.2. Donnan diyaliz mekanizması

Mekanizma oldukça basittir. Bir Donnan Diyaliz ünitesinde ara bölmeye iyon geçirgen bir membran olarak katyon ya da anyon değiştirici membran yerleştirilmiştir. Membran, sabit bir yüke ve hareketli bir karşıt yüke sahiptir. Membranın sol tarafında besleme çözeltisi dediğimiz ayırmak istenilen iyonlardan oluşan bir çözelti, sağ tarafında da alıcı çözelti dediğimiz ayırmak istediğimiz iyonların geçtiği bir çözelti bulunmaktadır. Bir anyon ayırdığımızı düşünürsek besleme çözeltisindeki anyon, sabit pozitif yük ile birleştirilmiş hareketli membran anyonu ile yarışır. Önce anyon membrana bağlanır, sonra donnan potansiyel etkisi ile membrandan geçerek alıcı tarafa taşınır. Böylece membran içindeki hareketli iyonların toplam sayısı her zaman sınırlıdır. Burada membran yüzeyi ve çözelti

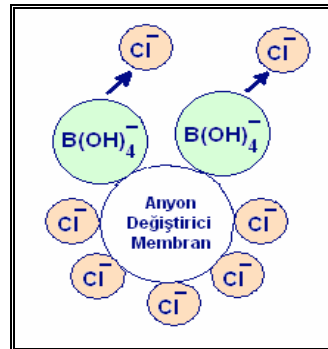
arasında hem farklı değerlikteki iyonlar hem de konsantrasyon etkisinden dolayı bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Donnan denge şartları sağlanana kadar bu transport ve potansiyel farklılık devam etmektedir.

Besleme ve alıcı çözeltiler arasında ayırma, kayıp olmadan yani çevreden yalıtılmış kapalı bir sistemde yapılmaktadır. Bu proseste; anyonlarda pozitif yüklü anyon değiştirici membran içinden, katyonlar da negatif yüklü katyon değiştirici membran içinden kolaylıkla taşınırlar.

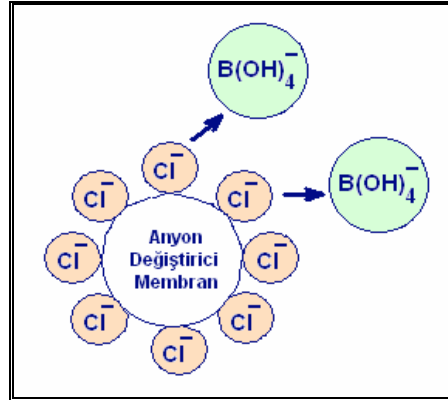
Donnan Diyaliz prosesindeki taşınma işleminin mekanizmasını bir örnekle açıklayacak olursak; AHA homojen anyon değiştirici membran, sabit yük olarak bünyesinde quaterner amonyum iyonlarını bulundurur ve  $-N(CH_3)_3^+$  şeklindedir. 1 M NaCl içinde bekletildiği zaman ise  $-N(CH_3)_3^+ Cl^-$  şeklini alır. Yani anyon değiştirici membran olur. Proseste meydana gelen olaylar basamaklar halinde aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



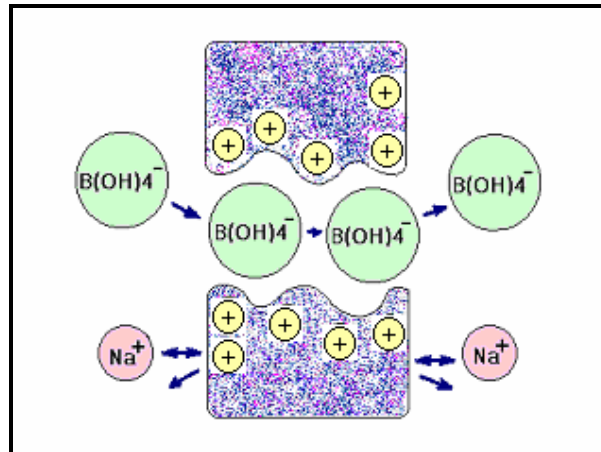
**Şekil 2.2.** I. Basamak; Besleme çözeltilesindeki anyon, anyon iyon değiştirici membrana doğru hareket eder.



**Şekil 2.3.** II. Basamak; Besleme çözeltilesindeki anyon membrandaki sabit yüklü gruba bağlanır



**Şekil 2.4.** III. Basamak; Donnan potansiyel etkisi ile anyon membrandan ayrılarak alıcı tarafa geçer. Bu sırada  $\text{Cl}^-$  iyonları da besleme çözeltisi tarafına geçer. Bu karşılıklı geçişler donnan dengesi sağlanana kadar devam eder.



**Şekil 2.5.** Anyon değiştirici membrandan iyonların taşınmasının genel gösterimi

### 2.2.2. İyon Değiştirici Membranlar

İyonların transport işleminde potansiyel etkiden başka konsantrasyon, pH, çözelti yapısı, iyon difüzyonu, membran yapısı (homojen yada heterojen) gibi etkenler etkilidir. Membran yükü, taşınma işlemlerinde önemli bir rol oynamakta ve yüklü moleküller için membranın seçiciliğini etkilemektedir. Yüklü membranların karakterizasyonu birçok araştırmacı tarafından hem teorik hem de deneysel olarak çalışılmıştır (Miyoshi 1998, Zhang ve ark. 1999).

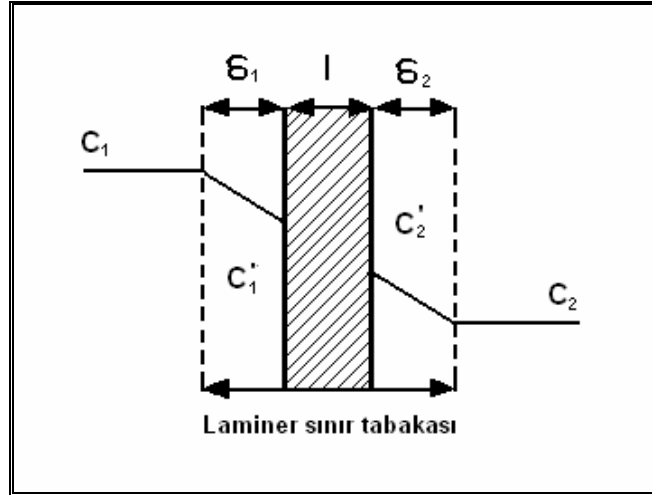
Son zamanlarda, iyon değiştirici membran proseslerinin birçok uygulamaları donnan membran denge prensibine dayanmaktadır. Bu denge sayesinde değerli elementlerin zenginleştirmesi ya da geri kazanımı ve atık sulardan istenmeyen iyonların (toksik metal iyonların) uzaklaştırılması mümkün olmaktadır.

Metal iyonlarının geri kazanılması ile ilgili çok sayıdaki Donnan Diyaliz uygulamalarında hidrojen iyonları “**pompalayıcı iyon**” olarak kullanılmıştır. Bu durum hidrojen iyonlarının mobilite hızının fazla olmasından kaynaklanmaktadır.  $H^+$  iyonunun mobilite hızı  $1.33 \cdot 10^{-7} m^2 V^{-1} s^{-1}$  dir (Okada 1999).

İyon değiştirici membranlar kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine göre iki çözelti arasında ayırmayı sağlayan bir faz olarak hareket etmektedir. Membran bir elektrolit çözelti ile temas halinde olduğu zaman, karşıt iyonların büyük bir miktarını ihtiva etmekte bunun aksine daha az ko-yk (benzer iyon) içermektedir. Karşıt iyonlar membrandan geerirken zorluk çekmezler. Ko-yklar (aynı yükteki iyonlar) etkili bir biçimde membran tarafından dışlanır ve geçmeleri zorlaşır. Buna “**Donnan Dışlaması**” adı verilir. Böyle bir membran karşıt iyonlar için seçimlilik gösterir. Seçimlilik sadece geçirgenlikteki farklılıklara değil, aynı zamanda iki çözelti arasında oluşan elektriksel potansiyel farklılığına da etki etmektedir. Bununla birlikte çözeltinin konsantrasyonu arttığı zaman donnan dışlaması daha az etkili olur ve sonuç olarak da seçimlilik azalır.

İyon değiştirici membranların katyon ve anyon değiştirici olarak iki sınıfa ayrıldığı daha önce belirtilmişti. Bu tip membranlar, polimer matriksinde sabit yüklü fonksiyonel gruba sahip olup, katyon değiştirici olarak; sülfonik ( $-SO_3^-$ ), karboksilik ( $-COO^-$ ) gibi ve anyon değiştirici olarak; fosfonyum, sülfonyum veya quaterner amonyum fonksiyonel grup içerirler.

İyon değiştirici membranların homojen ve heterojen olmak üzere de iki farklı tipi kullanılmaktadır. Heterojen membranların mekaniksel dayanıklılığı daha fazla olmasına rağmen elektrokimyasal özellik, iletkenlik ve bariyer hareketi gibi özellikleri homojen membranlarınkı kadar iyi değildir. Homojen membranlarda da mekaniksel özelliklerin geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır (Helfferich 1962).

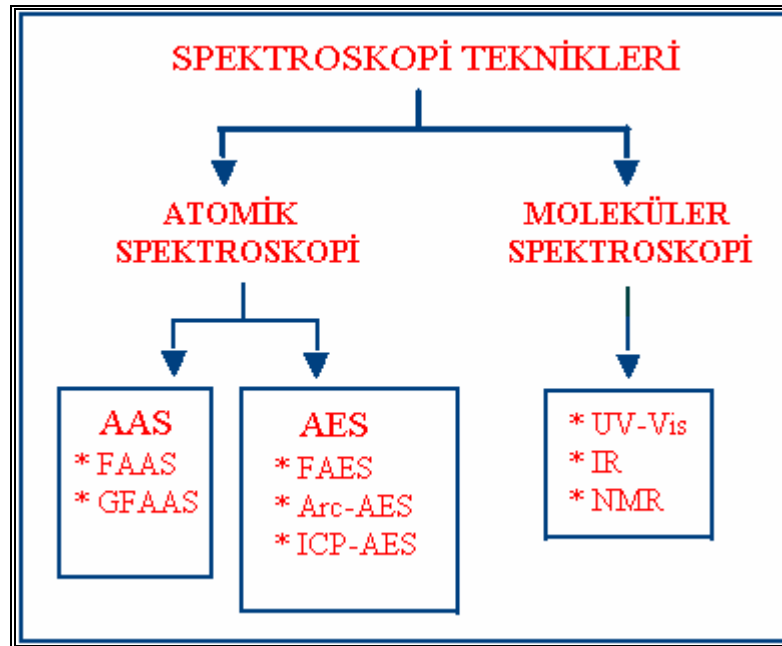


**Şekil 2.6.** Difüzyon prosesi sabitlendiğinde, membran yüzeyi yakınında difüzleneren çözünen kısmının konsantrasyon dağılımının şeması. I: membran kalınlığı,  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  : çözeltilerin karışmamış tabakalarının kalınlığı



### 3. ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ

Spektroskopi, madde ile ışının etkileşimi olarak tanımlanmaktadır. Spektroskopik çalışmalarda, madde ile ışının etkileşimi sonucu, ışığın absorplanması, emisyonu ve dağılması gibi özellikleri kullanılarak, maddelerin hem kalitatif hem de kantitatif analizi yapılabilmektedir.



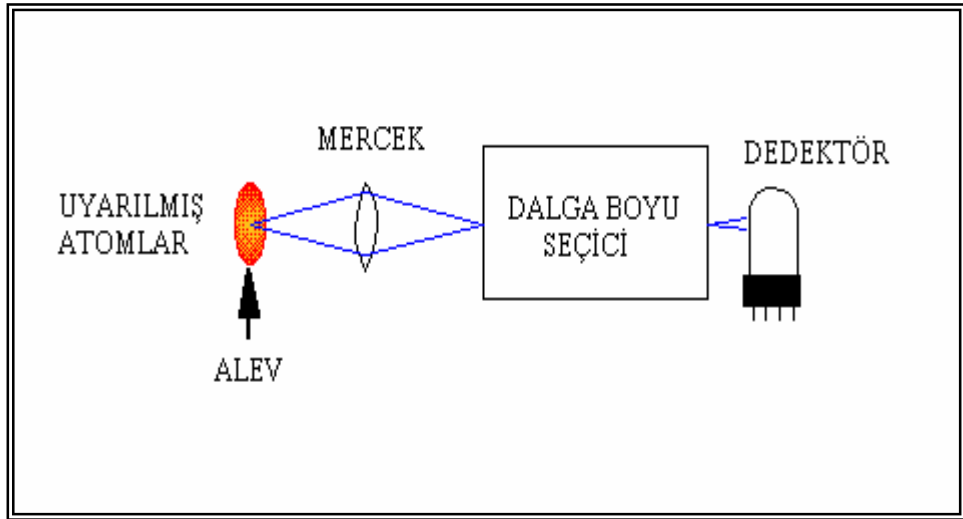
Şekil 3.1. Spektroskopi Teknikleri

Atomik Spektroskopi Teknikleri kullanılarak yapılan analizler, şu işlem basamakları üzerinden yürür:

- \* Maddelerin temel halde atomlarına ayrılması,
- \* Temel haldeki atomların üzerilerine gönderilen kendilerine has karakteristik ışını absorplama miktarının ölçülmesi veya temel haldeki atomlara daha fazla enerji verilerek uyarılması,
- \* Uyarılmış durumdan temel duruma dönerken atomların yaydıkları ışımının tespit edilmesidir.

Uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların, temel enerji seviyesine dönmeleri sırasında yaydıkları rezonans ışımının ölçülmesi, **atomik emisyon spektroskopisi**'nin temelini oluşturmaktadır (Ingel ve ark., 1988). AES tekniğinde, atomların uyarılmış enerji düzeylerine çıkmaları, dışarıdan gönderilen UV veya görünür bölge ışımını absorplamaları dışında değişik bir kaynak kullanılarak

gerçekleştirilmektedir. Bundan dolayı; atomik emisyon spektroskopisi, numunedeki elementleri atomlaştırmak ve uyararak için hangi kaynak kullanılmış ise, o kaynağa göre sınıflandırılır. Numunedeki elementleri atomlaştırmak ve uyararak için alev kullanılmış ise teknik; **alev emisyon spektroskopisi** adını almaktadır. Atomlaştırma ve uyarma işlemi, elektrik boşalımı (ark) veya plazma gibi değişik kaynaklarla sağlanmış ise, bu durumda teknik; sadece **atomik emisyon spektroskopisi** (AES) veya **optik emisyon spektroskopisi** (OES) olarak adlandırılır (Chemex, 1999). Atomik emisyon spektroskopisinin temel kısımları Şekil 3.2.'de gösterilmiştir (Tissue, 2000)<sup>d</sup>.



**Şekil 3.2.** Atomik Emisyon Spektroskopisi'nin Temel Kısımları

Uyarma işlemi için 3000 °K`den daha yüksek sıcaklık gerektiren elementlerin analizinde, uyarma kaynağı olarak alev kullanılması durumunda; uyarılmış durumdaki atomların sayısı, temel enerji seviyesindeki atomların sayısı yanında ihmal edilecek kadar azdır. Bu sebeple; numunedeki elementleri uyararak için daha büyük bir enerjinin kullanılması gerektiği durumlarda, **doğru akım arkı**, **alternatif akım arkı** ve **indüksiyonla birleştirilmiş plazma** türü gibi kaynaklar kullanılmaktadır.

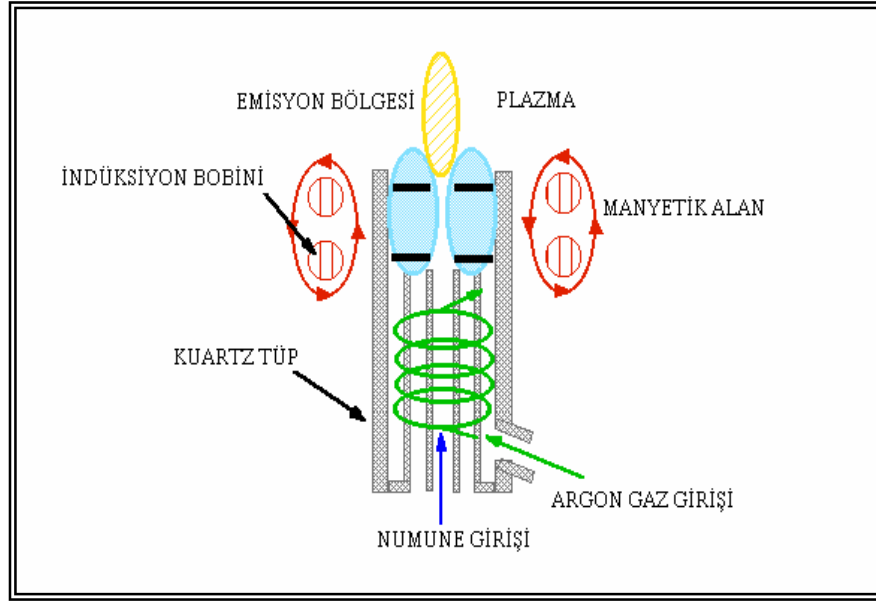
**Tablo 3.1.** Bazı Elementlerin Alev Emisyon Spektroskopisinde Tespit Limitleri,ppb

Element Adı	Tespit Limiti	Element Adı	Tespit Limiti
Ag	20	Fe	50
Al	10	Hg	-
As	50000	K	3
Au	500	Li	0,03
B	30000	Mg	5
Ba	1	Mn	5
Be	40000	Mo	100
Bi	40000	Na	0,1
Ca	0,1	Ni	30
Cd	2000	Pb	200
Co	50	Si	5000
Cr	5	V	10
Cu	10	Zn	50000

### 3.1. İndüksiyonla Birleştirilmiş Plazma (ICP)

ICP, numunedeki elementlerin atomlaştırılıp uyarıldığı, manyetik alanla desteklenmiş, 7000-8000 °K değerinde yüksek sıcaklıktaki plazma tekniğidir.

Plazma, önemli derişimde katyon ve elektron (bu ikisinin derişimi net elektrik yükü sıfır olacak şekildedir) içeren, elektriksel olarak iletken gaz karışımı olarak tanımlanır. Emisyon analizlerinde sıkça kullanılan argon plazmada, numuneden gelen bazı katyonlar az miktarda bulunsa bile, argon iyonları ve elektronlar başlıca iletken türlerdir. ICP tekniğinde plazma hem inert olması hem de kolay iyonlaşabilmesinden dolayı; argon gazının radyofrekans jeneratörü tarafından oluşturulan magnetik alanla etkileştirilmesiyle oluşturulur (Tissue, 2000)<sup>f</sup>. Elde edilen plazma, elektriksel yükler bakımından nötraldir ve yalnızca argon gazının iyonlarını, elektronlarını ve uyarılmaya hazır hale getirilmiş numune atomlarını ihtiva eder. ICP`nin temel kısımları Şekil 3.3.`de verilmiştir.



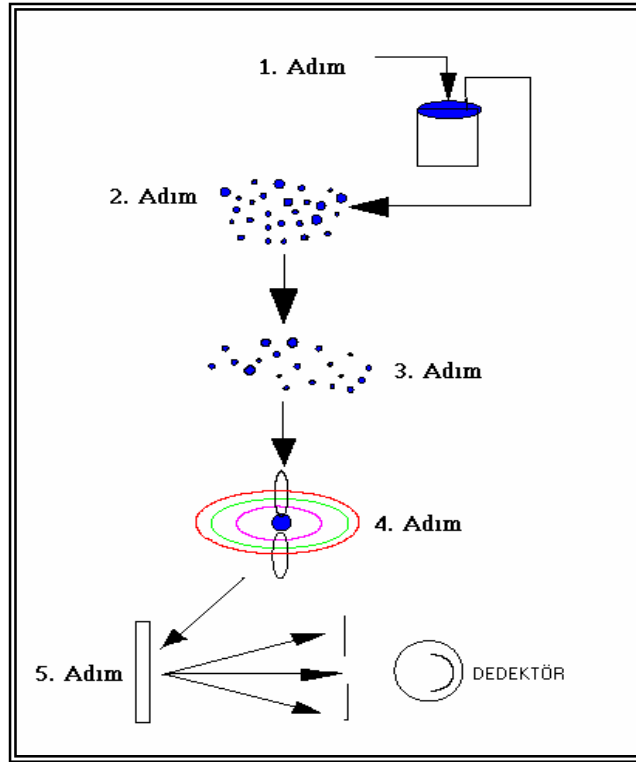
**Şekil 3.3.** ICP'nin Temel Kısımları

Şekil 3.3. hamlaç adı verilen tipik bir indüktif eşleşmiş plazma kaynağının şemasıdır. Hamlaç, argon gaz akımının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvars borudan yapılmıştır. Hamlaç'ın tasarımına bağlı olarak toplam argon tüketim hızı 5-20 L/dk'dır. En geniş boru çapı genellikle yaklaşık 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmını, yaklaşık 27 veya 41 MHz'de 0,5-2 kW güç oluşturabilen bir radyofrekans jeneratörü ile beslenen su soğutmalı, indüksiyon bobini sarar. Akan argonun iyonlaşması, bir tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar, indüksiyon bobini tarafından oluşturulan magnetik alan salınımlarıyla etkileşir. Bu etkileşim, Şekil 3.3.'de gösterilen kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur; iyon ve elektronların bu harekete karşı direnci sonunda, ohmik bir ısı oluşur.

Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvars silindirin termal izolasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon, borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün iç kısımlarını soğutur.

### 3.1.1. Sıvı numunelerin ICP`de analiz basamakları

Katı, sıvı ve gaz numunelerin hepsi ICP cihazında başarı ile incelenebilmektedir. Çözelti halindeki numunelerin, ICP`deki analiz işlemleri Şekil 3.4.`de verilmiştir (Manning ve ark. 1997).



Şekil 3.4. Sıvı Numunelerin ICP-AES`de Analiz Basamakları

Birinci adımı numune hazırlama işlemi oluşturmaktadır. İkinci adımda ise, çözelti halindeki numune, nebulizer aracılığıyla aerosollerine dönüştürülür. Üçüncü adımda, plazmaya gelen numunenin çözücüsü uzaklaştırılır ve maddeler gaz fazına geçirilir. Dördüncü adımda, gaz fazındaki maddeler atomlarına ayrıştırılarak gaz fazında serbest atomlar elde edilmiş olur. Beşinci adımda ise; gaz halindeki atomlar, plazmada uyarılmış hale geçerler ve kısa bir süre sonra da rezonans ışını yayarak temel hale geri dönerler. Son adımda ise, oluşan rezonans ışını dedektörler vasıtasıyla tespit edilerek, ölçüm gerçekleştirilmiştir olur.

### 3.2. ICP-AES

ICP-AES, atomların uyarılması için, indüksiyonla birleştirilmiş plazmanın kullanıldığı atomik emisyon spektroskopisi tekniğidir. ICP-AES tekniğinin, yüksek

sıcaklıklara ulaşılabilmesi, numune elementlerinin plazma içerisindeki alıkonma süresinin uzun olması, atomlaştırma ve uyarma işlemlerinin inert bir ortamda yapılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı, diğer atomik emisyon spektroskopisi tekniklerine nazaran daha üstün olduğu düşünülmektedir (Tyler 1994).

Çok kararlı bileşikler bile, plazma içerisinde elde edilen yüksek sıcaklık sayesinde atomlarına ayrışabilmektedir. Bunun yanında, alevli atomik spektroskopi tekniklerinde, toprak alkali elementlerinin, nadir toprak elementlerinin, bor, silisyum gibi oksijenin varlığında bozunmayan oksit türü bileşik oluşturan elementlerin analizinde duyarlılık düşük çıkarken, plazmanın kullanıldığı ICP-AES tekniğinde bu elementlerin atomlaştırılmasında böyle bir sorun yok denecek kadar azdır (Yıldız ve ark. 1997).

ICP-AES cihazları genel olarak;

- a) Numunelerin cihaza verildiği nebulizer,
- b) Plazmanın oluşturulduğu Torch (meşale),
- c) Dedektör bölümlerinden oluşmaktadır.

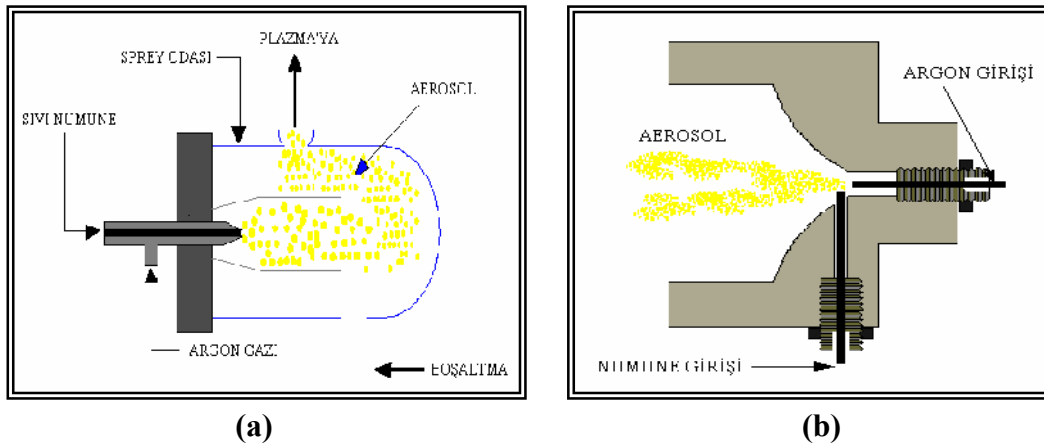
### 3.2.1.Nebülizer

ICP-AES tekniğinde numuneler, en içteki kuvars borudan 0,3-1,5 L/dk`lık argon akışıyla Şekil 3.3.`de gösterilen hamlaç içine taşınmaktadır. Numuneler argon akışı içine çeşitli yöntemlerle verilebilir.

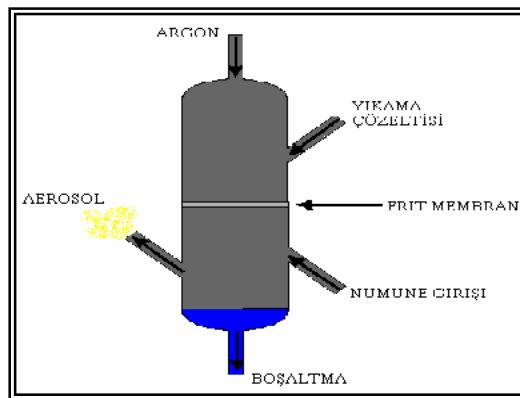
Numune enjeksiyonu için en yaygın olarak kullanılan düzenekler sisleştircilerdir. Bu sisleştircilere **nebülizer** adı verilir. Nebülizer, sıvı numuneyi, parçacık büyüklüğü 1-10 µm boyutunda aerosollere dönüştüren aletlerdir. Burada numune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirci içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır.

Sıvı numunenin doğrudan doğruya plazmaya enjeksiyonu ya plazmanın sönmesine ya da numunenin tam olarak atomlarına ayrışmasına engel olmakta, uyarılma ve emisyonun verimli bir şekilde olmasını engellemektedir.

ICP tekniğinde genellikle, pinömatik ve frit nebülizer tipleri kullanılmaktadır. Bunun yanında hem sıvı hem de katı numuneler için elektrotermal buharlaştırıcılar kullanılabilirken, katı numuneler için lazer uygulama tekniği en yaygın kullanılan tekniklerin başında gelmektedir.



Şekil 3.5. Pinömatik Nebulizer Çeşitleri



Şekil 3.6. Frit Nebulizer

### 3.2.2. Torch (meşale)

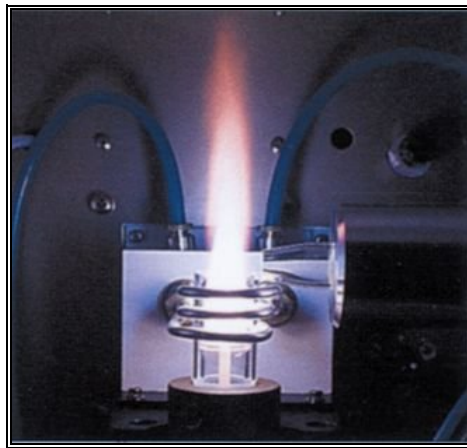
Plazmanın oluşturulduğu kısımdır. Tipik bir plazma, bir aleve benzer bir kuyruğu bulunan çok yoğun, parlak beyaz ve geçirgen olmayan bir merkeze sahiptir. Borunun birkaç milimetre yukarısına kadar uzanan bu merkez, argonun atomik spektrumunu bastıran sürekli bir spektrum oluşturur. Sürekli ışın kaynağının argon ve diğer iyonların elektronlarla yeniden birleşmesi sonucu ortaya çıktığı açıktır.

Torch kuartz tüpten yapılmaktadır. Kuartz tüp, dış çapı 10-30 mm olacak şekilde üretilmektedir ve üç ayrı gaz girişine sahiptir. Tüpün en dışında plazma gaz akış bölmesi bulunmaktadır. Bu bölmede gaz akış oranı 8-20 L/dk'dır. Yardımcı gaz akışı 0,5-3 L/dk gibi bir oranda gerçekleşir ve tüpün soğumasına yardımcı olmaktadır.

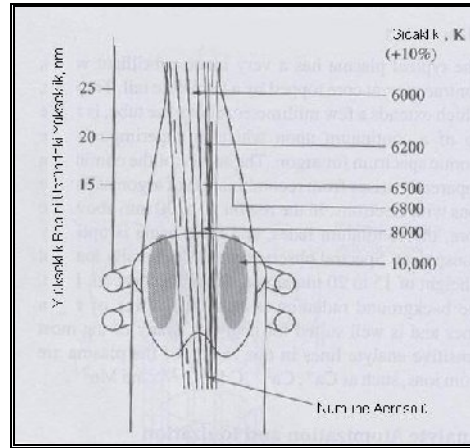
Kuartz tüpün merkezinde ise, numunenin aerosoller halinde 0,1-1 L/dk`lık akış hızıyla, laminer bir akımla taşındığı, nebülizer gaz akış bölgesi bulunmaktadır. Bu bölmeden gelen numune, plazmaya gönderilir ve analiz gerçekleştirilir.

ICP-AES`nin kullanıldığı analitik çalışmalarda, elementlerin rezonans ışınlarının en iyi gözlemlenebildiği bölge, kuartz tüpün etrafında bulunan indüksiyon bobinlerinin 1 cm kadar yukarısında bulunur ve bu bölge analitik bölge olarak adlandırılır. Analitik bölgedeki plazma sıcaklığı 5000-8000 °K arasında değişir. Bu sıcaklık sayesinde numunenin tamamı atomlarına ayrışabilmektedir (Anonymous). Atomlar bu sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan en sıcak alevlerde (asetilen/ nitroz oksit) görülenden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. İyonlaşma girişimi hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron derişimine göre çok büyüktür.

Şekil 3.7.`de bir torch`un görünüşü ve çeşitli kısımlarındaki sıcaklıkları gösterilmektedir.



(a)



(b)

**Şekil 3.7.** Bir Torch`un Görünüşü ve Çeşitli Kısımlarındaki Sıcaklıkları

Plazma kaynaklarının birkaç üstünlüğü daha vardır: Bunlardan birincisi; atomlaşmanın oksit oluşumunu önleyerek, analitin ömrünü artıran kimyasal olarak inert bir ortamda oluşturulmasıdır. Ayrıca ark, kıvılcım ve alevli kaynakların aksine, plazmanın sıcaklığının nispeten her bölgede aynı olmasıdır; bunun sonucunda self-



absorpsiyon ve self-dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz. Böylece genellikle birkaç mertebelik derişim aralıklarında doğrusal kalibrasyon eğrileri elde edilir.

### 3.2.3. ICP-AES`de kullanılan dedektörler

Günümüzde ICP-AES'de kullanılan dedektörleri;

- \* Foto çoğaltıcı tüpler (PMTs) ve
- \* Silikon yapısında, katı halde olan dedektörler (CTDs) şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

PMT tipindeki dedektörler, kendilerine gelen sinyalleri 108-109 kat artırabilme kabiliyetine sahiptirler. CTD türündeki dedektörler ise, plazmada oluşan emisyon çizgilerini yakalayan yüzlerce küçük piksellerden oluşmaktadır.

ICP-AES`de PMT ve CTD dedektörlerinin monokromatör ve polikromatörler ile birlikte kullanılmasıyla;

- \* Sequential ICP-AES,
- \* Tek nokta dedektörlü simultaneous ICP-AES,
- \* Tek boyutlu dedektöre sahip simultaneous ICP-AES,
- \* İki boyutlu dedektöre sahip simultaneous ICP-AES teknikleri elde edilebilmektedir.

### 3.3. ICP-AES`nin Avantajları

ICP-AES tekniğinin kullanımı sırasında;

- \* Yüksek sıcaklıklara ulaşılabilmesi,
- \* Numune elementlerinin plazma içerisindeki alıkonma süresinin uzun olması,
- \* Atomlaştırma ve uyarma işlemlerinin inert bir ortamda yapılabilmesi,
- \* Çok kararlı bileşiklerin bile, plazma içerisinde elde edilen yüksek sıcaklık sayesinde atomlarına ayrıştırılabilmesi gibi çok önemli olaylar gerçekleştirilebildiğinden dolayı, ICP-AES diğer pek çok spektroskopik tekniğe tercih edilmektedir. Bu avantajlarının yanı sıra ICP-AES tekniğinin sahip olduğu dezavantajlar da vardır. ICP-AES`nin avantaj ve dezavantajları Tablo 3.8.`de verilmiştir.

**Tablo 3.2.** ICP-AES`nin Avantaj ve Dezavantajları

<b>AVANTAJLARI</b>	<b>DEZAVANTAJLARI</b>
Aynı anda, 1 dakika içinde 60`a kadar elementi analiz edebilir.	Cihaz pahalı parçalardan oluşmaktadır.
Matrix girişimleri çok azdır.	Bakımı maliyetlidir.
Dedeksiyon limiti 1-10 ppb aralığındadır.	Spektral girişimler fazladır.
Birçok element için $10^5$ `e kadar ulaşabilen geniş bir dinamik konsantrasyon aralığına sahiptir.	AAS ile karşılaştırıldığında, bazı elementler için dedeksiyon limitleri kötüdür (özellikle ametaller için)
Su analizleri için kullanımı çok kolaydır.	Fırın ya da floresans AAS`sinde belirlenen birçok element için dedeksiyon limitleri ölçülemez.
Güçlü bir analitik teknik oluşturmak için bir kütle spektroskopisiyle kullanılabilir.	
Jeolojik, çevresel ve biyolojik maddelerin belirlenmesinde eser analizler için kolaylıkla kullanılabilir.	

## 4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 4.1. Literatür Özetleri

Bor genelde doğada düşük miktarlarda bulunmasına rağmen; litosfer ve hidrosferde geniş bir dağılıma sahiptir (Morgan 1980). Borun kayalardaki konsantrasyonu 10-20 mg B/kg'dır. Deniz suyundaki ortalama bor konsantrasyonu 1-10 mg B/kg aralığında iken, nehir sularındaki miktarı deniz sularının yaklaşık % 0,3'ü kadardır. Topraklar yüksek ve düşük bor içerikli olarak iki grupta değerlendirilebilir. Yüksek bor içerikli topraklarda bor miktarı 10-100 mg B/kg, düşük bor içerikli topraklarda ise; <10 mg B/kg'dur. Yüksek bor içerikli topraklar, yeni meydana gelmiş volkanik patlamaların sonucudur. Bitkiler yalnızca çözünebilen boru kullanırlar ve miktar olarak bu değer toprakta bulunan borun %10'u kadardır. Hayvan dokularındaki bor miktarı kuru ağırlık esasına göre yaklaşık 0,3 mg B/kg'dır (Barr ve ark. 1993). Kandaki bor miktarı 0,03-0,4 mg B/kg olup, su temininde bor içeriğinin yüksek olduğu yerlerden yararlanılıyorsa 1,2 mg B/kg'a kadar çıkar. Bor, eritrositlerde, kan serumunda ve plazmada yaklaşık  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  M (0,01-0,1 mg B/kg) civarında ve bitkilerde ise kuru ağırlık esasına göre 10-100 mg B/kg olarak bulunmaktadır.

Bor, ticari olarak daha önceden meydana gelmiş volkanik aktivitelerden oluşan konsantre mineral birikintilerinden elde edilir. Borik asitin uçuculuğu buharlaşmış taşıyıcı sudan sonra oluşan, nadiren bulunan tortularla açıklanmaktadır.

Tabii bir şekilde ya da antropojenik kirliliklerden meydana gelen bor, çevrede geniş çapta yayılmış durumdadır. Başlıca borik asit ya da borat tuzları formunda bulunan bor; bitkiler, hayvanlar ve insanlar için önemli bir mikro besleyicidir fakat alınması gereken aralık dardır (Wilcox 1960). Borun kabul edilebilir günlük alımı 0.3 mg bor/kg gün'dür (Murray 1996). Birçok yer altı ve yeryüzü suları için bu limit, borat madenlerinin çevresinde ya da bazı endüstriyel boşaltımların olduğu yerlerde 7 mg/L'ye ulaşabilir olarak kabul edilmektedir (Recepoğlu ve Beker 1991). Deniz suları 5 mg/L civarında bor içerebilmekte, bazı gazlı mineral sularının ise birkaç ppm'e kadar bor ihtiva ettiği bilinmektedir (Song ve Huang 1987). Borun uzaklaştırılması için birçok işlem üzerinde durulmuş ve verimlilikleri tartışılmıştır. Başlıca çalışılmış olan bazı uzaklaştırma prosesleri şunlardır:

- \* Çöktürme-koagülasyon,
- \* Oksitler üzerinde adsorpsiyon (Lapp ve Cooper 1976, Choi ve Chen 1979, Hayashi ve ark. 1991),
- \* Aktif karbon veya selüloz üzerinde adsorpsiyon (Choi ve Chen 1979),
- \* Anyon değiştiricilerle iyon değiştirme
- \* Kompleksleşmeden sonra çözücü ekstraksiyonu (Lapp ve Cooper 1976, Grinstead ve Wheaton 1971, Matsumoto ve ark. 1997),
- \* Kompleksleşmeden sonra membran filtrasyonu (Smith ve ark. 1995),
- \* Bor kompleksleştirici maddeler olarak diollerle, bor seçici reçinelerin kullanılması (özellikle Amberlite XE 243, Amberlite IRA743, 546-type ve diğer bazı reçineler) incelenmiştir (Lyman ve Preuss 1957, Kunin ve Preuss 1964, Deson ve Rosset 1968, Sahin 1996). Yapılan incelemeler sonucunda; yüksek rejenerasyon maliyetine sahip olmasına rağmen, içme suları için bor seçici reçinelerin kullanılmasının diğer yöntemlere nazaran daha uygun olduğu görölmüştür. Simonnot ve ark. (1999), bor seçici bir reçine olan Amberlite IRA743 reçinesini kullanarak içme sularından bor uzaklaştırılmasını yaptıkları deneyler aracılığıyla gözlemlemiş ve reçinenin bor giderilmesinde spesifik olup olmadığını tartışmışlardır. Deneyler kolonda gerçekleştirilmiş ve bor konsantrasyonları ICP-MS cihazıyla belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonunda Amberlite IRA743 reçinesinin içme sularından bor giderilmesinde uygun ve spesifik bir materyal olduğu belirtilmiştir.

Bor, yerkabuğunda ortalama 10 mg/dm<sup>3</sup>lük bir konsantrasyonda bulunmaktadır. Borun sulama sularındaki minimum miktarı, bitkilerin bazı metabolik faaliyetlerini devam ettirebilmeleri için gereklidir; bu sebeple sınırlı miktarlarda alınması şartıyla bor, bitkilerin gelişimi için önemli bir mikro besleyicidir fakat bor konsantrasyonunun hafif bir miktar da olsa yükselmesi, bitkide toksik etki yapmaktadır. (Adams 1964). Zehirlenme etkisi, bitkinin yapraklarında ve meyvelerinde sarımsı benekler görünmesi, hızlı bozunma ve son olarak da bitkinin ölmesi şeklinde ortaya çıkar. Örneğin; eğer suda 0,2 mg/dm<sup>3</sup> bor gerekli ise, 1-2 mg/dm<sup>3</sup> bor içeren su zehirli olabilir. Yeryüzü suları, kaliteli sular ve kaynak suları nadiren zehir özelliği gösterecek kadar bor içerirlerken, jeotermal alanlara yakın olan yerlerde ve deprem fayı yakınlarında bulunan sular zehirleyici miktarlarda bor

içerebilmektedirler. Sudan meydana gelen bor problemleri, belki de topraktan meydana gelen bor problemlerinden daha fazladır. Suyun bor kirliliği etkili bir çözüme muhtaç olan çok ciddi bir çevresel problemdir. Seyreltik sulu çözeltilerde bor, borik asit ( $H_3BO_3$ ) ya da çözeltinin pH'sına göre borat iyonu ( $B(OH)^{-3,4}$ ) şeklinde ortaya çıkar.

Sulu çözeltilerden bor giderilmesi için birçok metot önerilmektedir. Bu metotlar arasında iyon değişim prosesinin, en yaygın olarak kullanıldığı bildirilmiştir. Hidroksil gruplarının cis pozisyonda olduğu fonksiyonel gruplar içeren reçinelerin, borat-diol kompleksleri oluşturması sayesinde bor giderilmesi için yüksek seçicilik gösterdiği bilinmektedir (Kunin ve ark. 1964, Yasuda ve ark. 1993). İyon değiştirici bir reçine kullanılarak sulardan bor uzaklaştırılması Badruk ve ark. (1999) tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada N-glukamin tip reçinelerden; Diaion CRB 02 ve Purolite S 108 kullanılarak bor giderilmesi çalışılmış ve Diaion CRB 02 reçinesinin 0,01M  $H_3BO_3$  çözeltisinden bor giderilmesinde, Purolite S 108 reçinesinden daha fazla bor soğurma kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Çalışmalar sonunda her iki reçinenin soğurma davranışlarının da Langmuir İzoterm modeline uygun olduğu belirtilmiştir. Diaion CRB 02 reçinesiyle borun soğurma prosesinin kütle transfer mekanizmasını bulmak için kinetik testler oluşturulmuştur. Bu reçineyle kinetik veriler elde etmek için 5 kinetik model kullanılmıştır. Ve sonuçlardan bu reçine ile bor uzaklaştırılmasında hız basamağını partikül difüzyonunun oluşturduğu görülmüştür. Her iki reçineden de bor sıyırılması ya 0,05M  $H_2SO_4$  ya da 0,1M HCl kullanılarak yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda bor giderilmesinde kullanılan her iki reçinenin de etkili olduğu görülmüştür. Fakat ön kolon denemelerinden alınan sonuçlara göre Diaion CRB 02 reçinesinin (Prolite S 108 reçinesine kıyasla) jeotermal güç işletmelerinden bor giderilmesinde potansiyel bir reçine olduğu belirtilmiştir.

Sulardan bor giderilmesinde diğer bir yöntem de ters osmoz membran sistemlerinin kullanılmasıdır. Son yıllarda içme suyu noksanlığını çözmek için, RO (ters osmoz) membranları kullanılarak deniz suyundan tuz giderme sistemleri kurulmuştur. RO membranları deniz suyunda çözünen maddelerin çoğu için yüksek oranda giderim sağlar. Taniguchi ve ark. (2001), çapraz bağlı poliamit membranlar kullanarak bor uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Deneyler sonunda

geçişlerdeki bor konsantrasyonları, membranların tuz geçirgenliklerinden faydalanılarak bir bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, bir ters osmoz fabrikasından alınan gerçek değerler ile karşılaştırılmıştır. Model datanın deneysel sonuçlar ile iyi bir şekilde uyduğu görülmüştür.

Deniz suyu genellikle yüksek konsantrasyonlarda bor içerir (4-5 ppm). Nadav (1999), desalinasyon fabrikasında besleme çözeltisi olarak 4,7 ppm bor içeren Kızıl deniz suyunu kullanmış ve bor konsantrasyonu düşürmeye çalışmıştır. Bu çalışmada; ön işlemin bir parçası olarak; asitlendirildiğinde borik asit formuna geçen bor, %65 oranında uzaklaştırılmaktadır.

Ters osmoz sistemlerinde, normal şartlar altında bor giderme oranı %40-60 arasındadır. Sistem için bor giderilmesi başlıca; geri kazanıma ve besleme suyunun pH'sına bağlıdır. Prats ve ark. (2000) tarafından yapılmış olan çalışmada; hafif tuzlu ve acı sular üzerinde önce bir tuz giderme basamağı uygulanmış, ve bu parametrelerin bor giderimine olan etkisi araştırılmıştır. Alınan sonuçlar pH'nın 9,5 ve üzerinde olduğu değerlerde, borun giderilmesinde bir artış olduğunu göstermiştir. Ayrıca çalışma basıncını artırmak da bor giderimini artırmıştır. Çalışmada ters osmoz işlemi kullanılarak, ön işlemde geçmiş olan hafif tuzlu ve acı su kullanılmıştır. Çalışma basıncı 10;20;30 ve 40 atm olarak seçilmiş ve pH 5,5-10,5 aralığında çalışılmıştır. Su içinde çözünmüş olarak bulunan borun tespiti; Perkin-Elmer,3000 model ICP cihazı ile yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda bor giderilmesinin büyük ölçüde pH'ya bağlı olduğu tespit edilmiştir. 9,5'dan daha düşük pH'larda bor gideriminin yaklaşık %50 olduğu pH 10,5'da ise %100'e ulaştığı tespit edilmiştir.

Magara ve ark. (1998), içme suyu tedarik etmek için RO membran sistemlerine başvurmuş fakat işlemler sonucunda elde edilen suların, WHO tarafından kaliteli içme suları için bildirilmiş olan değerden daha yüksek bir değere sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Daha sonra ya taze su ya da tuzu giderilmiş deniz suyu kullanılarak, RO membran sistemiyle pilot bir tesis kullanılarak bor giderilmesi çalışılmıştır. RO membranının boru reddetmesi, büyük oranda RO prosesinin pH'sına ve kullanılan basınca bağlıdır. Bu nedenle işlenmiş bir su üretimi için çok basamaklı RO membran sistemine başvurmak gerektiği bildirilmektedir. Borun uzaklaştırılması için 0,6-3 MPa civarı gibi düşük basınçlı RO prosesi kullanılmış ve tavsiye edilmiştir.

Sulardan bor giderilmesinde kullanılan diğer önemli bir giderme yöntemi de iyon değiştirici membranların kullanılmasıdır. İyon değiştirici membranlar kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Melnik ve ark. (1999) tarafından elektrodializ aracılığıyla tuzu giderilmiş bir çözeltideki borun uzaklaştırılma derecesi araştırılmıştır ve heterojen membranlar için de bir karşılaştırma analizi yapılmıştır. Besleme suyundaki bor konsantrasyonunun 4,5 mg/L'nin üzerinde olduğu durumlarda; kullanılan membran çiftlerinin hiçbir optimum koşulda bor konsantrasyonunu 0,3-0,5 mg/L aralığının aşağısına indiremeyeceği tespit edilmiştir. Çalışmada MK-40 ve MA-40 (Russia) heterojen membranları ve MK-100 ve MA-100 (Ukraine) homojen membranları (Çalık 2002) kullanılarak, bor çözeltilerinin elektrodializ prosesleri çalışılmış ve sonuçların pH ve desalinasyon derecesine bağlı olduğu görülmüştür. Çalışmalar sonucunda; bor uzaklaştırılmasında kullanılan homojen membranların, heterojen membranlara göre daha etkisiz olduğu, ayrıca; en fazla miktarda bor uzaklaştırılmasının bazik pH bölgelerinde gerçekleştiği ve bor uzaklaştırma derecesinin % 32-98 değerleri arasında olduğu bildirilmiştir (pH>10). Bor içeren çözeltilerden elektrodializ işlemiyle bor giderilmesinin etkinliği membran tipine, çözeltilerin pH'sına, desalinasyon derecesine, beslemedeki bor konsantrasyonuna ve tuz giderme düzeneğinde kullanılan iyon değiştirici reçineye bağlı olarak değişir.

Park ve ark. (1995) ise sıvı atıklardan borik asiti ayırmak için bazı metotlar araştırmışlar ve çalışmalarında dağılma ve yoğunluk farkına sahip olmayan membranlar seçmişlerdir. Yapılan çalışmalarda borik asit konsantrasyonu 2 M'a kadar, pH 7, sıcaklıklar 25°C ve 55°C ve akış hızları 100,300,500 ve 800 cm<sup>3</sup>/dk olan deneysel şartlar kullanılmıştır. İyon değiştirici membran olarak AFN membranı kullanılmış ve çözeltilerin iyon şiddetini ayarlamak için 5×10<sup>-4</sup> M CaCl<sub>2</sub> ilave edilmiştir.

Selegny ve ark. (1994)'da iyon değiştirici membranlarla bor uzaklaştırılmasına sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda; sıcaklıkla borat gideriminin arttığı belirtilmiştir.

Sahin (2001) tarafından borik asit ve borax fabrikalarındaki atık sulardan bor giderilmesinde bir metot geliştirmek için bir çalışma yapılmış ve bor adsorpsiyonundaki matematiksel ilişkiler incelenmiştir. Farklı başlangıç

konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneysel sonuçlar, önce hacimler ve konsantrasyonlar oranı olan birimsiz (boyutsuz) değişkenlere dönüştürülmüş, daha sonra da çift logaritmik (log-log grafik kağıdı) grafik kağıdı üzerine çizilmiştir.

#### **4.2. Çalışmanın Amacı**

Üstün özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan elementlerden birisi olan ve doğal ve/veya antropojenik bir etkiyle meydana gelen bor, çevrede geniş çapta yayılmış durumdadır. Başlıca borik asit ya da borat tuzları formunda bulunan bor; bitkiler, hayvanlar ve insanlar için önemli bir mikro besleyici özellik taşımasına rağmen, yüksek dozlarda alındığında zararlı etkiler yapmaktadır.

Bor doğada; kaya, toprak ve sularda bulunmaktadır. Borla ilgili araştırmalara bakıldığında; sudan gelen bor problemlerinin, topraktan meydana gelen bor problemlerinden daha fazla olduğu görülmüştür. Belirlenen miktarlardan daha fazla alınacak olan borun toksik etkiye sebep olmasından dolayı, içme ve sulama sularında bulunan fazla borun çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılması gerekmektedir.

Bu çalışmada; insan ve çevre sağlığı için önemli olan borun, iyon değiştirici membranlar kullanılarak içme ve sulama sularından Donnan Diyaliz metoduyla uzaklaştırılması incelenmiştir. Değişik özellikte anyon değiştirici membranlar kullanılarak borun uzaklaştırılmasına; membran cinsi, pH, iyon konsantrasyonu, yabancı iyonlar ve süre gibi bazı parametrelerin etkisinin ortaya çıkartılması ve sistemin uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Sularda fazla miktarda bulunan borun iyon değiştirici membranlar kullanılarak uzaklaştırılmasının; suların kirlenmesini önleyerek, çevre ve ülke ekonomisine ve de insan sağlığına fayda sağlayacağı düşünülmektedir.



## 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyle için  $H_3BO_3$ ,  $NaCl$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $NaOH$  gibi kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiş ve çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır.

### 5.2. İyon Değiştirici Membranlar

Deneyde kullanılan bütün iyon değiştirici membranlar (AHA, AFN ve AMH), Neosepta firmasından temin edilmiştir. Kullanılan membranlar anyon iyon değiştirici membranlar, kuvvetli bazik anyon değiştirme özelliğine sahip olup;  $Cl^-$  formunda bulunurlar. Bu membranların özellikleri Tablo 5.1.'de verilmiştir.

**Tablo 5.1.** Deneyde Kullanılan Anyon Değiştirici Membranların Özellikleri

Membran Adı	Firma Adı	İyon Değiştirme Kapasitesi (meg/g)	Kalınlık ( $\mu m$ )	Fonksiyonel Grup	Özellikler	Su Tutma Kapasitesi (%)
AHA	Neosepta	0,5-3,0	180-240	$-N(CH_3)_3^+$	Yüksek mekaniksel kuvvet ve baza karşı direnç	13-20
AFN	Neosepta	2,0-3,5	150-200	$-NC_7H_7^+$	Organik tıkanmaya karşı direnç	40-55
AMH	Neosepta	1,3-1,5	260-280	$-NC_7H_7^+$	Yüksek mekaniksel kuvvet ve kimyasal direnç	17-22

Deneyde kullanılan AHA anyon değiştirici membranın borat ve klorür anyonlarına karşı seçicilik katsayısı bulunmuş ve şu değerler elde edilmiştir.

$$K_{(BO_4^- / Cl^-)} = 0,69$$

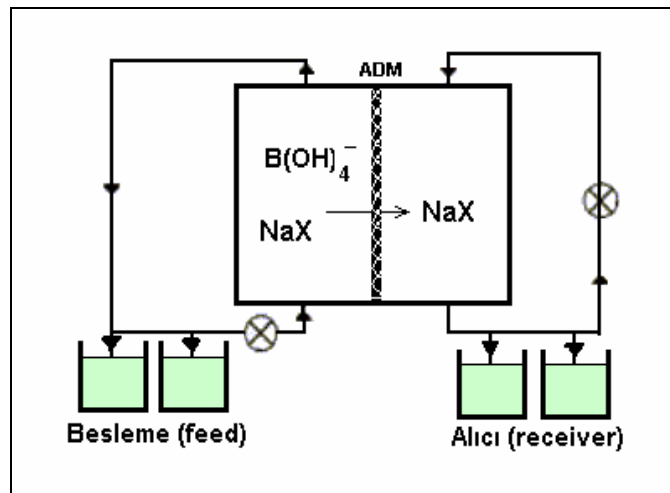
$$K_{(Cl^- / BO_4^-)} = 1,45$$

### 5.3. Kullanılan Aletler

- 1) pH metre : OrionEA 940
- 2) Klorür Elektrodu
- 3) Referans Elektrodu : Ag/AgCl Referans Elektrodu
- 4) Peristaltik Pompa : 913 Mity Flex (çift yollu)
- 5) Magnetik Karıştırıcı
- 6) Donnan Diyaliz Deney Düzenegi
- 7) ICP-AES : Varian, Vista / AX CCD Simultaneous ICP-AES

### 5.4. Donnan Diyaliz Deney Düzenegi

Donnan Diyaliz Deney Düzenegi, özel olarak dizayn edilmiş olup besleme ( $C_B$ ) ve alıcı ( $C_A$ ) diye isimlendirilen iki bölmeden oluşmaktadır. Her bölüm 40 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Besleme ve alıcı bölümlerindeki numunelerin devri, belli akış hızı sağlayan peristaltik bir pompa yardımıyla sağlanmaktadır. Besleme ve alıcı numunelerin alınıp verildiği iki tane yer vardır. Bu yerler numune giriş ve çıkış yerleridir. İki bölmenin birleştiği yerde ise anyon iyon değiştirici membranların bulunduğu bir bölüm vardır, bölümler arasına membran yerleştirmek için özel plastik contalar ve halkalar kullanılmıştır. Şekil 5.1.'de düzenegin şekli verilmiştir.



Şekil 5.1. Donnan Diyaliz Deney Düzenegi

## 6. DENEYSEL BÖLÜM

### 6.1. Membranların Hazırlanması

Kullanılan anyon değiştirici membranlar önce bazı safsızlıklarını gidermek için ön temizleme işleminden geçirilmiş, sonra klorür formuna dönüştürülmüştür.

Bu işlemler sırasıyla şu şekildedir;

1. Tüm membranların 70°C`de saf su içinde 1 saat bekletilmiştir.
2. Saf su içinden alınıp kurulanan membranlar, 50°C`de 1 saat 1 M HCl içinde bekletilmiştir.
3. HCl içinden alınıp kurulanan membranlar, 50°C`de 1 saat 1 M NaOH içinde bekletilmiştir. AFN membranı ise; bazik ortamda deforme olduğundan dolayı, bazla hiç muamele edilmemiştir.
4. NaOH içinde 1 saat bekletildikten sonra çıkarılıp saf su ile yıkanan anyon iyon değiştirici membranlar Cl<sup>-</sup> formuna dönüştürülmek için 1 M NaCl`de bir gün süreyle bekletilerek deneysel işlemlerde kullanılabilir hale getirilmiştir.

### 6.2. Yapılan Deneyler

Deneyler, Donnan Diyaliz Deney Düzenegi kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde besleme kabında (C<sub>B</sub>) bor kaynağı olarak H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. B (borat) iyonlarının taşındığı kısım alıcı hücresi (C<sub>A</sub>) olarak isimlendirilmiştir. Anyon iyon değiştirici membranlardan (ADM), AHA membranı ile çalışılmış ve parametreler bu membrana göre ayarlanarak, diğer membranlarla karşılaştırmalar yapılmıştır.

Uygun parametre değerlerini belirlemek için ilk olarak; 0,1; 0,01; 0,001 F gibi farklı konsantrasyonlarda pH deneyleri (5,5-11,5) yapılmış ve belirlenmiş olan uygun pH ve konsantrasyona göre süre, farklı iyon , farklı membran çalışmaları yapılmıştır.

Uygun pH ve konsantrasyonu belirlemek için yapılan parametre deneyleri şu şekildedir:

C<sub>B</sub> : Besleme Hücresinde Bulunan Çözeltilerin Konsantrasyonları

C<sub>A</sub> : Alıcı Hücresinde Bulunan Çözeltilerin Konsantrasyonları

olmak üzere;

**Çeşitli Besleme Konsantrasyonları ve pH Değerlerinde Yapılan Deneyler :**

**\*\*\*  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  Kullanılarak Yapılan Deneyler**

**Besleme Tarafının ( $0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$ ) pH'sının Değiştirilmesiyle Yapılan Deneyler**

**Deney 1)** pH= 5,5 -  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 5,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 2)** pH= 6 -  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 6,00**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 3)** pH= 9,5 -  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 9,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 4)** pH= 10,5 -  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 10,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 5)** pH=11,5 -  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 11,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**\*\*\* Alıcı Tarafın ( $0,1 \text{ F NaCl}$ ) pH'sının Değiştirilmesiyle Yapılan Deneyler**

**(Besleme tarafının pH'sı 9,5 a ayarlanmıştır)**

**Deney 6)** pH= 6,5- $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$  (**pH= 6,5**)

**Deney 7)** pH= 7,5- $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$  (**pH= 7,5**)

**Deney 8)** pH= 8,5- $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$  (**pH= 8,5**)

**Deney 9)** pH= 9,5- $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$  (**pH= 9,5**)

**Deney 10)** pH= 10,5- $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) //AHA// $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$ (**pH= 10,5**)

**Deney 11)** pH= 11,5- $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5)//AHA// $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$  (**pH= 11,5**)

**\*\*\*  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  Kullanılarak Yapılan Deneyler**

**Deney 12)** pH= 5,5 -  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 5,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 13)** pH=6,5 -  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 6,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 14)** pH=7,5 -  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 7,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 15)** pH=8,5 -  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 8,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 16)** pH=9,5 -  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 9,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 17)** pH=10,5 -  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 10,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 18)** pH=11,5 -  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 11,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**\*\*\*  $C_B = 0,001 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  Kullanılarak Yapılan Deneyler**

**Deney 19)** pH= 9,5 -  $C_B = 0,001 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 9,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 20)** pH= 10,5 -  $C_B = 0,001 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 10,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 21)** pH= 11,5 -  $C_B = 0,001 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (**pH= 11,5**) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Çeşitli Mebranlar Kullanılarak Yapılan Deneyler :**

**\*\*\* AHA Membranı Kullanılarak Farklı Konsantrasyonlarda Yapılan Deneyler**

$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

$C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

$C_B = 0,001 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**\*\*\* AFN Membranı Kullanılarak Farklı Konsantrasyonlarda Yapılan Deneyler**

**Deney 22)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AFN //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 23)**  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AFN //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 24)**  $C_B = 0,001 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AFN //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**\*\*\*AMH Membranı Kullanılarak Farklı Konsantrasyonlarda Yapılan Deneyler**

**Deney 25)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AMH //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 26)**  $C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AMH //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 27)**  $C_B = 0,001 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AMH //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Farklı İyonlar Kullanılarak Yapılan Deneyler :**

**\*\*\* Besleme ve Alıcı Taraflarında Birebir Çözeltilerle Yapılan Deneyler**

$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 28)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaHCO}_3$

**Deney 29)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F Na}_2\text{SO}_4$

**\*\*\* Besleme Tarafına Alıcı Taraftaki Çözeltilerin Eklenmesiyle Yapılan Deneyler**

**Deney 30)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaCl}$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 31)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaHCO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaHCO}_3$

**Deney 32)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F Na}_2\text{SO}_4$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F Na}_2\text{SO}_4$

**\*\*\* Besleme Trafına NaCl ün Eklendiği, Alıcı Tarafta Farklı İyonların Bulunduğu Deneyler**

$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaCl}$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 33)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaCl}$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaHCO}_3$

**Deney 34)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaCl}$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F Na}_2\text{SO}_4$

**\*\*\* Alıcı Tarafıta NaCl'ün Bulunduğu, Besleme Tarafına Farklı İyonların Eklendiği Deneyler**

$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaCl}$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 35)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaHCO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Deney 36)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F Na}_2\text{SO}_4$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

**Maksimum Bor Geçişi İçin Süre ve Bağlı Deneyler:**

**\*\*\* 10 Saat Maximum Bor Geçişi**

**Deney 37)**  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

Deneylerde besleme fazında kullanılan  $\text{H}_3\text{BO}_3$  çözeltisinden alıcı faza geçen bor konsantrasyonları Varian, Vista / AX CCD Simultaneous ICP-AES cihazıyla tespit edilmiştir. Yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar, herbir numune için aletin üç kez okuma yapması neticesindeki ortalama değerlerdir. Yapılan ölçümlerde taşınan bor konsantrasyonu ppm cinsinden bulunmuş, kullanılan çözelti hacmi ve yapılmış olan seyrelmeler göz önünde bulundurularak gerekli hesaplamalar yapılmış ve taşınan bor konsantrasyonu mmol B cinsinden tespit edilmiştir. Hesaplamalar sonunda elde edilen mmol B değerlerine karşı süre grafiği çizilmiştir. Yapılan deneylerin tamamında çalışma koşulları şu şekildedir: Besleme ve alıcı bölmelerinde toplam 500 mL'lik numunelerle çalışılmış, magnetik karıştırıcı 900 rpm sabit hızıyla karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında çalışılmış olup, sabit süre 300 dakikadır. 0. dakika da dahil olmak üzere her 30 dakikada bir numuneler alınmış, sabit ve sürekli bir akış sağlanması için kullanılan peristaltik pompa 50 mL/dk sabit bir hız devrinde çalıştırılmıştır. Yapılan deneylerin tümünde membran yüzey alanı  $8,8 \text{ cm}^2$  olarak alınmış ve pH 5,5-11,5 arasında istenilen noktada sabit tutulmuştur.

## 7. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

İnsan ve çevre sağlığı açısından son derece önemli olan bor elementinin, sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerine yapılan bu çalışmada; anyon iyon değiştirici membranlarla bor giderimi üzerine denemeler yapılmış, borik asit konsantrasyonu, pH'sı,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi yabancı iyonların etkisinin incelenmesi yanında; anyon iyon değiştirici membran olarak farklı membranlar da kullanılmıştır. Donnan Diyaliz metodu ile bor uzaklaştırılmasında etkili olan parametrelerden membran, pH, konsantrasyon ve süre gibi parametrelerin herbirisi ayrı ayrı denenmiş ve etkileri incelenmiştir. Bor gideriminin veriminin karşılaştırılması için flux ( $J$ ,  $\text{mmol}/\text{cm}^2 \text{ sn}$ ) cinsinden değerler verilmiş ve sonuçların daha iyi anlaşılabilirliği sağlanmıştır. ICP-AES`de okunan değerler  $\text{mg}/\text{L}$  cinsinden olurken, hem alıcı hem de besleme tarafı toplam miktarının 500 mL`lik hacimde olmasından yararlanılarak, sonuçlar  $\text{mmol}$  cinsinden verilmiş, giderilen  $\text{mmol B}$  miktarına karşılık süre grafiği çizilmiştir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğimlerinden ( $\text{mmol B}/\text{dk}$ ) ve membran yüzey alanından yararlanılarak flux ( $J$ ,  $\text{mmol}/\text{cm}^2 \text{ sn}$ ) değerleri hesaplanmıştır. Herbir grafikte başlangıç noktasındaki bor geçişinin olmadığı düşüncesiyle doğrular orjinden geçirilmiş ve eğrinin denklemi  $y= ax$  cinsinden gösterilmiştir. Ölçülen sürelerde oluşan ortalama “a” değerleri ve standart hata değerleri “Sa” ve doğruların varyans “R<sup>2</sup>” değerleri grafikler altında verilen tablolarda gösterilmiştir. Herbir grafiğin elde edildiği deney şartları, grafiğin üst kısmında belirtilmiş ve farklı deney şartları farklı sembollerle gösterilmiştir. Grafiklerle ilgili genel açıklamaların ve yorumların kolay anlaşılması için farklı şartlarda yapılan deneyler numaralandırılmış ve Deney No adıyla verilmiştir.

Bazı parametrelerin bor giderimine olan etkisi incelenirken, diğer değişkenler sabit tutulmuştur. Aksi belirtilmediği müddetçe pH genelde 9,5`ayarlanmış, membran olarak da Neosepta AHA membran kullanılmıştır.

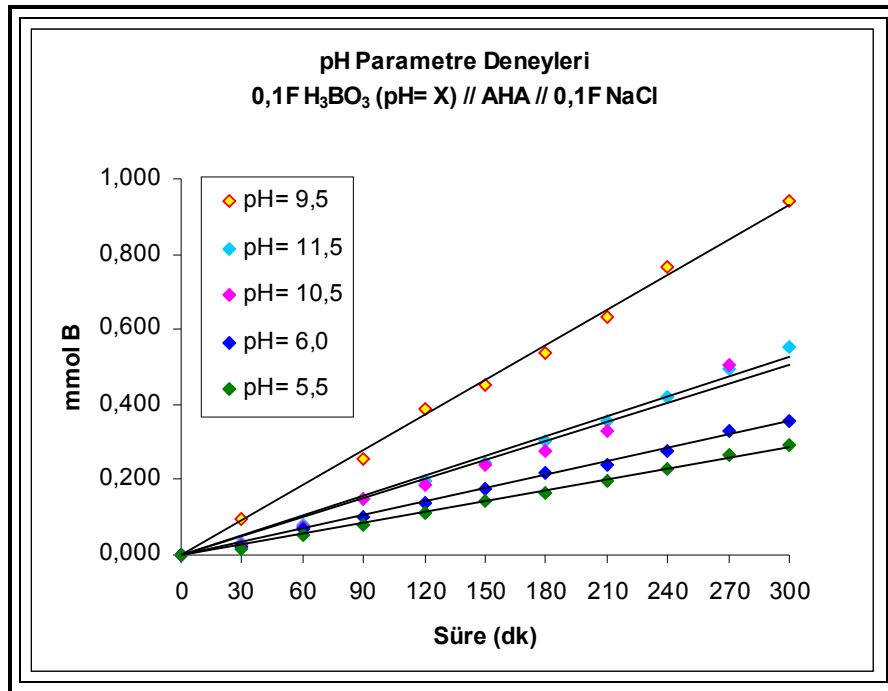
Borik asit konsantrasyonu 0,1; 0,01; 0,001 F olarak kullanılmış, besleme ve alıcı tarafların pH`ları konsantrasyondaki farklılıklar da göz önünde bulundurularak deneyler 5,5-11,5 pH aralığında gerçekleştirilmiştir. Anyon iyon değiştirici membran olarak Neosepta AHA, AMH ve AFN membranları denenmiş, yürütücü kuvvet ve yabancı iyon olarak  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının sodyum tuzları kullanılmıştır.

Önce farklı  $H_3BO_3$  konsantrasyonlarında pH denemeleri gerçekleştirilmiş, belirlenen uygun pH'da yürütücü kuvvet olarak kullanılacak iyonlar üzerine denemeler yapılmış, uygun yürütücü güç yanında değişik membranların bor giderimine olan etkisi incelenmiştir. Membran özellikleri de göz önünde bulundurularak  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  ve  $SO_4^{2-}$  iyonlarının hem besleme hem de alıcı taraflardaki değişik versiyonları denenmiş ve bor giderimine olan etkileri incelenmiştir.

### **7.1. Konsantrasyon ve pH Deneyleri**

**Genel Açıklama:** pH ve konsantrasyon deneyleri, 01; 0,01; 0,001 F  $H_3BO_3$  besleme çözeltileri ile 5,5-11,5 pH aralıklarında ve alıcı tarafta iyon transferinde yürütücü güç olarak NaCl kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca alıcı tarafın pH'sının değiştirilmesiyle de deneyler yapılmış ve optimum konsantrasyon ile pH belirlenmiştir.





**Şekil 7.1.** 0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Kullanılarak Yapılan pH Parametre Deneyleri  
(Besleme Tarafının pH`sının Değiştirilmesiyle Yapılan Deneyler)

$$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 \text{ (pH= X)} // \text{AHA} // C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$$

pH	5,5	6,0	9,5	10,5	11,5
Süre(dk)	Mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,018	0,023	0,095	0,026	0,032
60	0,055	0,067		0,074	0,077
90	0,081	0,101	0,256	0,147	0,147
120	0,110	0,138	0,390	0,187	0,199
150	0,146	0,177	0,451	0,242	0,243
180	0,165	0,217	0,536	0,279	0,303
210	0,199	0,239	0,634	0,331	0,356
240	0,229	0,276	0,764	0,338	0,418
270	0,267	0,332		0,507	0,495
300	0,294	0,358	0,944		0,553

**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

$a \times 10^3 =$	0,961	1,182	3,098	1,678	1,756
$Sa \times 10^5 =$	1,005	1,264	3,348	5,889	3,121
$R^2 =$	0,9964	0,9963	0,9967	0,9733	0,9903

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
1	0,1	5,5	-	AHA	NaCl	182,008
2	0,1	6,0	-	AHA	NaCl	223,864
3	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	586,742
4	0,1	10,5	-	AHA	NaCl	317,803
5	0,1	11,5	-	AHA	NaCl	332,576

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> konsantrasyonuna sahip besleme çözeltileri ile 5,5-11,5 aralığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda; pH 9,5'a kadar pH artışına paralel olarak bor (borat) geçişlerinin de arttığı tespit edilmiş, pH 9,5'dan 10,5'a çıkarıldığında bor (borat) geçişinde azalma olduğu görülmüştür. pH 11,5'a çıkarıldığında ise; pH 10,5'da yapılan deneye nazaran bor (borat) geçişinde bir artış olmuş fakat pH 11,5'da görülen bor (borat) geçişi, pH 9,5'da yapılan deneye göre daha az gözlenmiştir. Yani bor (borat) geçişi en fazla pH 9,5'da olmaktadır.

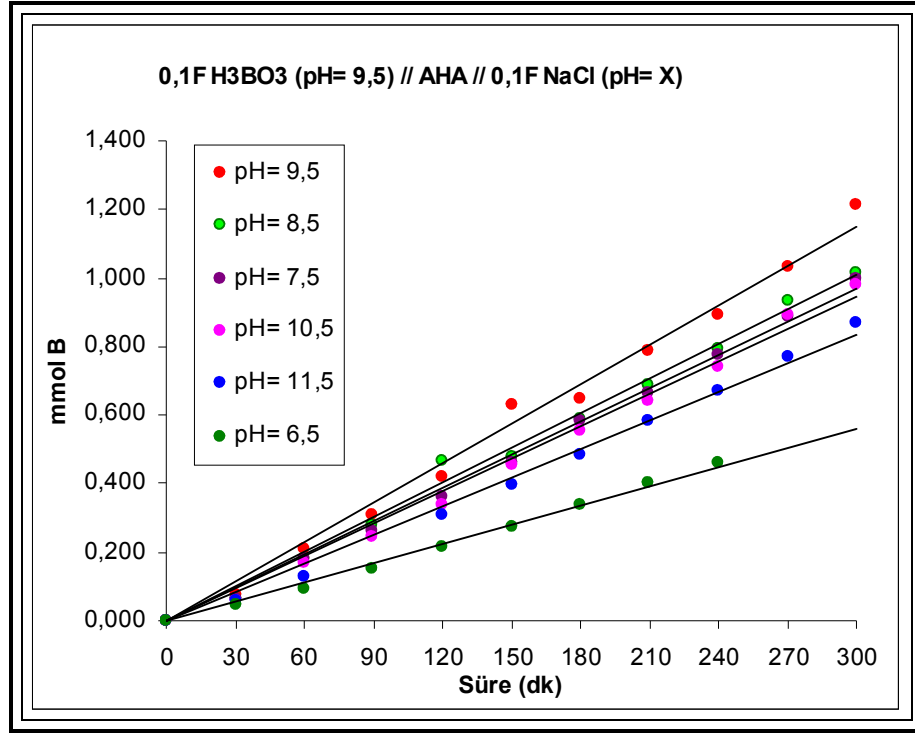
Bu durumun, borun sulu çözeltilerinde farklı özellikler göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sulu çözeltilerdeki bor kimyası; borik asit, ve monomerik boratlarla ve anyonik poliborat çeşitleri ile karakterize edilir. Farklı borat gruplarının oluşumu ve bu grupların yapıları; pH, sıcaklık ve bor konsantrasyonuna bağlıdır. pH'nın en uç asidik ve bazik bölgelerinde, çözeltideki temel türler sırasıyla; borik asit (B(OH)<sub>3</sub>) ve mono nükleer borat (B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) iyonudur. pH 7'ye kadar, çözelti ortamındaki baskın tür borik asittir. Bundan daha yüksek pH'larda borat oluşumu söz konusudur. Kullanılan çözeltinin konsantrasyonu artırıldığında ya da ortamın sıcaklığı azaltıldığında poliborat oluşumlarının arttığı tespit edilmiştir. Bu poliboratlar arasında, daha düşük pH ve daha yüksek sıcaklıkta trimer yapı (B<sub>3</sub>(OH)<sub>10</sub><sup>-</sup>) baskınken, daha yüksek pH ve daha düşük sıcaklıkta tetramer yapı (B(OH)<sub>14</sub><sup>-2</sup>) baskındır.

Bu sebeple; 0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kullanılarak gerçekleştirilen pH deneylerinde, pH 5,5-9,5 arasında yapılan deneylerde pH arttıkça bor (borat) geçişinin de arttığı, pH 9,5'dan 10,5'a çıkarıldığında ise poliborat oluşumunun artması sebebiyle bor (borat) geçişinin azaldığı görülmüştür. pH'nın biraz daha yükseltildiği yani pH'nın 11,5

olduğu deneyde ise yine poliborat oluşumları söz konusu olmasına rağmen, pH artışından dolayı ortamda daha fazla mono nükleer borat iyonu  $B(OH)_4^-$  bulunacağından, pH 10,5`da yapılan deneye kıyasla borat geçişi biraz artmaktadır.

0,1 F  $H_3BO_3$  kullanılarak gerçekleştirilen pH deneylerinde pH`ya göre borat geçişlerini sıralamak gerekirse;

pH= 9,5>11,5>10,5>7,5>6,0>5,5 olduğu görülür.



Şekil 7.2. 0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Kullanılarak, Alıcı Tarafın pH'sının Değiştirilmesiyle Yapılan Deneyle  $C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$  (pH= X)

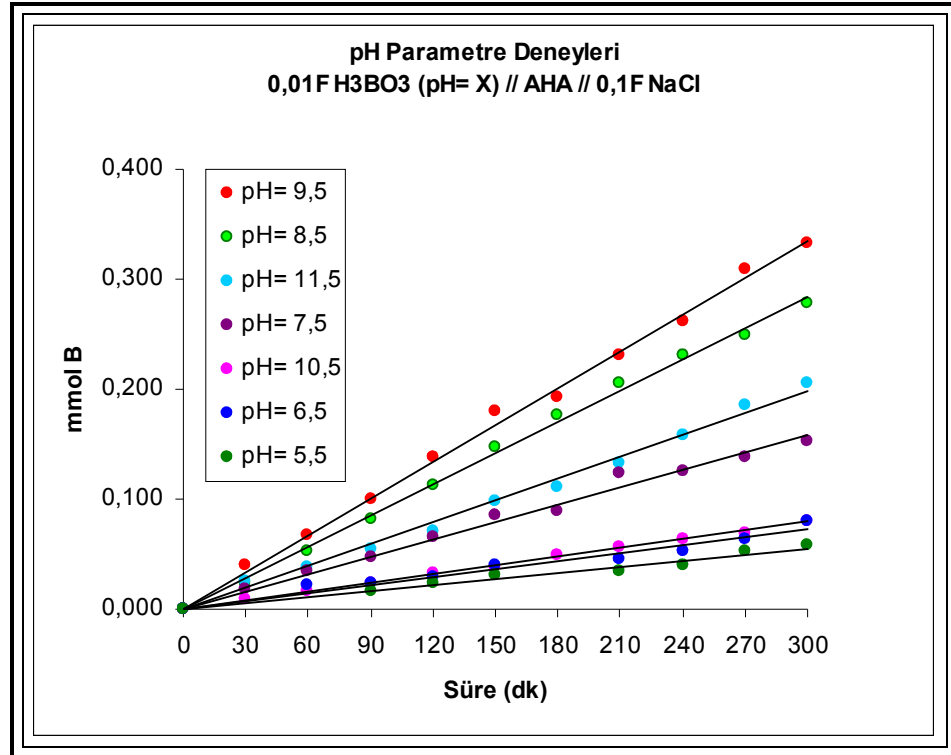
pH	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B	Mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,048	0,067	0,065	0,076	0,060	0,057
60	0,095	0,182	0,184	0,209	0,170	0,127
90	0,152	0,264	0,280	0,307	0,243	
120	0,215	0,360	0,469	0,418	0,340	0,307
150	0,272	0,460	0,477	0,630	0,455	0,397
180	0,339	0,582	0,587	0,650	0,556	0,484
210	0,403	0,663	0,691	0,790	0,644	0,580
240	0,461	0,776	0,793	0,890	0,740	0,669
270		0,889	0,931	1,035	0,891	0,773
300		0,998	1,016	1,212	0,978	0,867

**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

$a \times 10^3 =$	1,872	3,228	3,357	3,829	3,145	2,790
$Sa \times 10^5 =$	2,671	3,591	4,950	6,526	4,908	4,146
$R^2 =$	0,9948	0,9959	0,9927	0,9907	0,9923	0,9937

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF		J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	pH	
6	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	6,5	354,545
7	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	7,5	611,364
8	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	8,5	635,795
9	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	9,5	725,189
10	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	10,5	595,644
11	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	11,5	528,409

Besleme fazının pH'sının 9,5 ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> konsantrasyonunun (0,1 F) sabit tutulduğu , AHA membranı kullanılarak alıcı tarafın pH'sının bor (borat) geçişine olan etkisinin incelendiği deneyler sonucunda; alıcı tarafın pH'sının 9,5 olduğu deneyde, diğer pH'lara göre daha fazla bor (borat) geçişi olduğu görülmektedir. Daha düşük pH'larda gerçekleştirilen deneylerde son pH'nın yükselmesi; Cl<sup>-</sup> iyonlarına karşılık borat geçişinin olduğunu, daha yüksek pH'larda gerçekleştirilen deneylerde ise son pH'nın düşmesi; OH<sup>-</sup> iyonuna karşılık borat geçişinin olduğunu göstermektedir. Sonuçların pH'lara göre farklılık arz etmesi beklenmekte ve daha düşük ve yüksek pH'lardaki flux'ın pH 9,5'dakine göre daha az olması normal görülmektedir.



**Şekil 7.3.** 0,01 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Kullanılarak Yapılan pH Parametre Deneyleri

$C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3 \text{ (pH=X)} // \text{AHA} // C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

pH	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,017	0,036	0,017	0,024	0,039	0,008	0,026
60	0,018	0,023	0,034	0,053	0,068	0,016	0,038
90	0,017	0,023	0,048	0,082	0,101	0,024	0,055
120	0,023	0,029	0,065	0,112	0,139	0,033	0,071
150	0,031	0,039	0,085	0,146	0,180	0,039	0,098
180	0,024	0,034	0,089	0,176	0,193	0,049	0,110
210	0,034	0,045	0,124	0,205	0,231	0,056	0,133
240	0,041	0,052	0,125	0,230	0,262	0,064	0,158
270	0,052	0,063	0,137	0,250	0,309	0,069	0,185
300	0,057	0,079	0,153	0,279	0,333	0,080	0,205

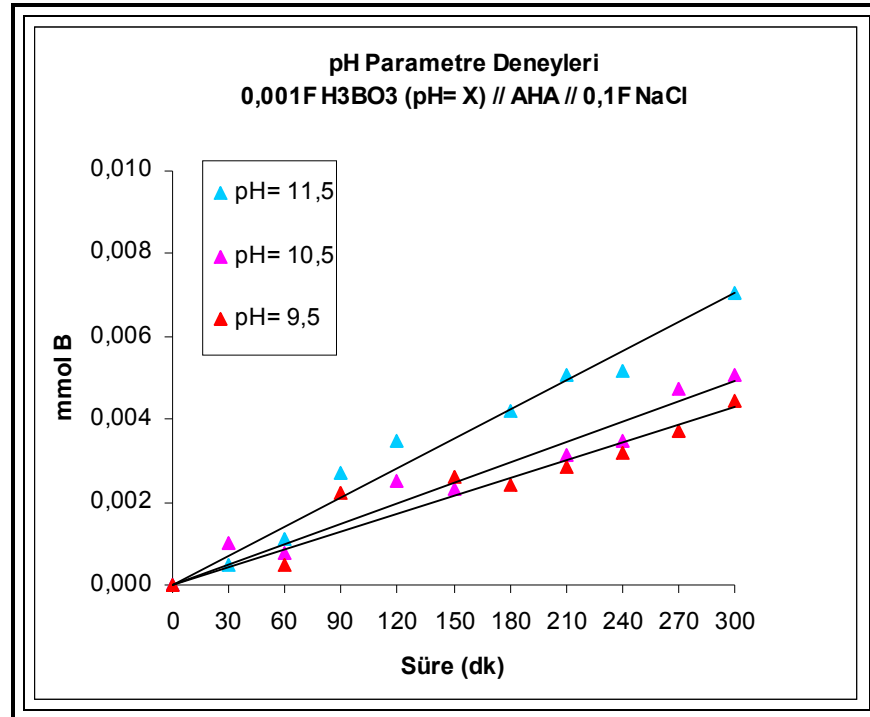
**İstatiksel Sonuçlar**  
( $y = ax$  denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	0,0002	0,0002	0,0005	0,0009	0,0011	0,0003	0,0007
$Sa \times 10^6 =$	4,932	8,879	9,519	7,528	1,053	1,761	9,795
$R^2 =$	0,9761	0,9569	0,9875	0,9977	0,9968	0,9987	0,9928

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
12	0,01F	5,5	-	AHA	NaCl	34,905
13	0,01F	6,5	-	AHA	NaCl	45,606
14	0,01F	7,5	-	AHA	NaCl	99,678
15	0,01F	8,5	-	AHA	NaCl	179,148
16	0,01F	9,5	-	AHA	NaCl	211,742
17	0,01F	10,5	-	AHA	NaCl	50,152
18	0,01F	11,5	-	AHA	NaCl	124,811

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kullanılarak yapılmış olan pH deneyleri için yapılmış olan yorumların hepsi, 0,01 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile yapılan pH deneyleri için de geçerlidir.

Yine pH 5,5-9,5 arasında yapılan deneylerde, pH artışına paralel olarak bor (borat) geçişlerinin de arttığı, pH 10,5'a çıkarıldığında borat geçişinde biraz azalma görüldüğü pH 11,5'a çıkarıldığında ise az da olsa tekrar bir artış olduğu gözlenmiştir. Ve yine en fazla bor geçişinin pH 9,5'da gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 7.4. 0,001 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Kullanılarak Yapılan Parametre Deneyleri

$$C_B = 0,001 \text{ F H}_3\text{BO}_3 \text{ (pH= X) // AHA // } C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$$

pH	9,5	10,5	11,5
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30		0,001	0,0005
60	0,0005	0,001	0,001
90	0,002		0,003
120	0,001	0,003	0,003
150	0,003	0,002	
180	0,002	0,002	0,004
210	0,003	0,003	0,005
240	0,003	0,004	0,005
270	0,004	0,005	
300	0,004	0,005	0,007

**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

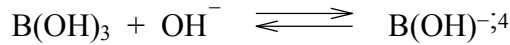
$a \times 10^5 =$	1,404	1,696	2,300
$Sa \times 10^7 =$	8,611	8,979	8,443
$R^2 =$	0,9127	0,9558	0,9749



D deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
19	0,001F	9,5	-	AHA	NaCl	2,659
20	0,001F	10,5	-	AHA	NaCl	3,212
21	0,001F	11,5	-	AHA	NaCl	4,356

0,001 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kullanılarak yapılan pH deneylerinde, 0,1 F ve 0,01 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kullanılarak yapılan deneylere göre farklılıklar görülmektedir.

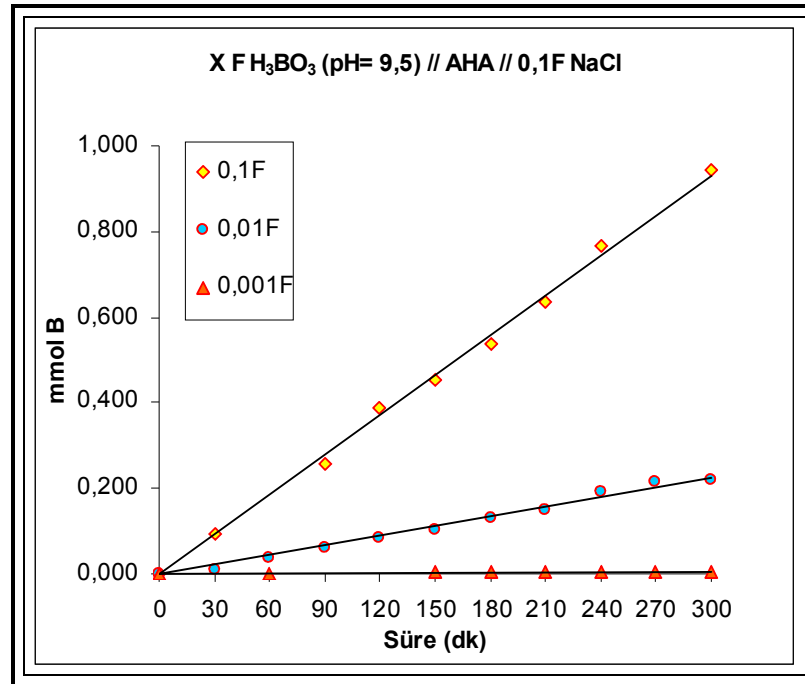
0,01 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> konsantrasyonundan daha az konsantrasyona sahip olan çözeltilerde baskın tür B(OH)<sup>-3</sup> tür (Anderson ve ark., 1964; Momii ve Nachtrieb, 1967) ve aşağıdaki denge reaksiyonu meydana gelir.



Bu durumda; 0,001 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile çalışıldığında ortamdaki baskın tür mono nükleer borat B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonu olacaktır. Ayrıca pH artışı da ortamdaki B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> miktarını artıracığından; 0,001 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kullanılarak yapılan deneylerde, pH arttıkça borat geçişinin de arttığı görülmüştür.

Ayrıca ifade edilmelidir ki; diğer konsantrasyonlarda olduğu gibi 0,001 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> besleme çözeltisi kullanılarak yapılan pH deneylerinde de pH 5,5-11,5 aralığında deneyler yapılmış, pH 9,5'un altındaki deneylerde bor (borat) geçiş miktarının çok az olmasından dolayı konsantrasyon ölçümlerinde sağlıklı sonuçlar alınamamıştır. Bu sebeple; bor (borat) geçişinin yüksek olduğu 9,5; 10,5 ve 11,5 pH'lardaki deneylerden elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir.

## 7.2. Membran Deneyleri

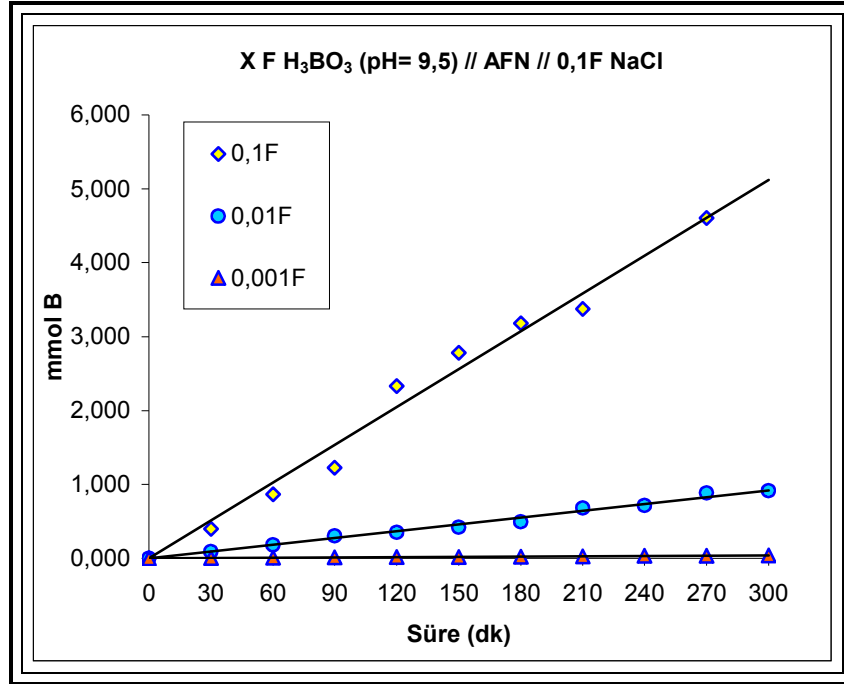


Şekil 7.5. Farklı Konsantrasyonlarda AHA Membranıyla Yapılan Deneylerin Karşılaştırılması  $C_B = X F H_3BO_3$  (pH= 9,5) // AHA //  $C_A = 0,1 F NaCl$

Kons.	0,1F	0,01F	0,001F
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30	0,095	0,011	
60		0,039	0,0005
90	0,256	0,062	0,002
120	0,390	0,083	0,001
150	0,451	0,103	0,003
180	0,536	0,133	0,002
210	0,634	0,149	0,003
240	0,764	0,192	0,003
270		0,216	0,004
300	0,944	0,219	0,004

### İstatiksel Sonuçlar (y = ax denklemine göre)

$a \times 10^5 =$	309,800	74,740	1,374
$Sa \times 10^7 =$	334,800	149,500	9,371
$R^2 =$	0,9967	0,9874	0,969

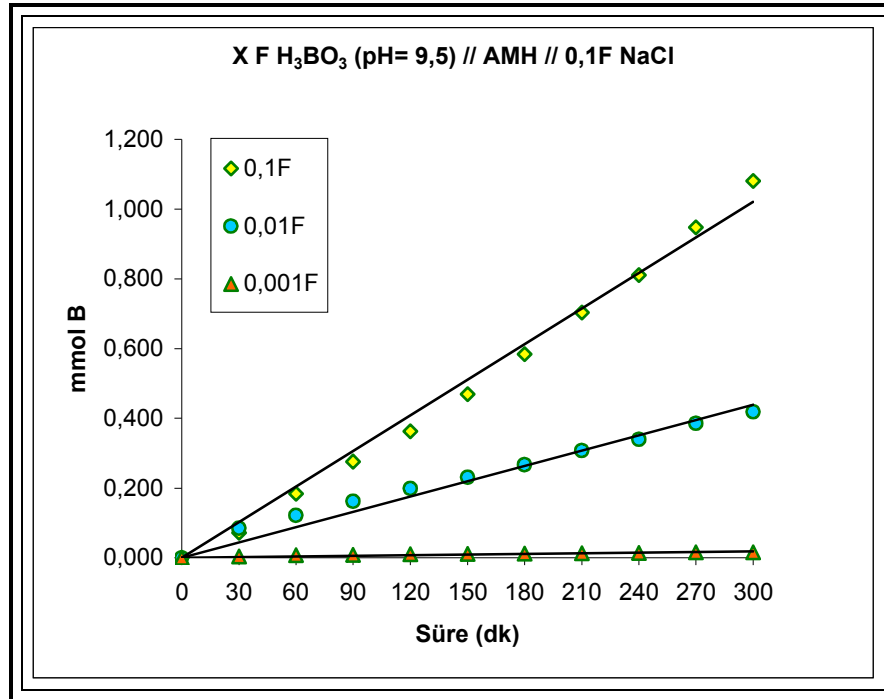


Şekil 7.6. Farklı Konsantrasyonlarda AFN Membraniyle Yapılan Deneylerin Karşılaştırılması  $C_B = X F H_3BO_3$  (pH= 9,5) // AFN //  $C_A = 0,1 F NaCl$

Kons.	0,1F	0,01F	0,001F
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30	0,400	0,089	0,004
60	0,869	0,184	0,010
90	1,228	0,303	0,012
120	2,333	0,352	0,016
150	2,784	0,420	0,018
180	3,177	0,493	0,023
210	3,373	0,682	0,024
240	5,031	0,714	0,034
270	4,605	0,886	0,033
300		0,917	0,039

**İstatiksel Sonuçlar**  
(y= ax denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	170,700	30,800	1,281
$Sa \times 10^6 =$	447,300	57,290	2,910
$R^2 =$	0,9834	0,9882	0,984



**Şekil 7.7.** Farklı Konsantrasyonlarda AMH Membraniyle Yapılan Deneylerin Karşılaştırılması

$$C_B = X F H_3BO_3 \text{ (pH= 9,5) // AMH // } C_A = 0,1 F NaCl$$

Kons.	0,1F	0,01	0,001F
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30	0,071	0,085	0,003
60	0,184	0,122	0,007
90	0,275	0,162	0,009
120	0,362	0,199	0,010
150	0,469	0,231	0,011
180	0,584	0,267	0,012
210	0,704	0,307	0,013
240	0,811	0,339	0,014
270	0,947	0,385	0,015
300	1,081	0,418	0,016

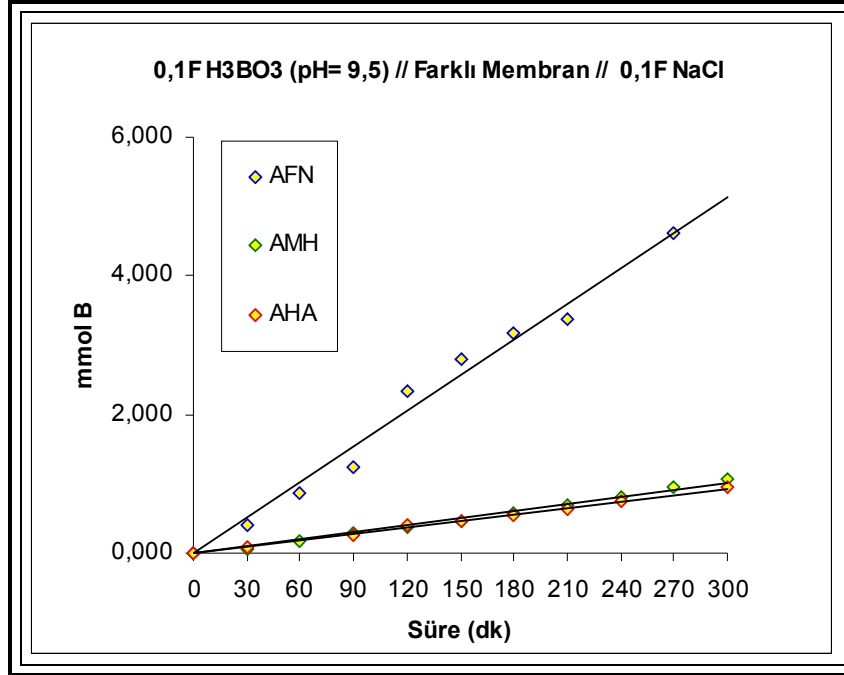
**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

$a \times 10^5 =$	340,300	146,100	6,139
$Sa \times 10^6 =$	57,820	38,590	3,577
$R^2 =$	0,9911	0,9703	0,8266

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
3	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	586,742
16	0,01	9,5	-	AHA	NaCl	141,553
19	0,001	9,5	-	AHA	NaCl	2,602
22	0,1	9,5	-	AFN	NaCl	3232,950
23	0,01	9,5	-	AFN	NaCl	581,439
24	0,001	9,5	-	AFN	NaCl	24,261
25	0,1	9,5	-	AMH	NaCl	644,508
26	0,01	9,5	-	AMH	NaCl	276,705
27	0,001	9,5	-	AMH	NaCl	11,627

Membran deneyleri, 01; 0,01 ve 0,001 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> besleme çözeltileri kullanılarak, besleme tarafının pH'sının 9,5'a ayarlanmasıyla ve alıcı tarafta iyon transferinde yürütücü güç olarak NaCl kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Farklı besleme konsantrasyonlarıyla yapılan membran deneylerine bakıldığında; kullanılan tüm membranlardan en fazla bor (borat) geçişinin, beklendiği gibi 0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kullanıldığı zamanki deneylerde olduğu görülmüştür.



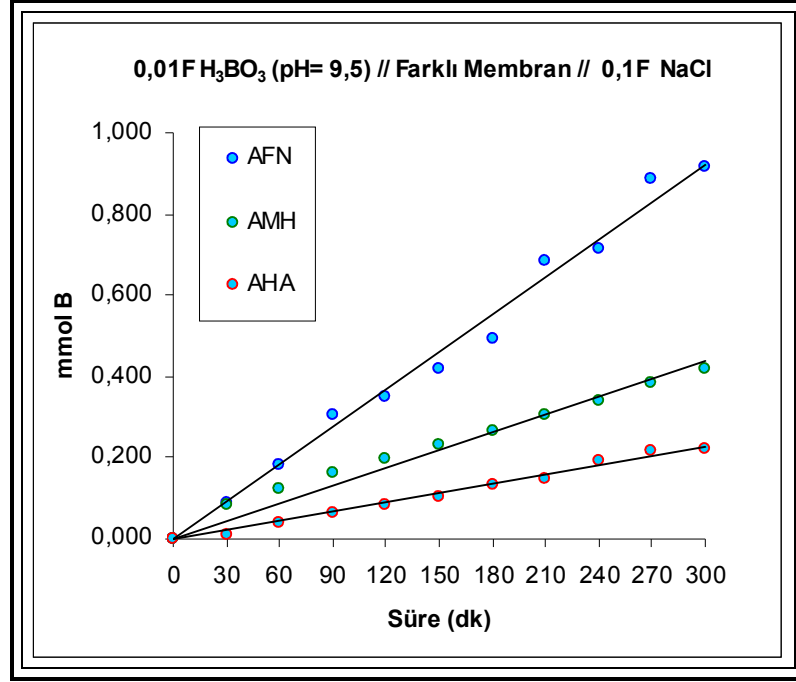
Şekil 7.9. 0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Konsantrasyonunda Farklı Membranlar Kullanılarak Yapılan Deneylerin Karşılaştırılması

$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 \text{ (pH= 9,5)} // \text{X Membran} // C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

Membran	AHA	AFN	AMH
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30	0,095	0,400	0,071
60		0,869	0,184
90	0,256	1,228	0,275
120	0,390	2,333	0,362
150	0,451	2,784	0,469
180	0,536	3,177	0,584
210	0,634	3,373	0,704
240	0,764	5,031	0,811
270		4,605	0,947
300	0,944		1,081

**İstatiksel Sonuçlar**  
( $y = ax$  denklemine göre)

$a \times 10^3 =$	3,098	17,070	3,403
$Sa \times 10^5 =$	3,348	44,730	5,782
$R^2 =$	0,9967	0,9834	0,9911



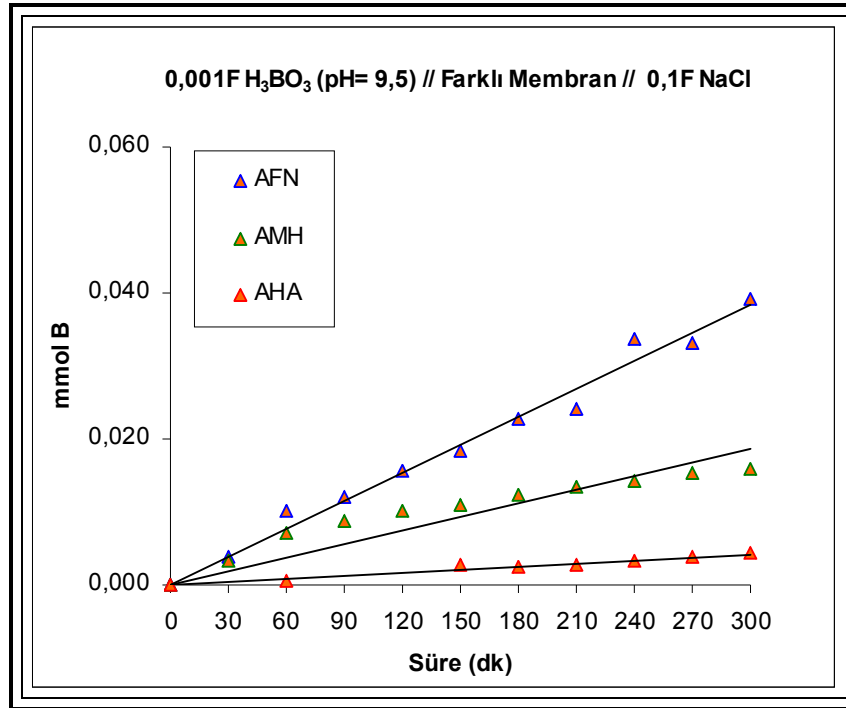
**Şekil 7.10.** 0,01 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Konsantrasyonunda Farklı Membranlar Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Karşılaştırılması

$C_B = 0,01 \text{ F H}_3\text{BO}_3 \text{ (pH= 9,5)} // \text{X Membran} // C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

Membran	AHA	AFN	AMH
Süre(dk)	mmol	mmol	Mmol
0	0,000	0,000	0,000
30	0,011	0,089	0,085
60	0,039	0,184	0,122
90	0,062	0,303	0,162
120	0,083	0,352	0,199
150	0,103	0,420	0,231
180	0,133	0,493	0,267
210	0,149	0,682	0,307
240	0,192	0,714	0,339
270	0,216	0,886	0,385
300	0,219	0,917	0,418

**İstatiksel Sonuçlar**  
( $y = ax$  denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	7,474	30,700	14,610
$Sa \times 10^5 =$	1,495	5,729	3,859
$R^2 =$	0,9874	0,9882	0,9703



**Şekil 7.11.** 0,001 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Konsantrasyonunda Farklı Membranlar Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Karşılaştırılması

$C_B = 0,001 \text{ F H}_3\text{BO}_3 \text{ (pH= 9,5)} // \text{X Membran} // C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

Membran	AHA	AFN	AMH
Süre(dk)	mmol	mmol	mmol
0	0,000	0,000	0,000
30		0,004	0,003
60	0,0005	0,010	0,007
90	0,002	0,012	0,009
120	0,001	0,016	0,010
150	0,003	0,018	0,011
180	0,002	0,023	0,012
210	0,003	0,024	0,013
240	0,003	0,034	0,014
270	0,004	0,033	0,015
300	0,004	0,039	0,016

**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

$a \times 10^5 =$	1,374	12,810	6,139
$Sa \times 10^7 =$	9,371	29,100	35,770
$R^2 =$	0,969	0,984	0,8266



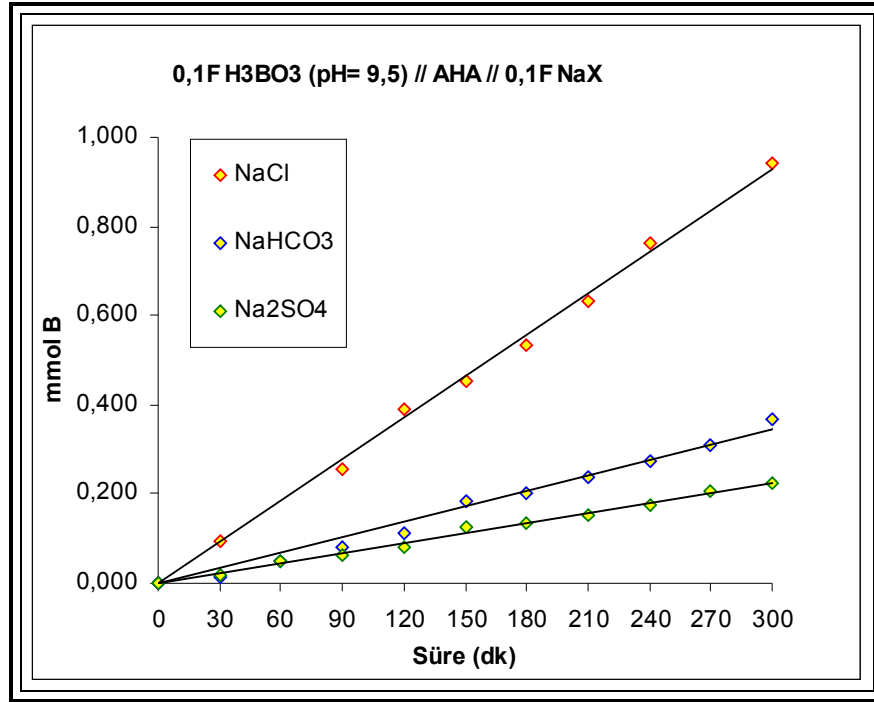
Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
3	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	586,742
16	0,01	9,5	-	AHA	NaCl	141,553
19	0,001	9,5	-	AHA	NaCl	2,602
22	0,1	9,5	-	AFN	NaCl	3232,950
23	0,01	9,5	-	AFN	NaCl	581,439
24	0,001	9,5	-	AFN	NaCl	24,261
25	0,1	9,5	-	AMH	NaCl	644,508
26	0,01	9,5	-	AMH	NaCl	276,705
27	0,001	9,5	-	AMH	NaCl	11,627

AHA, AFN ve AMH membranlarıyla yapılan deneylerde, aynı konsantrasyonda olan membran deney sonuçlarının karşılaştırılması yapılmıştır.

Yapılan bu karşılaştırma sonucunda; AFN>AMH>AHA şeklinde bir sıralama ortaya çıkmıştır. Bu sıralamanın membranların su tutma kabiliyetleri ve iyon geçirme özellikleriyle ilgili olduğu düşünülmektedir. Sıralamaya göre en fazla bor (borat) geçişi, AFN membranı kullanıldığında gerçekleşmektedir. AFN membranının diğer membranlara göre daha fazla bor geçiriyor olmasının; su tutma kapasitesinin yüksek olmasından kaynaklandığı, ayrıca iyon değiştirme özelliğinin yüksek olmasının da fazla miktarda bor geçirmesindeki en büyük etkenlerden olduğu düşünülmektedir.

### 7.3. Farklı İyon deneyleri

**Genel Açıklama:** Bor uzaklaştırılmasına farklı iyonların etkisini incelemek için; beslemede bulunan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> konsantrasyonu 0,1 F ve besleme tarafının pH'sı 9,5 olacak şekilde ayarlanmış, besleme ve alıcı fazlara 0,1F'lik değişik iyonlar ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.12. Besleme ve Alıcı Taraflarında Birebir Çözeltilerle Yapılan Deneyler

$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 \text{ (pH= 9,5) // AHA // } C_A = 0,1 \text{ F NaX}$

Yabancı İyonlar	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30	0,095	0,015	0,017
60		0,049	0,048
90	0,256	0,079	0,063
120	0,390	0,112	0,081
150	0,451	0,184	0,127
180	0,536	0,201	0,133
210	0,634	0,238	0,150
240	0,764	0,273	0,177
270		0,311	0,207
300	0,944	0,366	0,225

**İstatiksel Sonuçlar**  
( $y = ax$  denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	30,980	11,460	7,479
$Sa \times 10^5 =$	3,348	2,782	1,125
$R^2 =$	0,9967	0,9824	0,9921

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
3	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	586,742
28	0,1	9,5	-	AHA	NaHCO <sub>3</sub>	217,045
29	0,1	9,5	-	AHA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	141,648

Besleme tarafında 0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (pH= 9,5) ve alıcı tarafta da 0,1 F'lik farklı türde yabancı iyonların bulunmasıyla elde edilen grafiklerden görüldüğü üzere; alıcı tarafta NaCl, NaHCO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olduğu zamanlardaki bor (borat) geçişinin NaCl> NaHCO<sub>3</sub>> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> şeklinde olduğu görülmüştür.

Borun ortamdan uzaklaştırılmasında anyon iyon değiştirici membranlar kullanılmakta ve Donnan Dengesinin de anyonların transferiyle gerçekleştiği bilindiğinden; iyonlar bundan sonra anyonik olarak gösterilecektir.

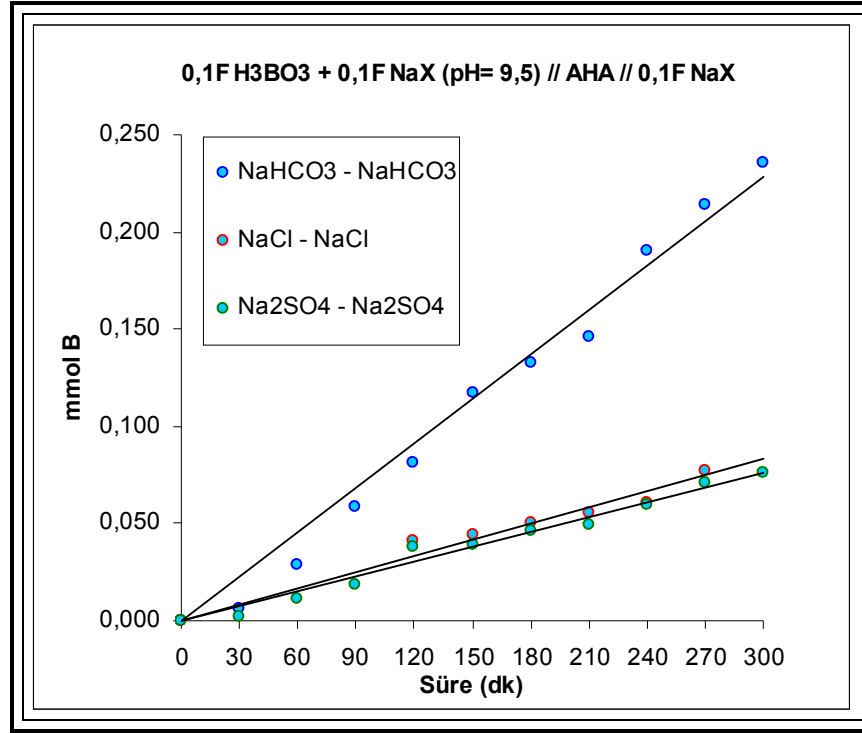
Besleme tarafı 0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve pH 9,5 olarak belirlenmiş olan en uygun şartlarda; alıcı tarafa Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> gibi farklı iyonların ilave edilmesiyle yapılan deneyler incelendiğinde; elde edilen sonuçların beklendiği gibi iyon yükleri ve hidratlaşmış yarıçaplar ile ilgili olarak değiştiği görülmüştür. Bir iyonun hidratlaşmış yarıçapının büyük olması; su molekülleri tarafından etrafı sarıldığında, çok daha fazla hacme sahip olduğunu, dolayısıyla da membrandan geçişinin daha da zorlaşacağını gösterir. Aynı şekilde; iyon yükünün artmasıyla da iyonun membrandan geçişi zorlaşacaktır. Çünkü; iyon yükünün artmasıyla, yük/yarıçap oranı artmakta, bu oran da iyonun membrandan geçişini etkilemektedir.

Deneylede kullanılan iyonların hidratlaşmış yarıçaplarına bakıldığında;

SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>> Cl<sup>-</sup> şeklinde bir sıralamanın olduğu, aynı zamanda SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'in iyon yükünün de diğer iyonlara nazaran daha fazla olduğundan, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve Cl<sup>-</sup>'e göre membrandan daha yavaş geçmesi beklenir. Bunun yanında; hidratlaşmış yarıçapı Cl<sup>-</sup>'e göre büyük olan HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonunun da membrandan daha yavaş geçtiği görülmektedir.

Donnan Diyaliz mekanizmasına bakıldığında; Donnan Denge şartları denilen şartlar sağlanana kadar, besleme ve alıcı taraflarda bulunan iyonlar, bir iyon değiştirici membrandan faydalanarak transfer olmaktadır. Bu durumda; alıcı tarafta

bulunan iyonlardan yük/yarıçap oranı büyük olan iyon besleme tarafına geçerken membrandan daha zor dolayısıyla da daha az geçeceğinden, dengeyi sağlamak için besleme tarafından alıcı tarafa geçmesi beklenen iyon da (borat) o oranda az geçecektir. Bu sebeple; alıcı tarafta  $SO_4^{-2}$  bulunduğu zaman bor (borat) geçişi en az olmaktadır.



**Şekil 7.13.** Besleme Tarafına Alıcı Taraftaki Çözeltilerin Eklenmesiyle Yapılan Deneyler

$$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaX (pH= 9,5) // AHA // } C_A = 0,1 \text{ F NaX}$$

Yabancı İyonlar	NaCl – NaCl	NaHCO <sub>3</sub> -NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30	0,007	0,006	0,009
60	0,017	0,029	0,012
90		0,058	0,018
120		0,081	0,031
150		0,117	
180	0,039	0,133	0,041
210	0,050	0,146	0,048
240	0,051	0,190	0,052
270	0,071	0,215	0,059
300		0,235	0,070

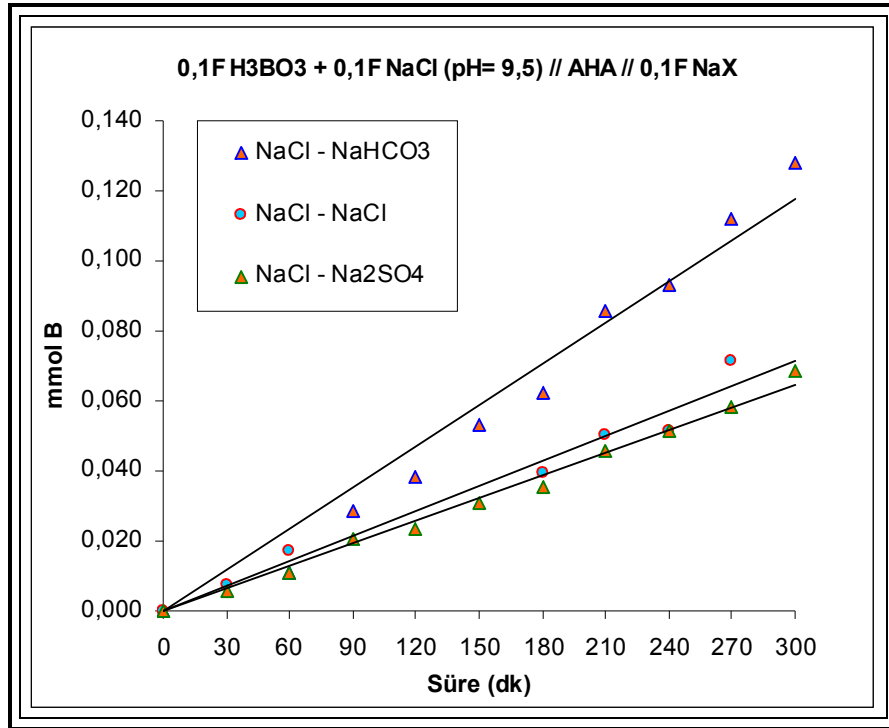
**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	2,372	7,595	2,259
$Sa \times 10^6 =$	9,092	18,460	3,805
$R^2 =$	0,9747	0,9828	0,9919

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
30	0,1	9,5	NaCl	AHA	NaCl	44,924
31	0,1	9,5	NaHCO <sub>3</sub>	AHA	NaHCO <sub>3</sub>	143,845
32	0,1	9,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AHA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,784

Besleme tarafına alıcı taraftaki çözeltilerin eklenmesiyle yapılan deneylerde; hem besleme hem de alıcı tarafta aynı iyon bulunduğundan, diğer iyonların yerine borat yürütücü güç olarak davranmaktadır.

Alıcı taraftan besleme tarafına iyonların geçme hızı  $SO_4^{-2} > Cl^{-} > HCO_3^{-}$  şeklindedir. Fakat bor (borat) geçişlerine bakıldığında bunun tam tersi görülmekte yani her iki tarafta  $HCO_3^{-}$  iyonları bulunduğunda geçiş en fazla olurken, her iki tarafta  $SO_4^{-2}$  iyonları bulunduğunda geçiş en az olmaktadır. Diğer deneylerde de belirtildiği gibi bu sonuç,  $SO_4^{-2}$  iyonunun hidratlaşmış yarıçapının büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Hidratlaşmış  $SO_4^{-2}$  iyonları membrandan geçerken gözenekleri tıkar ve borat geçişine izin vermez. 30. deneyde ise; alıcı ve besleme taraflarının her ikisinde de  $Cl^{-}$  iyonları bulunmaktadır.  $Cl^{-}$ 'ün hidratlaşmış yarıçapı,  $SO_4^{-2}$  iyonunun hidratlaşmış yarıçapına göre daha küçüktür. Bu sebeple; borat iyonları membrandan daha fazla geçebilirler. 31. deneyde, yani her iki tarafta da  $HCO_3^{-}$  iyonları bulunduğunda geçişin en fazla olduğu görülmüştür. Çünkü;  $HCO_3^{-}$  iyonunun hızı,  $Cl^{-}$  ve  $SO_4^{-2}$  iyonlarına göre çok daha azdır. Bu sebeple alıcı taraftan besleme tarafına  $HCO_3^{-}$  iyonları geçerken, besleme tarafından da alıcı tarafa  $HCO_3^{-}$  iyonları yerine borat geçişi daha fazla olmaktadır.



Şekil 7.14. Besleme Trafına NaCl'ün Eklendiği, Alıcı Tarafıta Farklı İyonların Bulunduğu Deneyler

$$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaCl (pH= 9,5)} // \text{AHA} // C_A = 0,1 \text{ F NaX}$$

Yabancı İyonlar	NaCl - NaCl	NaCl - NaHCO <sub>3</sub>	NaCl - Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30	0,007	0,004	0,006
60	0,017	0,011	0,011
90		0,029	0,020
120		0,038	0,024
150		0,053	0,031
180	0,039	0,062	0,036
210	0,050	0,086	0,046
240	0,051	0,093	0,051
270	0,071	0,112	0,059
300		0,128	0,069

**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

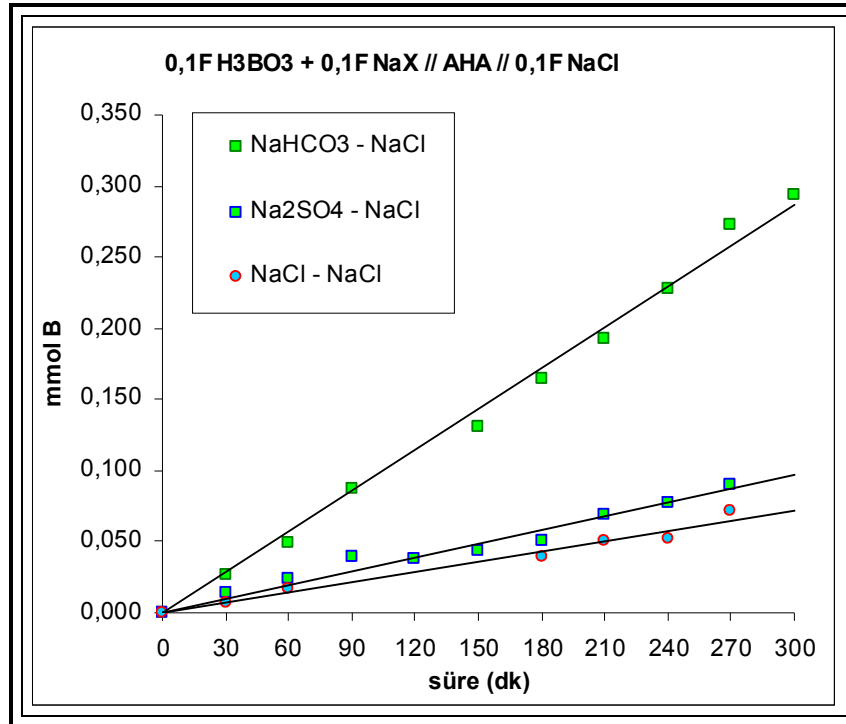
$a \times 10^4 =$	2,372	3,934	2,170
$Sa \times 10^6 =$	9,092	13,240	3,277
$R^2 =$	0,9747	0,9679	0,9925

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
30	0,1	9,5	NaCl	AHA	NaCl	44,924
33	0,1	9,5	NaCl	AHA	NaHCO <sub>3</sub>	74,508
34	0,1	9,5	NaCl	AHA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41,098

Besleme tarafına NaCl eklendiği, alıcı tarafta ise Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının bulunduğu deneylerden elde edilen sonuçlarda, alıcı taraftaki iyonlara göre bor (borat) geçişi değerlendirildiğinde; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>>Cl<sup>-</sup> şeklinde bir sıralamanın olduğu görülmüştür. Daha önceleri de belirtildiği gibi; alıcı tarafta bulunan iyonlar, donnan diyalizde yürütücü güç olarak etki göstermektedir. Bu iyonların besleme tarafına geçme isteği ne kadar fazla olursa, besleme tarafında bulunan borat iyonlarının da alıcı tarafa geçme isteği, yani uzaklaştırılması o derece fazla olacaktır.

30. deneyde bor geçişi yavaş ve az olmaktadır. Çünkü; burada hem alıcı hem de besleme taraflarında Cl<sup>-</sup> iyonları bulunmamaktadır. Dolayısıyla Cl<sup>-</sup> iyonu ortamda yürütücü kuvvet olarak etkimez, Cl<sup>-</sup> yerine ortamdaki borat iyonları yürütücü kuvvet olarak davranır. Alıcı tarafta HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının bulunduğu 33. ve 34. deneylerde ise; hem HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hem de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları besleme tarafına geçtiklerinde, buna karşılık besleme tarafından alıcı tarafa geçmesi beklenen borat iyonları yanında borattan çok daha hızlı olan Cl<sup>-</sup> iyonları geçecektir. Besleme tarafından alıcı tarafa Cl<sup>-</sup> iyonlarının geçme hızı, alıcı tarafta SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları bulunduğu zaman HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonları bulunduğu zamana kıyasla daha fazladır. Çünkü; SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının hızı, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarına göre daha fazla olmasına rağmen, hidratlaşmış yarıçapı daha büyük olduğundan membran gözeneklerine adeta yapışarak gözenekleri tıkar ve kendisi gibi hidratlaşmış yarıçapı büyük olan borat iyonlarının geçmesine izin vermez. Bu etki alıcı tarafta SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları bulunduğu en az geçiş olmasına sebep olur. En fazla bor (borat) geçişi alıcı tarafta HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının bulunduğu 33. deneyde olmaktadır.





Şekil 7.15. Alıcı Tarafa NaCl'ün Bulunduğu, Besleme Tarafına Farklı İyonların Eklendiği Deneyler

$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ F NaX}$  (pH= 9,5) // AHA//  $C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

Yabancı İyonlar	NaCl - NaCl	NaHCO <sub>3</sub> - NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - NaCl
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30	0,007	0,026	0,014
60	0,017	0,050	0,024
90		0,087	0,040
120			0,038
150		0,130	0,043
180	0,039	0,164	0,051
210	0,050	0,193	0,069
240	0,051	0,228	0,077
270	0,071	0,273	0,090
300		0,294	

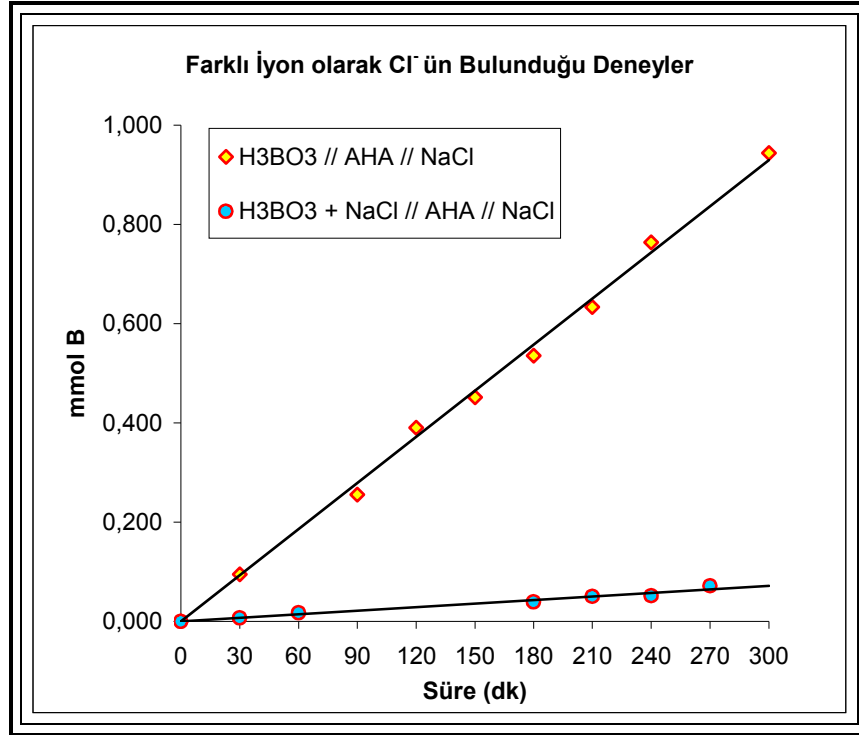
**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	2,372	9,569	3,233
$Sa \times 10^6 =$	9,092	14,660	10,410
$R^2 =$	0,9747	0,9933	0,9664

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
30	0,1	9,5	NaCl	AHA	NaCl	44,924
35	0,1	9,5	NaHCO <sub>3</sub>	AHA	NaCl	181,231
36	0,1	9,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AHA	NaCl	61,231

Besleme tarafına Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının eklendiği, alıcı tarafta ise NaCl iyonlarının bulunduğu deneylerden elde edilen sonuçlarda, besleme tarafındaki iyonlara göre bor (borat) geçişi değerlendirildiğinde; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>>Cl<sup>-</sup> şeklinde bir sıralamanın olduğu görülmüştür.

Daha önceleri de belirtildiği gibi, 30. deneydeki geçişin en az olmasının sebebi; burada yürütücü kuvvet olarak Cl<sup>-</sup>'e göre borat iyonlarının etkin olmasıdır. Besleme tarafına HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının eklendiği 35. ve 36. deneylerde ise; alıcı taraftan besleme tarafına Cl<sup>-</sup> iyonları geçerken, besleme tarafından alıcı tarafa borat geçişi olacaktır. Fakat borat iyonları membrandan yalnız başlarına değil, 35. deneyde HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 36. deneyde de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları ile birlikte geçecektir. İncelendiğinde; SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının hızının, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarına göre daha fazla olduğu görülür. Fakat bunun yanısıra SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının hidratlaşmış yarıçapının büyük olması, membran gözeneklerin tıkanmasına ve borat iyonlarının membrandan geçememesine de sebep olur. Bu sebeple; borat geçişi 35. deneye kıyasla 36. deneyde daha az olmaktadır.



**Şekil 7.16.** Farklı İyon Olarak NaCl ün Kullanıldığı Deneylerin Karşılaştırılması

Yabancı İyonlar	NaCl	NaCl - NaCl
Süre(dk)	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000
30	0,095	0,007
60		0,017
90	0,256	
120	0,390	
150	0,451	
180	0,536	0,039
210	0,634	0,050
240	0,764	0,051
270		0,071
300	0,944	

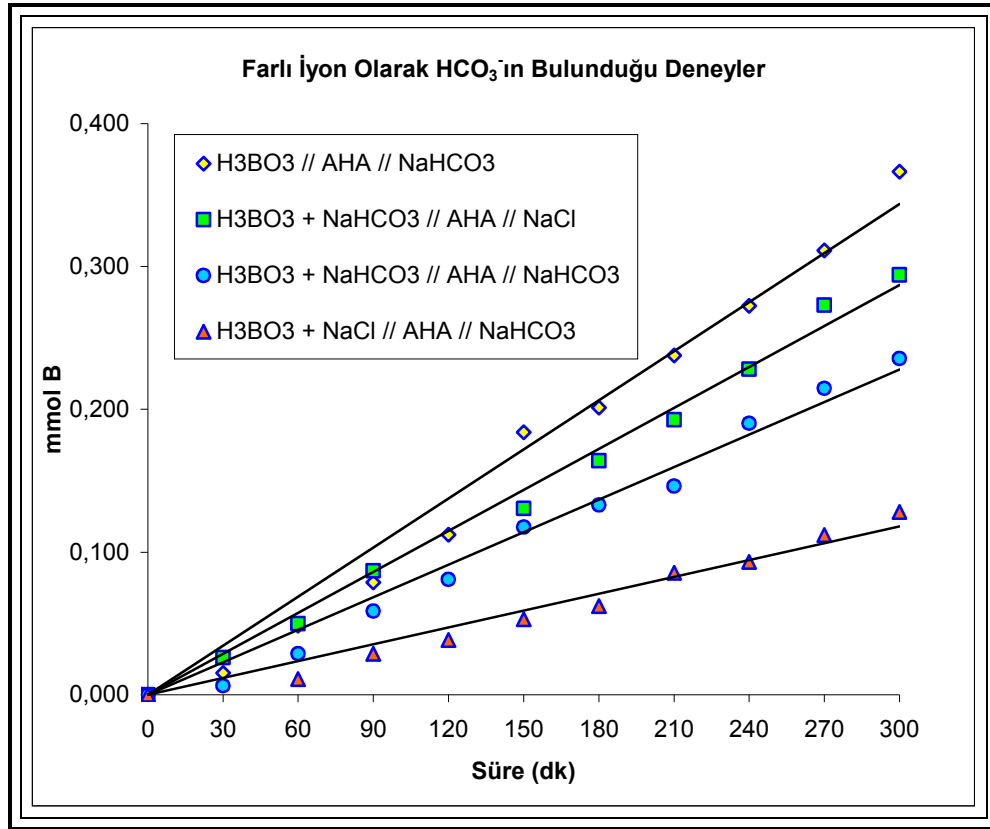
**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	30,980	2,372
$Sa \times 10^6 =$	33,480	9,092
$R^2 =$	0,9967	0,9747

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
3	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	586,742
30	0,1	9,5	NaCl	AHA	NaCl	44,924

Farklı iyon olarak alıcı tarafta NaCl'ün bulunduğu deneylerde 3. deney sonuçlarından tespit edilen bor (borat) geçişi, 30. deney sonuçlarından tespit edilen bor (borat) geçişine göre çok fazla olmuştur.

Daha önce de belirtildiği gibi; Donnan Denge şartları sağlanana kadar besleme ve alıcı taraftaki iyonların transferi söz konusudur. 3. deneyde alıcı taraftan besleme tarafına anyon değiştirici membran (ADM) boyunca geçecek olan Cl<sup>-</sup> iyonu, burada yürütücü kuvvet etkisi yaparak, besleme tarafındaki borat iyonlarının da alıcı faza doğru transferini sağlamaktadır. 30. deneyde ise; hem alıcı hem de besleme tarafında Cl<sup>-</sup> iyonları bulunduğundan, diğer deneydeki bor (borat) geçişini yürüten Cl<sup>-</sup> transferi bu deneyde bulunmamaktadır. Burada yürütücü kuvvet, bor konsantrasyonu farkından dolayı borattır. Yürütücü kuvvet olarak borat Cl<sup>-</sup>'e göre çok yavaş olduğundan, 30. deneydeki geçiş 3. deneye göre çok daha az olmuştur.



Şekil 7.17. Farklı İyon Olarak NaHCO<sub>3</sub>'in Kullanıldığı Deneylelerin Karşılaştırılması

Yabancı İyonlar	NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub> -NaCl	NaHCO <sub>3</sub> -NaHCO <sub>3</sub>	NaCl-NaHCO <sub>3</sub>
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,015	0,026	0,006	0,040
60	0,049	0,050	0,029	0,011
90	0,079	0,087	0,058	0,029
120	0,112		0,081	0,038
150	0,184	0,130	0,117	0,053
180	0,201	0,164	0,133	0,062
210	0,238	0,193	0,146	0,086
240	0,273	0,228	0,190	0,093
270	0,311	0,273	0,215	0,112
300	0,366	0,294	0,235	0,128

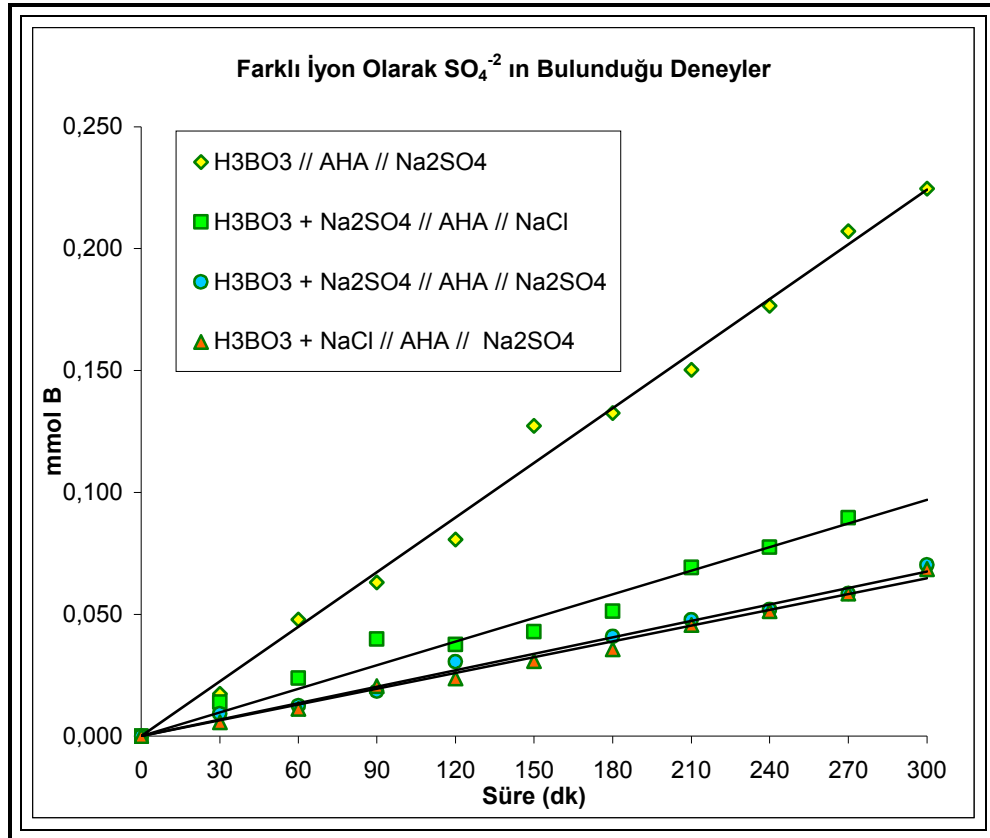
**İstatiksel Sonuclar**  
(y= ax denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	11,460	9,569	7,595	3,934
$Sa \times 10^5 =$	2,782	1,466	1,846	1,324
$R^2 =$	0,9824	0,9933	0,9828	0,9679

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
28	0,1	9,5	-	AHA	NaHCO <sub>3</sub>	217,045
35	0,1	9,5	NaHCO <sub>3</sub>	AHA	NaCl	181,231
31	0,1	9,5	NaHCO <sub>3</sub>	AHA	NaHCO <sub>3</sub>	143,845
33	0,1	9,5	NaCl	AHA	NaHCO <sub>3</sub>	74,508

Farklı iyon olarak alıcı tarafta NaHCO<sub>3</sub>'ın bulunduğu deneylerde, alıcı tarafta NaCl bulunduğu zaman yaptığımız yorumların hepsi geçerlidir. Burada fark olarak; 33 ve 35 olarak numaralandırılan; alıcı ve besleme fazına NaCl'ün de ilave edilerek, bor (borat) geçişine etkisinin tespit edilmeye çalışıldığı deneyler mevcuttur.

İyonların hareketi bazında düşünüldüğünde; hem besleme hem de alıcı tarafta aynı iyon bulunmasından dolayı, 31. deneydeki iyon hareketleri en yavaştır. İyon hareketliliklerine göre bir sıralama yapılacak olursa; 31<33<35<28 şeklinde bir sıralama yapılabilir. Çünkü; 35. ve 33. deneylerde, 31. deneye nazaran iyon farklılıkları vardır ve buna bağlı olarak da iyonlar transfer olmaya daha meyillidirler. 28. deneyde ise; transfer hızı diğerlerine göre en fazla olarak görülmektedir, çünkü iyon hızlarını deaktive eden iyonlar alıcı ve besleme taraflarında bulunmamaktadır. Halbuki bor (borat) geçişlerine (uzaklaştırılmasına) bakıldığında; geçiş sırasının 28>35>31>33 şeklinde olduğu ve iyon hareketliliklerine bağlı bir sıralama oluşmadığı görülür. 28. ve 31. deneylere bakıldığında; 28. deneydeki yürütücü kuvvetin HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 31. deneydeki yürütücü kuvvetin ise borat iyonları olduğu görülür. Yürütücü kuvvet olarak borat iyonları, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarına göre daha yavaş olduğundan 31. deneyden tespit edilen bor (borat) geçişleri 28. deneye nazaran daha az olmuştur. 35. deneydeki bor (borat) geçişinin 31. deneye göre daha fazla olması ise; 35. deneyde alıcı tarafta bulunan ve HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarına göre daha aktif olan Cl<sup>-</sup> iyonlarından kaynaklanmaktadır. 31. ve 33. deneylerde ise; 33. deneydeki iyon hareketliliği fazla olmasına rağmen, geçişin daha az olduğu görülmüştür. Bunu şöyle izah etmek mümkündür; alıcı tarafta bulunan HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonları besleme tarafına geçtiğinde, buna karşılık besleme tarafından alıcı tarafa geçmesi beklenen borat iyonlarından daha fazla, borat yanında bulunan Cl<sup>-</sup> iyonlarının daha fazla geçme isteği gösterirler. Çünkü borata göre daha aktiftirler. Bu sebeple; 33. deneydeki bor (borat) geçişi, 31. deneye göre daha azdır.



Şekil 7.18. Farklı İyon Olarak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ın Kullanıldığı Deneylerin Karşılaştırılması

Yabancı İyonlar	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B	Mmol B
0	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,017	0,014	0,002	0,006
60	0,048	0,024	0,011	0,011
90	0,063	0,040	0,018	0,020
120	0,081	0,038	0,038	0,024
150	0,127	0,043	0,037	0,031
180	0,133	0,051	0,046	0,036
210	0,150	0,069	0,050	0,046
240	0,177	0,077	0,060	0,051
270	0,207	0,090	0,071	0,059
300	0,225	0,133	0,076	0,069

**İstatistiksel Sonuçlar**  
( $y = ax$  denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	7,479	3,233	2,259	2,170
$Sa \times 10^6 =$	11,250	10,410	3,805	3,277
$R^2 =$	0,9921	0,9664	0,9919	0,9925

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAFA	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
29	0,1	9,5	-	AHA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	141,648
36	0,1	9,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AHA	NaCl	61,231
32	0,1	9,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AHA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,784
34	0,1	9,5	NaCl	AHA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41,098

Farklı iyon olarak alıcı tarafta NaHCO<sub>3</sub>'ün bulunduğu zaman yapılan yorumların hepsi, alıcı tarafta Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bulunduğu zaman gerçekleştirilen deneyler için de geçerlidir.





Yabancı İyonlar (0,1 F H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + X - Alıcı)	-NaCl	NaCl - NaCl	-NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub> -NaHCO <sub>3</sub>	NaCl-NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub> -NaCl	-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl
Süre(dk)	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B	mmol B
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,095	0,007	0,015	0,006	0,004	0,026	0,017	0,009	0,006	0,014
60		0,017	0,049	0,029	0,011	0,050	0,048	0,012	0,011	0,024
90	0,256		0,079	0,058	0,029	0,087	0,063	0,018	0,020	0,040
120	0,390		0,112	0,081	0,038		0,081	0,031	0,024	0,038
150	0,451		0,184	0,117	0,053	0,130	0,127		0,031	0,043
180	0,536	0,039	0,201	0,133	0,062	0,164	0,133	0,041	0,036	0,051
210	0,634	0,050	0,238	0,146	0,086	0,193	0,150	0,048	0,046	0,069
240	0,764	0,051	0,273	0,190	0,093	0,228	0,177	0,052	0,051	0,077
270		0,071	0,311	0,215	0,112	0,273	0,207	0,059	0,059	0,090
300	0,944		0,366	0,235	0,128	0,294	0,225	0,070	0,069	0,133

**İstatiksel Sonuçlar**  
(y = ax denklemine göre)

$a \times 10^4 =$	30,980	2,372	1,146	7,595	3,934	9,569	7,479	2,259	2,170	3,233
$Sa \times 10^6 =$	33,480	9,092	27,820	18,460	13,240	14,660	11,250	3,805	3,277	10,410
$R^2 =$	0,9967	0,9747	0,9824	0,9828	0,9679	0,9933	0,9921	0,9919	0,9925	0,9664

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
3	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	586,742
28	0,1	9,5	-	AHA	NaHCO <sub>3</sub>	217,045
29	0,1	9,5	-	AHA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	141,648
30	0,1	9,5	NaCl	AHA	NaCl	44,924
31	0,1	9,5	NaHCO <sub>3</sub>	AHA	NaHCO <sub>3</sub>	143,845
32	0,1	9,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AHA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,784
33	0,1	9,5	NaCl	AHA	NaHCO <sub>3</sub>	74,508
34	0,1	9,5	NaCl	AHA	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41,098
35	0,1	9,5	NaHCO <sub>3</sub>	AHA	NaCl	181,231
36	0,1	9,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AHA	NaCl	61,231

Tablo ve grafikten de görüldüğü üzere, farklı iyonlar baz alınarak bor (borat) geçişi sıralanmak istendiğinde;

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> // AHA // 0,1 F NaCl

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> // AHA // 0,1 F NaHCO<sub>3</sub>

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,1 F NaHCO<sub>3</sub> // AHA // 0,1 F NaCl

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,1 F NaHCO<sub>3</sub> // AHA // 0,1 F NaHCO<sub>3</sub>

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> // AHA // 0,1 F Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,1 F NaCl // AHA // 0,1 F NaHCO<sub>3</sub>

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,1 F Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // AHA // 0,1 F NaCl

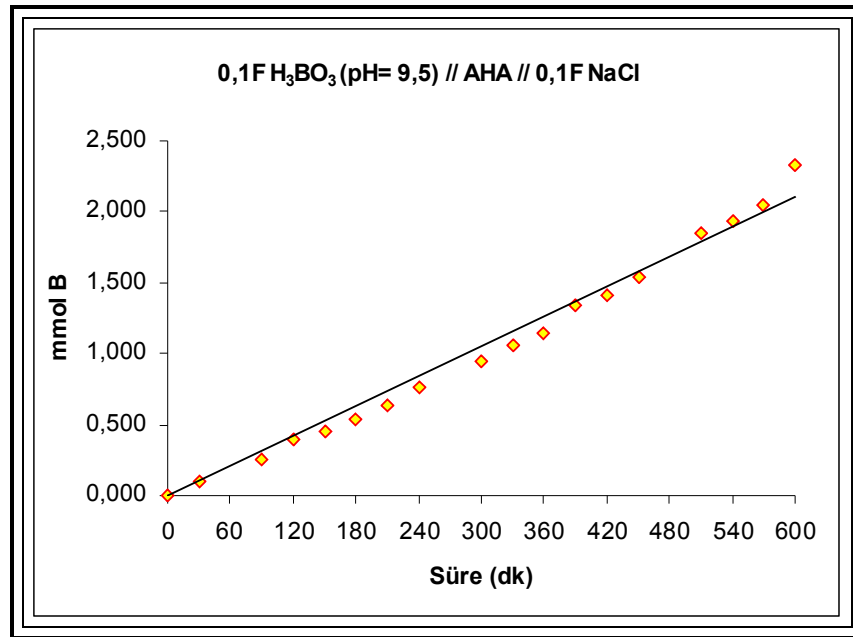
0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,1 F NaCl // AHA // 0,1 F NaCl

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,1 F Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // AHA // 0,1 F Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0,1 F H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,1 F NaCl // AHA // 0,1 F Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

şeklinde bir sıralama elde edilir ve bu sıralamada aşağı inildikçe, bor (borat) geçişinde bir azalma olduğu görülür.

#### 7.4. Maximum Süre Deneyleri



Şekil 8.19. 10 Saatlik Maximum Bor Geçişi

$C_B = 0,1 \text{ F H}_3\text{BO}_3 \text{ (pH= 9,5) // AHA // } C_A = 0,1 \text{ F NaCl}$

Süre (dk)	ppm	mmol/L	mmol B
0	0,000	0,000	0,000
30	2,054	0,190	0,095
60			
90	5,525	0,511	0,256
120	8,433	0,780	0,390
150	9,760	0,903	0,451
180	11,579	1,071	0,536
210	13,708	1,268	0,634
240	16,521	1,528	0,764
270			
300	20,407	1,888	0,944
330	23,009	2,128	1,064
360	24,689	2,284	1,142
390	29,009	2,683	1,342
420	30,606	2,831	1,416
450	33,381	3,088	1,544
480			
510	40,061	3,706	1,853
540	41,734	3,860	1,930
570	44,394	4,106	2,053
600	50,444	4,666	2,333

**İstatiksel Sonuçlar**

$a \times 10^3 =$	3,501	$R^2 =$	0,9839
$Sa \times 10^5 =$	5,939		

Deney No	BESLEME TARAFI			Membran	ALICI TARAF	$J \times 10^8$ (mmol/cm <sup>2</sup> sn)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	pH	Yabancı Madde		Yabancı Madde	
37	0,1	9,5	-	AHA	NaCl	663,068

Konsantrasyon, pH, membran ve farklı iyonlar kullanılarak yapılmış deneyler sonucunda tespit edilen bor geçişi için en uygun şartlardan faydalanılarak, 600 dakikalık maksimum süre çalışması yapılmıştır.

Deney No	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (F)	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	Membran	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)	Süre (dk)
1	0,1	5,5	5,6	-	AHA	5,8	6,6	NaCl	182,008	300
2	0,1	6	X	-	AHA	5,86	X	NaCl	223,864	300
3	0,1	9,5	9,48	-	AHA	5,86	9,58	NaCl	586,742	300
4	0,1	10,5	10,42	-	AHA	5,82	9,66	NaCl	317,803	300
5	0,1	11,5	11,14	-	AHA	5,95	10,1	NaCl	332,576	300
6	0,1	9,5	9,39	-	AHA	6,5	8,94	NaCl	354,545	300
7	0,1	9,5	9,53	-	AHA	7,5	9,16	NaCl	611,364	300
8	0,1	9,5	9,49	-	AHA	8,5	8,65	NaCl	635,795	300
9	0,1	9,5	9,48	-	AHA	9,5	8,59	NaCl	725,189	300
10	0,1	9,5	9,52	-	AHA	10,5	9,00	NaCl	595,644	300
11	0,1	9,5	9,47	-	AHA	11,5	10,43	NaCl	528,409	300
12	0,01F	5,5	5,94	-	AHA	5,65	6,17	NaCl	34,905	300
13	0,01F	6,5	5,6	-	AHA	5,93	6,6	NaCl	45,606	300
Deney No	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	Membran	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)	Süre (dk)

Deney No	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	Membran	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)	Süre (dk)
14	0,01F	7,5	7,6	-	AHA	5,92	8,58	NaCl	99,678	300
15	0,01F	8,5	8,52	-	AHA	5,77	9,34	NaCl	179,148	300
16	0,01F	9,5	9,4	-	AHA	6,12	9,5	NaCl	211,742	300
17	0,01F	10,5	X	-	AHA	5,06	X	NaCl	50,152	300
18	0,01F	11,5	11	-	AHA	5,92	10,8	NaCl	124,811	300
19	0,001F	9,5	7,45	-	AHA	5,75	6,96	NaCl	2,659	300
20	0,001F	10,5	8,26	-	AHA	5,84	7,04	NaCl	3,212	300
21	0,001F	11,5	10,68	-	AHA	5,67	9,97	NaCl	4,356	300
22	0,1F	9,5	9,46	-	AFN	5,8	9,49	NaCl	3232,950	300
23	0,01F	9,5	9,34	-	AFN	5,87	9,66	NaCl	581,439	300
24	0,001F	9,5	8,92	-	AFN	5,49	8,07	NaCl	24,261	300
25	0,1F	9,5	9,49	-	AMH	6,02	8,65	NaCl	644,508	300
26	0,01F	9,5	X	-	AMH	6,00	X	NaCl	276,705	300
Deney No	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	Membran	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)	Süre (dk)

Deney No	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	Membran	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)	Süre (dk)
27	0,001F	9.5	6,67	-	AMH	5,66	6,50	NaCl	11,627	300
28	0,1F	9.5	9,54	-	AHA	8,27	8,76	NaHCO <sub>3</sub>	217,045	300
29	0,1F	9.5	9,55	-	AHA	5,9	9,02	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	141,648	300
30	0,1F	9.5	9,45	NaCl	AHA	5,41	7,12	NaCl	44,924	300
31	0,1F	9.5	9,48	NaHCO <sub>3</sub>	AHA	8,43	8,85	NaHCO <sub>3</sub>	1430845	300
32	0,1F	9.5	9,51	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AHA	5,87	7,17	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,784	300
33	0,1F	9.5	9,49	NaCl	AHA	8,45	9,14	NaHCO <sub>3</sub>	74,508	300
34	0,1F	9.5	9,5	NaCl	AHA	5,96	6,84	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41,098	300
35	0,1F	9.5	9,31	NaHCO <sub>3</sub>	AHA	5,56	9,50	NaCl	181,231	300
36	0,1F	9.5	9,61	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AHA	5,90	7,12	NaCl	61,231	300
37	0,1F	9,5	X	-	AHA	5,86	X	NaCl	663,068	600
Deney No	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	Membran	İlk pH	Son pH	Yabancı Madde	J x 10 <sup>8</sup> (mmol/cm <sup>2</sup> sn)	Süre (dk)



## 8. SONUÇ

İnsan ve çevre sağlığı açısından son derece önemli olan bor elementinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerine yapılan bu çalışmada; borik asit konsantrasyonu, pH, yabancı iyonlar ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ve anyon iyon değiştirici membran türlerinin bor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Farklı  $\text{H}_3\text{BO}_3$  konsantrasyonlarında yapılan pH denemelerinde; bor geçişinin en fazla olduğu pH tespit edilmeye çalışılmış, denemelere belirlenen uygun pH ve konsantrasyonda, farklı iyonlar ve membranlar kullanılarak devam edilmiştir.

pH ve konsantrasyon deneyleri; 01; 0,01; 0,001 F  $\text{H}_3\text{BO}_3$  besleme çözeltileri ile pH 5,5-11,5 aralıkdeğerlerinde ve alıcı tarafta iyon transferinde yürütücü güç olarak NaCl kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca alıcı tarafın pH'sının değiştirilmesiyle de deneyler yapılmış ve optimum konsantrasyon ile pH belirlenmiştir. Yapılan bütün pH deneylerinde; en fazla bor geçişinin pH 9,5'da olduğu tespit edilmiştir.

Membran deneyleri, 01; 0,01 ve 0,001 F  $\text{H}_3\text{BO}_3$  besleme çözeltileri kullanılarak, besleme tarafının pH'sının 9,5'a ayarlanması ve alıcı tarafta NaCl kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı besleme konsantrasyonlarıyla yapılan membran deneyleri incelendiğinde; konsantrasyonun artmasıyla bor geçişinin de arttığı görülmüş ve en fazla bor geçişi, gerek su tutma kapasitesi, gerekse iyon değiştirme özelliği yüksek olan AFN anyon iyon değiştirici membran kullanıldığı zaman gerçekleşmiştir.

Bor uzaklaştırılmasına farklı iyonların etkisini incelemek için yapılan deneylerde; besleme tarafında bulunan  $\text{H}_3\text{BO}_3$  konsantrasyonu 0,1 F ve pH'sı 9,5 olacak şekilde ayarlanmış, besleme ve alıcı fazlarına konsantrasyonları 0,1 F olan farklı iyonlar ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yabancı iyonlardan,  $\text{HCO}_3^-$ 'in  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarına göre bor geçişinde daha etkin olduğu görülmüştür.

## 9. KAYNAKLAR

- Adams, R.M., "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, Wiley, New York, NY, 1964.
- Anderson, J. L., Eyring, E. M., and Whittaker, M. P. (1964). "Temperature Jump Rate Studies of Polyborate Formation in Aqueous Boric Acid". J. Phys. Chem., 68, 1128-1132.
- Anonymous, "The Guide to Selecting an ICP with Glossary of ICP Terminology", Leeman Labs, Inc., University of Warwick Science Park, Coventry, CV4 7EZ.
- Antikainen, P. J. (1957). "Thermodynamics of Anionic Chelate Formation: I. Effect of Temperature on The Formation of Mannitoboric Acids", Suomen Kemistilehti, 30B, 185-188.
- Badruk, M., Kabay, N., Demircioglu, M., Mordogan, H., Ipekoglu, U., (1999), "Removal of Boron from Wastewater of Geothermal Power Plant by Selective Ion-Exchange Resins. I. Batch Sorption-Elution Studies", Separation Science and Technology, 34 (13), pp, 2553-2569.
- Bell, R. P., J. O. Edwards, and R. B. Jones (1967). "The Structure and Acidity of Boric Acid, and Their relation to Reaction Mechanisms, in The Chemistry of Boron and Its Compounds", by Muetterties, E. L., New York, John Wiley & Sons, Inc
- Chemex Labs. Ltd., (1999), "Instrumental Analysis", August.
- Choi W.-W. And Chen K. Y. (1979). "Evaluation of Boron Removal by: Adsorption on Solids". Environmental Science and Technology 13(2), 189-196.
- Çalık, A., (2002) "Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri", Sayı: 508
- D.P.T.Ö.İ.K. Raporu, (1998) "Bor Madenleri"
- Daniel, T and Seidel, W., OCT 1994, "Effective Self-Diffusion Coefficients of C-14 Urea in a Polyphenolsulfonic Acid Cation Exchange Membrane in the Presence of Different CoCounterions", Ber Bunsen Phys Chem\_98(10), 1294-1297.
- Deson J. and Rosset R. (1968). "Extraction de Traces de Bore au Moyen de la Resine Echangeuse d'ions Amberlite XE 243." Bulletin de la Societe Chimique de France 8, 4307-4310.

- Edwards, J. O. (1953). "Detection of Anionic Complexes by pH Measurements: I. Polymeric Borates", *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6151-6154.
- Edwards, J. O., G. C. Morrison, V. F. Ross, and J. W. Schultz (1955). "The Structure of The Aqueous Borate Ion", *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 266-268.
- Edwards, J. O., H. R. Ellison, C. G. Lauro, and J. P. Lorand (1961). "Advances in The Chemistry of Coordination Compounds", The Macmillan Co., New York.
- Ersöz, M., and Kara, H., (2000). "Cobalt (II) and Nickel (II) Transfer Through Charged Polysulfonated Cation Exchange Membranes" *J. Coll. Interf. Sci.*, 232(2), 344-349.
- Grinstead R. R. and Wheaton R. M. Improved resins for the removal of boron from saline water –exploratory study. Research and Development Progress Report No. 721.
- Hayashi H., Iwasaki T., Onodera Y. And Torii K. (1991) "Boron adsorption on hydrous cerium oxide in hydrothermal conditions". In *New Developments in Ion Exchange, Proceedings of the International Conference on Ion Exchange ICIE '91, Tokyo, Japan, October 2-4,1991*, eds M. Abe, T. Kataoka and T. Suzuki pp. 553-558. Elsevier.
- Helfferrich, F., (1962), "Ion Exchange ", McGraw-Hill Book Company. Inc. USA 339-389.
- Ho, W.S.H. and Sirkar, K.K. (Eds.), (1992), "Dialysis" ,n *Membrane Handbook, Part IV*, Van Nostrand Reinhold, New York, 161-215.
- Ingel J.D.Jr; Crouch, S.R., (1988), "Spectrochemical Analysis", Prentice Hall, New-Jersey.
- Ingri, N, G. Legerstrom, M. Frydman, and L. G. Sillen (1957). "Equilibrium Studies of Polyanions II Polyboratesin  $\text{NaClO}_4$ ", *Acta Chem. Scand.*, 11, 1034-1058.
- Ingri, N. (1963a). "Equilibrium Studies of Polyanions. X. The First Equilibrium Steps in The Acidification of  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , an Application of The Self-Medium Method.", *Acta Chem Scand.*, 17, 573-580.
- Ingri, N. (1963b). "Equilibrium Studies of Polyanions. XI. Polyborates in 3,0M NaBr, 3,0M LiBr, and 3,0M KBr, a Comparisonwith Data Obtained in 3,0M  $\text{NaClO}_4$ ", *Acta Cham. Scand.*, 17, 581-589.

- Jidong, L., (1997) "Modeling of Boron Sorption Equilibrium and Kinetic Studies of Ion Exchange with Boron Solution", Submitted to the Faculty of the Graduate College of the Oklahoma State University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of DOCTOR OF PHILOSOPHY.
- Kiesche, N., A., Hooser, S.B., (1990). "Toxicology of Selected Pesticides, Drugs and Chemicals. Boric Acid. *Vet Clin North Am Small Anim Pract*", 20,2,369-373.
- Kolthoff, I. M. (1926). "The Change of The Dissociation Constant of Boric Acid with The Concentration of This Acid", *Rec. Trav. Chem.*, 45, 501-507.
- Kolthoff, I. M. And Bosch, W (1927). "The Abnormal Change in pH in Boric Acid-Sodium Hydroxide mixtures at Different Concentrations and Temperatures", *Rec. Trav. Chem.*, 46, 180-188.
- Kunin, R. and A. F. Preuss. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 3,304 (1964).
- Lapp T. W. And Cooper G. R. (1976) "Chemical Technology and Economics in Environmental Perspectives". In Removal boron from wastewater. Environmental Protection Agency Office of Toxic Substances. Institute Kansas City.
- Lyman W. R., Preuss A. F. (1957). "Boron Adsorbing Resin and Process for Removing Boron Compounds from Fluids". U.S. Patent No. 2813838 (Rohm & Haas Company).
- Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M., Hirose, Masahiko., "Development of Boron Reduction System for Sea Water Desalination" (1998), *Desalination* 118, 25-34.
- Manning, T.J., Grow, W.R., (1997), "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry", *The Chemical Educator*, Vol 2. No 1. pp 1-19.
- Matsumoto M., Kondo K., Hirata M. S., Kokubu T., Hano and Takada T. (1997). "Recovery of Boric Acid from Wastewater by Solvent Extraction. Separation Science and Technology 32(5),983-991.
- Maya, L. (1976). "Identification of Polyborate and Fluoropolyborate Ions in Solution by Raman Spectroscopy", *Inorg. Chem.*, 15(9), 2179-2184.
- McGarvey, F. x. (1995). "Use of Boric Acid in Nuclear Reactors from an ion-exchange standpoint, *Ultrapure Water*, Oct. 47-52.

- Melnik, L., Vysotskaja, O., and Kornilovich, B., "Boron Behavior During Desalination of Sea and Underground Water by Electrodialysis" (1999), *Desalination* 124, 125-130.
- Menzel, J. (1927). "Boric Acids and Alkali Borates. I. The Free Boric Acids. II. The Alkali Borates in H<sub>2</sub>O solution. *Z. Anorg. Chem.*, 164, 22.
- Mesmer, R. E., C. F. Baes Jr., and F. H. Sweeton (1972a). "Acidity Measurement at Elevated Temperatures. VI. Boric Acid Equilibria, *Inorg. Chem.*, 11(3), 537-543.
- Mesmer, R. E., C. F. Baes Jr., and F. H. Sweeton (1972b). "Boric Acid Equilibria and pH in PWR coolants, Proceedings of The 32<sup>nd</sup> International Water Conference", Pittsburgh, PA, 55-62.
- Miyoshi, H., (1998), "Diffusion Coefficients of Ions Through Ion Exchange Membrane in Donnan Dialysis Using Ions of Different Valence" *J. Membr. Sci.* 141, 101-110.
- Momii, R. K. And Nachrieb, N. H. (1967). "Nuclear Magnetic Resonance Study of Borate-Polyborate Equilibria in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* , 6, 1189-1192.
- Murray F. J. (1996). Issues in Boron Risk Assessment: Pivotal Study, Uncertainly Factors and ADIs. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine* 9, 231-243.
- Na, J. W. (1993). "Adsorption Characteristics of Boric Acid on Strong-Base Anion Exchange Resin", Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology.
- Okada, T., Ayato, Y., Yuasa, M. and Sekine, I., (1999), "The Effect of Impurity Cations on the Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes", *J. Phys. Chem. B.* 103, 3315-3322.
- Park, J. K., and Lee, K. J., "Separation of Boric Acid in Liquid Waste with Anion Exchange Membrane Contactor" (1995), *Waste Management*, Vol. 15, No. 4, pp. 283-291.
- Picincu, L. And Pletcher, D., (1998), "The Transport of Cu (II) Through a Sulfonated Styrene/di-vinylbenzene Copolymer Membrane", *J. Membr. Sci.* 147, 257-263.

- Prats, D., Chillon, M. F., Rodriguez-Pastor, M., “Analysis of the Influence of pH and Pressure on the Elimination of Boron in Reverse Osmosis” (2000), *Desalination* 128, 269-273.
- Recepoğlu, O., and Beker, Ü., (1991), “A Preliminary Study of Boron Removal from Kizildere/Turkey Geothermal Wastewater”, *Geothermics* 20 (1/2), 83-89.
- Restuccio, A., Mortensen, ME., Kelley, MT., (1992), ”Fatal Ingestion of Boric Acid in Adult. *Am Emerg Med*”, 10,6,545-547. Tüzüner A (1990) *Toprak ve Su Analiz El Laboratuvarları El Kitabı*. Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Yayını, 1990, Ankara, 255-256.
- Ross, V. F. and J. O. Edwards (1967). “The Structure Chemistry of The Borates, in *The Chemistry of Boron and Its Compounds*, by Muetterties, E. L., New York, John Wiley & Sons, Inc.
- S. Yasuda, Y. Inukai, and H. Ohba, *Bunseki Kagaku*, 42, 713, (1993).
- Sahin S., (1996), “Mathematical Model of Boron Adsorption by Ion Exchange”, *ACH: Models Chem* 133 (1-2), 143-150.
- Sahin, S., “A Mathematical Relationship for the Explanation of Ion Exchange for Boron Adsorption” (2002), *Desalination* 143, 35-43.
- Selegny, E. Ghogomu, J. N., Roux, R., Langevin, D., Metayer, M., “Carrier-Mediated, Thermal Energy Coupled, Non –Isothermal Membrane Transport. Part 1. Transfer of the Solute Boric Acid” (1994), *Journal of Membrane Science* 93, 217-227.
- Smith, R.A., “Boron Compounds” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed. (F. T. Chambell, R. Ptefferkon, and J. F. Rounsaville, Eds.), 1958, pp. 263-330.
- Song D, and Huang, L., (1987), “The Design of a 200 m<sup>3</sup>/d Deboronation System and its Field Trials on Xisha Islands”, *Water Treatment* 2, 141-147.
- Taniguchi, M., Kurihara, M., Kimura, S., “Boron Reduction Performance of Reverse Osmosis Seawater Desalination Process” (2001), *Journal of Membrane Science* 183, 259-267.
- Tissue, B.M., 2000<sup>d</sup>. “Atomic Emission Spectroscopy (AES)” (<http://www.chem.vt.edu/chem-ed/spec/atomic/aes.html>)
- Tissue, B.M., 2000<sup>f</sup>. “Arc” (<http://www.chem.vt.edu/chem-ed/spec/atomic/aes.html>)

- Toshiyuki, H. (1979). "Raman Spectra of Polyborate Ions in Aqueous Solution", J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1217-1220.
- Tyler, G., (1994), "ICP-MS, ICP-AES and AAS ? – a comparison", Varian Australia Pty Ltd., Mulgrave, Victoria, 3170, Australia.
- Wilcox, L. V., (1960). "Boron Injury to Plants", Agricultural Information Bulletin 211, USDA-ARS, Washington, D.C.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş. S., (1997) "Enstrümantal Analiz Yöntemleri", 2. Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.

## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Konya`da doğan H. Filiz AYYILDIZ, ilk ve orta öğrenimini Beyşehir`de tamamladıktan sonra, 1997 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü`nden 2001 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü`nde Yüksek Lisans Öğrenimini yapmaya hak kazandı. 2002 yılında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı, halen görevini sürdürmektedir.



**EKLER:****TEZ KAPSAMINDA GERÇEKLEŞTİRİLEN BİLİMSEL FAALİYETLER****Kongreler**

- H.F.Ayyildiz, H.Kara, S.Geigin, M.Ersöz “İyon Değiştirici Membranlarla Bor Giderilmesi” **XVII. Ulusal Kimya Kongresi** 8-11 Eylül 2003, İstanbul, *poster sunumu*.
- H.F.Ayyildiz, H.Kara “Boron Removal by Ion Exchange Membrane” **Euro Analysis XIII** 5–10 September 2004, Salamanca -SPAIN, *poster presentation*.

