

ÖZ

Sunulan bu çalışmada, Aydın yöresinde bulunan termal kaynaklardan ve Menderes Nehri'nden alınan 10 sıcak su ve 3 soğuk su örneğinde azometin-H metodu kullanılarak bor düzeyleri bulunmuş ve yine bu yerlerden alınan 11 toprak örneğinde bor düzeyleri ve türleri belirlenmiştir. Benzer fiziksel özellikler taşıyan bu toprak örneklerinde öncelikli olarak *sıcak suda çözünebilen* bor türünden bor miktarı belirlenmiş, daha sonra aynı numunelere ardışık ekstraksiyon işlemleri uygulanarak, *değişebilir, karbonata bağlanmış, Fe-Mn oksitlere bağlanmış, organik maddeye bağlanmış ve kalan* bor miktarları belirlenmiştir.

Su ve toprak örneği ile bu çalışmalar yapılırken UV-spektrofotometrik yöntemlerden olan Azometin-H kullanılmıştır. Bu yöntem için uygun pH, uygun zaman, uygun dalga boyu ve uygun derişim aralığı gibi optimum koşullar belirlenmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Bor, bor kısımları, UV, Azometin-H, termal su, ardışık ekstraksiyon.

ABSTRACT

This study was conducted to determine the amount of boron in 10 hot water and 3 cold water samples taken from thermal sources and Menderes River in Aydın region. And, also amount of boron and boron fractions on 11 soil samples were investigated from this region by using hot-water and sequential extraction methods. The boron fractions in these soils were defined as follows: *hot water soluble, exchangeable, bound to carbonates, bound to Fe-Mn Oxides, bound to organic matter and residual*.

During the studies on both water and soil samples, the amount of boron was determined by UV-spectrophotometric azomethine-H method. On determination by azomethine-H method; optimum conditions as pH, time, wavelength and concentration interval were determined.

KEY WORDS: Boron, boron fractions, UV, Azomethine-H, thermal water, sequential extraction.

İÇİNDEKİLER

ÖZ, ABSTRACT.....	I
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Bor Hakkında Genel Bilgiler.....	1
1.1.1 Bor'un tarihçesi.....	1
1.1.2 Bor'un yapısı ve özellikleri.....	3
a) Elementel bor'un elde edilişi.....	5
b) Fiziksel özellikler.....	6
c) Kimyasal özellikler.....	7
d) Nükleer özellikler.....	9
1.2 Bor ve Bileşiklerinin Doğada Bulunuşu.....	9
1.2.1 Bor'un kaynağı.....	9
1.2.2 Bor'un suda bulunma şekli.....	11
1.2.3 Bor mineralleri ve bileşikleri.....	13
1.2.4 Dünyadaki ve Türkiye'deki bor yatakları ve önemi.....	17
a) Dünyadaki bor üretimi, tüketimi ve ticareti.....	20
b) Türkiye'deki bor üretimi, tüketimi ve ticareti.....	21
1.3 Bor ve Ürünlerinin Kullanım Alanları.....	21
1.3.1 Bor ileri teknoloji ürünleri.....	24
a) Susuz borik asit (Bor oksit).....	24
b) Bor triklorür.....	24
c) Çinko borat.....	25
d) Boranlar.....	25
e) Sodyum bor hidrür (NaBH_4).....	26
f) Potasyum bor hidrür (KBH_4).....	27
g) Disodyum oktaborat tetrahidrat.....	28
h) Bor nitrür.....	29

i) Bor karbür.....	29
j) Metal borürler.....	30
k) Ferrobor.....	31
l) Bor fiberleri (Cam elyaflar).....	31
1.4 Bor'un Çevreye Olan Etkisi.....	32
1.4.1 Bor'un hayvanlara etkisi.....	33
1.4.2 Bor'un insanlara etkisi.....	35
1.4.3 Topraktaki ve sudaki bor ve bor'un bitkilere etkisi.....	36
a) Bitkilerin bor alımı.....	37
b) Bitkilerde bor noksanlığı	38
c) Bitkilerde bor fazlalığı.....	39
1.5 Jeotermal Enerji.....	41
1.5.1 Jeotermal enerjinin oluşumu.....	41
1.5.2 Türkiye'deki durum.....	41
1.5.3 Aydın'daki durum.....	42
1.6 Borun Spektrofotometrik Tayini.....	45
1.6.1 UV ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrofotometresi.....	45
1.6.2 Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi.....	48
a) Azometin-H'nin Hidrolizi.....	49
b) Schiff bazı formasyonu için optimum pH.....	51
c) Renk için optimum pH ölçümleri.....	51
d) Muhtemel reaksiyon mekanizması.....	52
e) Diğer değişkenlerin etkileri.....	52
f) Yabancı iyonların etkisi.....	53
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	56
2.1 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar.....	56
2.2 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	57
2.3 İşlemler.....	58
2.3.1 Çözeltilerin hazırlanması.....	58
2.3.2 Spektrofotometrik Azometin-H Yöntemi için optimum koşulların belirlenmesi.....	59

a) Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi için uygun zaman aralığının belirlenmesi.....	59
b) Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi için uygun pH'nın belirlenmesi.....	61
c) Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi için uygun dalga boyunun belirlenmesi.....	63
d) Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi için uygun derişim aralığının belirlenmesi.....	65
2.4 Su örneklerinin alınması ve analize hazırlanması.....	71
2.5 Su numunelerinin tayini	72
2.6 Toprak örneklerinin alınması ve analize hazırlanması.....	73
2.7 Toprak-su (1:5) karışımında pH belirlemesi	74
2.8 Topraktaki borun spesiasyonu.....	74
2.8.1 Sıcak suda çözünebilir bor türleri.....	74
2.8.2 Ardışık ekstraksiyon işlemleri.....	75
a) Değişebilir bor türleri (Kısım 1).....	75
b) Karbonata bağlanmış bor türleri (Kısım 2).....	76
c) Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri (Kısım 3).....	77
d) Organik maddeye bağlanmış bor türleri (Kısım 4).....	78
e) Kalan Bor Türleri (Residual- Kısım 5).....	79
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	81
3.1 Su Numunelerinde Bor Düzeyleri.....	81
3.2 Toprak Numunelerinde Bor Düzeyleri	84
4. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	107
ÖZET.....	109
SUMMARY.....	110
TEŞEKKÜR.....	111
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1 Kristal şekillerin denge sınırları ve yoğunlukları.....	6
Çizelge 1.2 Kristal suyu içeren boratlar.....	13
Çizelge 1.3 Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile).....	14
Çizelge 1.4 Susuz boratlar.....	14
Çizelge 1.5 Borasilikat mineralleri.....	15
Çizelge 1.6 Ticari önemi olan bor mineralleri.....	15
Çizelge 1.7 Dünya toplam bor mineral rezervi.....	18
Çizelge 1.8 Türkiye'deki toplam bor mineral rezervleri	19
Çizelge 1.9 Dünya bor mineralleri üretimi.....	21
Çizelge 1.10 Bor türevleri ve kullanım alanları.....	23
Çizelge 1.11 Üreme ve gelişmede NOAEL - LOAEL değerleri.....	35
Çizelge 1.12 Bor ihtiyaçlarına göre bazı bitkilerin gruplandırılması ve bu bitkilerden optimum verim elde edilmesi için vejetatif aksamlarında kuru madde esasına göre bulunması gereken bor miktarının sınır değerleri.....	38
Çizelge 1.13 Çeşitli bitkilerin sulama suyundaki bora karşı dayanıklılıkları.....	40
Çizelge 1.14 Sulama sularının bor derişimine göre sınıflandırılması.....	40
Çizelge 1.15 Aydın İl sınırları içerisinde bulunan jeotermal enerji kaynakları ve bu kaynaklara ait sıcaklıklar.....	44
Çizelge 1.16 Spektrofotometrik azometin-H yönteminde girişim yapan türlerin tolerans düzeyleri.....	53
Çizelge 1.17 Bor analizi için belli başlı spektrofotometrik metotlar.....	55
Çizelge 2.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.....	56

Çizelge 2.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	57
Çizelge 2.3 Uygun zaman aralığının belirlenmesindeki körün ve B standartlarının hazırlanması.....	59
Çizelge 2.4 Uygun zaman aralığının belirlenmesindeki absorbands değerleri	60
Çizelge 2.5 Uygun pH'nın belirlenmesindeki absorbands değerleri.....	62
Çizelge 2.6 Uygun dalga boyunun belirlenmesindeki körün ve standartlarının hazırlanması	63
Çizelge 2.7 Uygun dalga boyunun belirlenmesindeki absorbands değerleri	64
Çizelge 2.8 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için B standartlarının hazırlanması.....	66
Çizelge 2.9 Uygun derişim aralığının belirlenmesindeki absorbands değerleri ...	67
Çizelge 2.10 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için seçilen optimum koşullar.....	70
Çizelge 2.11 Su numunelerinin alındığı istasyonlar	71
Çizelge 2.12 Su numunelerinin ve kör çözeltilerinin hazırlanışı.....	72
Çizelge 2.13 Su numunelerinin ve kör çözeltilerinin hazırlanışı.....	72
Çizelge 2.14 Toprak numunelerinin alındığı istasyonlar	73
Çizelge 2.15 Toprakta ardışık ekstraksiyon işlemlerindeki türler.....	74
Çizelge 2.16 Toprakta, sıcak suda çözünebilir bor türleri için ekstraksiyon işlemi.....	75
Çizelge 2.17 Sıcak suda çözünebilir bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı.....	75
Çizelge 2.18 Toprakta, değişebilir bor türleri için ekstraksiyon işlemi.....	76
Çizelge 2.19 Değişebilir bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı.....	76
Çizelge 2.20 Toprakta, karbonata bağlanmış bor türleri için ekstraksiyon işlemi.....	77

VII

Çizelge 2.21 Karbonata bağlanmış bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı	77
Çizelge 2.22 Toprakta, Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri için ekstraksiyon işlemi	77
Çizelge 2.23 Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı.....	78
Çizelge 2.24 Toprakta organik maddeye bağlanmış bor türleri için ekstraksiyon işlemi	78
Çizelge 2.25 Organik maddeye bağlanmış bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı	79
Çizelge 2.26 Toprakta, kalan bor türleri için ekstraksiyon işlemi.....	79
Çizelge 2.27 Kalan bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı.....	80
Çizelge 3.1 Su numunelerinde belirlenen bor derişimleri.....	82
Çizelge 3.2 Toprak numunelerinde <i>sıcak su</i> ve <i>ardışık ekstraksiyon</i> yöntemleriyle belirlenen bor türleri ve miktarları.....	85
Çizelge 3.3 Toprak numunelerinde değışebilir bor türleri.....	88
Çizelge 3.4 Toprak numunelerinde karbonata bağlanmış bor türleri.....	90
Çizelge 3.5 Toprak numunelerinde Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri.....	92
Çizelge 3.6 Toprak numunelerinde organik maddeye bağlanmış bor türleri.....	94
Çizelge 3.7 Toprak numunelerinde kalan bor türleri.....	96
Çizelge 3.8 Toprak numunelerinde sıcak su ile ayrılan bor türleri.....	98
Çizelge 3.9 Alangüllü'den alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.....	100
Çizelge 3.10 Ömerbeyli'den alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.....	102
Çizelge 3.11 Ilıcabaşı'ndan alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.....	104

Çizelge 3.12 Menderes Nehri'nden alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri..	105
---	-----

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Azometin-H'nin yapısı.....	49
Şekil 1.2 Azometin-H'nin hidroliz mekanizması.....	50
Şekil 2.1 Bor / Azometin-H kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği.....	61
Şekil 2.2 Bor / Azometin-H kompleksi absorbansının pH ile değişimi.....	62
Şekil 2.3 pH= 5,2'lik ortamda çeşitli derişimlerdeki Bor / Azometin-H kompleksinin uygun dalga boyu grafiği.....	65
Şekil 2.4 Bor / Azometin-H kompleksinin çalışma aralığı grafiği (0,1 ppm- 100 ppm).....	68
Şekil 2.5 Bor / Azometin-H kompleksinin çalışma aralığı grafiği (0,1 ppm-1,00 ppm).....	69
Şekil 2.6 Bor / Azometin-H kompleksinin çalışma aralığı grafiği (1,0 ppm-10,0 ppm)	70
Şekil 3.1 Su numunelerinde belirlenen bor derişimleri.....	83
Şekil 3.2 Toprak numunelerinde değişebilir bor türleri.....	89
Şekil 3.3 Toprak numunelerinde karbonata bağlanmış bor türleri	91
Şekil 3.4 Toprak numunelerinde Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri.....	93
Şekil 3.5 Toprak numunelerinde organik maddeye bağlanmış bor türleri.....	95
Şekil 3.6 Toprak numunelerinde kalan bor türleri.....	97
Şekil 3.7 Toprak numunelerinde sıcak su ile ayrılan bor türleri.....	99
Şekil 3.8 Alangüllü'den alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.....	101
Şekil 3.9 Ömerbeyli'den alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.....	103
Şekil 3.10 Ilıcabaşı'ndan alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.....	104

Şekil 3.11 Menderes Nehri'nden alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.....	106
--	-----

1. GİRİŞ

Bor eşsiz ve ilgi çekici bir elementtir. Yıllar boyunca sadece teknik ve kuramsal kimyacıların değil, endüstri ve teknoloji dalında çalışan kimyacıların da ilgisini çeken bir element olmuştur (Kurtuluş, 2003).

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur.

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 yüksek derişimlerde bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01 – 1,5 ppm aralığındadır. Yüksek derişimlerde ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (Woods, 1994).

1.1 Bor Hakkında Genel Bilgiler

1.1.1 Borun tarihçesi

Bor, kelime kökeni olarak Arapça *burag/baurach* ve Farsça'da *burah* kelimelerinden gelen bir elementtir.

Tarihte ilk olarak yaklaşık 4000 yıl önce Babiller, Uzak doğudan boraks ithal etmişler ve bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Yine Mısırlıların mumyalama işlerinde, tedavi amaçlı ve değişik metalleri işlemede borakstan yararlandıkları bilinmektedir (Özsoy, 1991).

Eski Yunan ve Romalıların, boraks'ı temizlik maddesi olarak kullandıkları tahmin edilmektedir. İlaç olarak ilk defa Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır (Ediz ve Özdağ, 2001).

İki bin yıl öncesinden gelen Arapça ve Farsça yazıtlarda borakstan söz edildiği ve Sanskritçe yazılarda *tinkal* deyimini “*tincanaē*” sözcüğünün karşıladığı bilinmektedir.

Görüldüğü gibi boraks değişik uygarlıklar tarafından farklı amaçlarla kullanılmıştır. O dönemlerde, boraks daha çok alkali göllerden elde edilmiş ve ticareti yapılmıştır. Ancak boraksın kullanım alanlarına ilişkin ilk yazılı metine, 762 yılında, Mekke, Medine ve Bağdat çevresindeki Arap yerleşimlerinde rastlanılmıştır. Boraks minerali Çin’e bu tarihten kısa bir süre sonra girmiştir. Avrupa ise boraksla 12-13. yüzyılda tanışabilmiştir. 15. yüzyıla gelindiğinde, boraks ticareti Venediklilerin eline geçer. 17. yüzyıla gelindiğinde artık boraks ticaretini Hollandalılar üstlenmişlerdir. Hatta işlenmesi konusunda önemli bilgi birikimine kavuşmuşlardır.

1840 yılında, İtalya’nın Toskana bölgesindeki sıcak su kaynaklarında keşfedilen doğal borik asit (sassolit) 19. yüzyılda Avrupa pazarlarının borik asit ve boraks gereksinimini büyük oranda karşılamıştır (Bozkır, 1995).

19. yüzyılın sonlarına doğru dünyanın farklı bölgelerinde borat yatakları keşfedildi.

Bor bileşiklerinin binlerce yıldır bilinmesine rağmen element, yakın bir dönemde, 1808 yılında Humphry Davy ve Gay Lussac’ca bulunmuş ve Jacques Thenard tarafından bor trioksidin potasyum ile indirgenmesi ve borik asidin elektrolizi ile bor elde edilmiştir. Bu ilk ürünün saflık derecesi %50 olmuştur. %99 saflıktaki ilk kristalize bor 1909 yılında elde edilebilmiştir.

Ülkemizde bor cevherlerinin ilk olarak Romalılar tarafından keşfedildiği tahmin edilmektedir. Ancak gerçek anlamda bor madenciliği 1861 yılında Balıkesir-Susurluk ilçesinin Sultançayırı bölgesinde bir yabancı firma tarafından başlatılmış ve daha sonraki yıllarda da, Osmanlı Devletinin son yılları ile Cumhuriyetin ilk çeyreğinde yabancı firmalar tarafından sürdürülmüştür. 1978 yılına kadar bor cevherinin üretim ve ihracatı büyük oranda yabancı ve yerli özel şirketlerin tekelinde kalmıştır. 1983 yılında yürürlüğe giren yasayla bor madenlerinin devlet eliyle ETİBANK tarafından işletilmesi kesinlik kazanmıştır. 1998 yılında ETİBANK yeniden yapılandırılarak ETİ Holding A.Ş. adını almıştır.

1.1.2 Borun yapısı ve özellikleri

Periyodik cetvelin III A grubunda bulunan bor'un temel hal konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. Bor elementi tetragonal-hekzagonal kristal yapısında olup, doğada kristal ya da amorf halinde bulunur. Molekül kütlesi 10,81'dir ve sertliği 9,3 Mohs düzeyindedir. Bor elmadan sonra en sert elementtir ve ayrıca ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır, fakat yüksek sıcaklıklarda çok yüksektir (Kocabaş, 2002). İlk üç iyonlaşma enerjisi 800,6; 2427,1 ve 3659,7 kJmol⁻¹'dir. Elektronegatifliği ise 2 olarak belirlenmiştir.

Doğada %19,78 saflıkta ¹⁰B ve %80,22 saflıkta ¹¹B olmak üzere iki kararlı izotopa sahiptir. Her bir izotop nükleer bir spine sahiptir. ¹¹B izotopunun önemli olduğu, NMR spektroskopisinde ispatlanmıştır. İki izotopun nötron soğurma kesit alanında büyük fark olması dikkate değerdir ve bu fark endüstriyel alanlara uygulanabilir ayırma işlemlerinin gelişmesine öncülük etmektedir. Ayrılmış izotopların ticari bulunabilirliği bor kimyasında yapısal ve mekanik problemlerin çözümüne ve belirli beyin tümörlerinin tedavisi için ¹⁰B'un nötron tutma terapisinin gelişmesine yardım etmektedir (Kennedy, 1987).

Yüksek saflıktaki kristalin bor, bor trioksit ya da bor tribromit'in hidrojenle buhar fazında indirgenmesi sonucunda hazırlanabilmektedir. Kahverengimsi-siyah bir toz olan amorf bor ise trioksit tuzunu magnezyum tozu ile ısıtma süreci sonucunda elde edilebilir. Bu yöntemler ile %99,99 saflıkta bor elde edilir.

Bor metal ile ametal arası özelliklere sahip, metalik bir iletken den çok, bir yarı iletkendir.

Bor, doğada serbest olarak bulunmadığından, doğada 250'den fazla mineralle bileşik halinde bulunmaktadır. Volkanik kökenli kaynak sularında ortaborik asit ya da kolemanit türünden boratlar olarak bulunur. Silikatlar veya O₂ ile birleşmiş olarak bor tuzları da mevcuttur. Na, Ca ve Mg ile oluşturduğu bileşikleri en yaygındır. Bu bor minerallerinden en önemlileri yapılarında değişik oranda bor oksit (B₂O₃) içeren "tinkal", "kolemanit" ve "üleksit"dir.

Borun oksijene karşı ilgisinin yüksek olmasından dolayı, pek çok değişik oksijen bileşikleri oluşturmuştur. Basitten karmaşığa sonsuz sayıda değişik molekül yapılarına sahip olabilen bor-oksijen bileşiklerine “borat” denir. Mineral sayısının fazlalığı bu özelliğinden dolayıdır. Gelecekte bu sayının, ölçüm aygıtlarının duyarlılığının artması, bilgisayar donanımının gelişmesi, dolayısıyla minerallerin kristal yapılarının daha büyük bir kesinlikle ayırt edilebilmesiyle daha da artması beklenebilir.

Bor ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı bir madendir (Bozkır, 1995).

Kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile tepkimeye girmemektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile tepkimeye girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile bornitrit (BN), bazı metaller ile magnezyumborit (Mg_3B_2) ve titanyum diborit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşturulabilmektedir.

Borun bu özelliklerinin yanında bitkiler için önemli bir mikro gıda olma özelliği de vardır. Çiçeklenme polen üretimi, tohum ve meyve gelişimi, bitki kanallarında şekerlerin hareketi için önemlidir. Ayrıca kalsiyum gereksinimlerini de düzenlediği bilinmektedir.

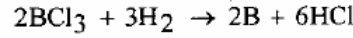
Komşusu karbon ve köşegen bağlantılı silisyumla benzerlik gösterir. Karbon ve silisyum moleküler bileşiklerinde kovalent yapıya eğilim gösterirler, fakat bor daha az değerlik elektronlarına sahip olduğundan farklılık gösterir (Greenwood,1997).

Yer kabuğunda, derin ve yüzey sularında eser miktarda bulunan bor elementi, ortalama 3 ppm’lik derişime sahiptir.

a) Elementel bor'un elde ediliŖi

Elementel bor'un elde edilmesine iliŖkin bilgiler aŖağıda verilmektedir.

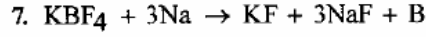
1. Elementel bor 1808 yılında Gay-Lussac ve Thenard tarafından B_2O_3 'ün potasyum ile indirgenmesiyle elde edilmiŖtir.
2. Weintraub (1909), iki bakır elektrot arasında oluŖturulan bir elektrik arkından BCl_3 'ü geçirirken H_2 ile indirgeyerek, % 99,8 saflıkta bor elde etmiŖtir. Bu bor toz ve erimiŖ paletler halindedir.



4. Van Arkel (1930), BBr_3 'ü ısıtılmıŖ volfram teli üzerinde, 1300 °C'da, hidrojen akımında ayrıştırarak siyah kristalize saf bor elde etmiŖtir.
5. Bor kristal halinde, bor hidrür ve bor triklorür karıŖımının ısıtılmıŖ volfram-tantal alaŖımı veya titan bir tel üzerinden geçirilmesi ile elde edilebilir.
6. Hugh S.Cooper (1939), saf bor'un endüstriyel çaptaki üretimi için iki yöntem kullanmaktadır.

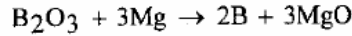
i) Potasyum tetrafluorobor (KBF₄), erimiŖ potasyum klorür banyosu içinde elektroliz edilir. Anot; ısıya dayanıklı alaŖımdan yapılmıŖ grafit astarlı bir pota, katot; düşük karbonlu demir plaka veya Ŗilindirdir. Grafit anot ayrıŖmayı önlemek için su ile soğutulur. Akım gerilimi 6-12 volt, akım Ŗiddeti 3000 amper, akım verimi %75'dir. Anotta klor açığa çıkar. Potasyum klorürden ayrıŖan potasyum, potasyum tetrafluorobor'ı indirgeyerek elementel Bor'a dönüŖtürür, katotta bor ayrılır KF potada sürekli olarak artar. Ele geçen bor yıkanıp kurutulduktan sonra kaba kristalli bir görünümdedir ve %99,41 B; %0,29 C; %0,20 Fe içerir.

ii) ErimiŖ haldeki KBF₄ ve B_2O_3 karıŖımı elektroliz edilir. Anotta oksijen çıkar ve karbonla birleŖir. Ele geçen ürün ince kristallidir. 325 mesh eleğın altına geçebilir. %99,7 B, % 0,05 C, %0,15 Fe içerir.

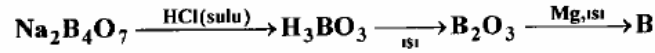


denklemine göre elde edilebilir.

8. Amorf Bor, B_2O_3 'ün Mg ile indirgenmesiyle elde edilebilir.



İşlem Boraks'tan başlayarak şöyle özetlenebilir:



b) Fiziksel özellikler

Bor elementinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi, bir taraftan kompleks polimerler oluşturması, diğer taraftan yapısındaki safsızlıkların giderilememesi nedeniyle güçlükler göstermiştir. Bu konuda gerçekçi değerler J.G.Bower tarafından verilmiştir (Balkı, 1982).

Periyodik sistemin 5. elementi olan borun, bir amorf hali ve bilinen 3 kristal şekli vardır. Aşağıda belirlenmiş olan kristal şekillerin denge sınırları ve yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 1.1 Kristal şekillerin denge sınırları ve yoğunlukları

Sıcaklık	Kristal Şekli	Yoğunluğu
<800 °C	Amorf	< 2,30
800-1100 °C	α-rombohedral	2,46
1100-1300 °C	tetragonal	2,31
>1300 °C	β-rombohedral	2,35

Elementin iyonizasyon enerjisi, 8,296 eV/atom, elektronegatiflik değeri ise 2,0' ye çok yakındır. Dolayısıyla bor elementi, C ve H atomları ile kovalent bileşikler vermeye oldukça yatkındır.

Oldukça yüksek bir erime noktasına sahip olan elementin, kaynama noktası da çok yüksektir. Bu özellikler, elementin polimerik işlemlerde bor lifleri halinde kullanılmasını sağlar. Elde edilen bor lifleri yüksek gerilme ve eğilme mukavemetlerine sahiptirler ve sertlikleri oldukça fazla olup elmasın 10 değerini aldığı Mohs sertlik cetveline göre 9,3'tür. Bu özelliklerinden dolayı bor liflerinin endüstride oldukça yaygın kullanım sahaları vardır (Gedikbey et al., 1978).

Borun donuk bir metalik parlaklığı vardır, elektriği iyi iletmez. Sıcaklık yükseldiğinde iletkenlik artar. Bor ve buna benzer davranış gösteren Silisyum, Germanyum gibi maddelere *yarı iletkenler* denir. Yarı iletkenlik şu şekilde açıklanabilir; oda sıcaklığında elektronlar merkezi atoma çok sıkı bağlanmışlardır, sıcaklık yükseldikçe bunlar serbest hale geçerler ve kristal içinde hareket edebilirler. Sıcaklık yükseldikçe serbest hale geçen elektronların sayısı da gittikçe artar. Bu nedenle, sıcaklık yükseldikçe kristal örgünün titreşimleri daha büyük bir direnç gösterse de iletkenlik artar (Muettetries, 1967).

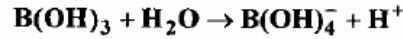
c) Kimyasal Özellikler

Elementel bor doğada serbest olarak bulunmaz, yapay bor ise amorf ve kristal yapısında olmak üzere iki şekilde elde edilebilir. Amorf bor, siyah veya kahverengi toz şeklinde, kristal bor ise siyah, sert ve kırılmandır (Sarız ve Nuhoglu, 1992).

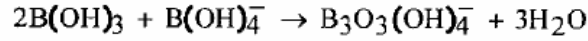
Bor amorf halde ve iyice toz haline getirildiği zaman oldukça aktif bir karakter gösterir. Sıcakta doğrudan doğruya halojenlerle, oksijenle, azotla ve elektrik fırınında karbonla birleşir. Metallerle de yine sıcakta borürler oluşturur. Bileşiklerinin hepsi de kovalent bağlar ile oluşan bileşiklerdir.

Oda sıcaklığında, flor ve derişik nitrik asit gibi kuvvetli oksitleyiciler bir yana bırakılırsa bor inerttir. Bunun yanında sodyum hidroksit ve sodyum nitrat gibi alkali oksitleyici karışımlar ile reaksiyon verir. Oksijene karşı ilgisi fazla olduğundan oksijenli bileşikleri indirger. Borun bütün tuzları elektron alıcıdır, bu nedenle de Lewis asidi özelliği gösterirler ve bazı organik reaksiyonlarda asit katalizörü olarak kullanılırlar. Yarı

metallerin oksitleri genelde asidiktir ve bor oksitleri de aynı özelliktedirler. B_2O_3 sulandırıldığında borik asidi oluşturur. Borik asit monobazik bir asit olup dayanıksızdır.



Borik asit tuzları kompleks yapı gösterirler ve sulu ortamda BO_3^{3-} anyonu halinde bulunmazlar. Sulu ortamda borik asit derişimi yaklaşık 0,02 M'dan daha fazla olduğunda triborat iyonları oluşur (Balkı, 1982).



Borik asit ısıtıldığı zaman kütleinde azalma olur ve önce metaborik aside (HBO_2), sonra ısıtmaya devam edilirse bor okside (B_2O_3) dönüşür. Bu sebeple, borik asiti sabit tartıma getirmek için ısıtmak uygun değildir.

Volkanik gazlar içinde ve sıcak kaynak sularında bor miktarının yüksek olduğu bilinir. Örneğin, Türkiye ve ABD'deki bor yataklarının bulunduğu bölgelerdeki sıcak kaynak sularında bor miktarı 100 ppm'in üzerindedir. Bu bulgular araştırmacıları borun kaynağının magmaya bağlı olduğu görüşünü savunmaya itmiştir. Ayrıca denizsel tortuların bor içeriğinin magmatik kayalardakinden daha fazla olduğu görülür.

Bundan çıkarılacak sonuç, denizsel tortuların deniz suyundan aldıkları bor miktarının, denize karalardan taşınandan daha fazla olduğudur. Bu çelişki, denizlere karalardan taşınanın dışında, bol miktarda başka kaynaklardan borun geldiğini kanıtlar (Saniz ve Nuhoğlu, 1992).

d) Nükleer özellikler

Bor elementinin iki kararlı izotopu, ^{10}B ve ^{11}B ve ayrıca üç tane de kısa ömürlü suni radyoaktif izotopu ^8B , ^{12}B ve ^{13}B vardır. Suni radyoaktif izotoplarının ömürleri bir saniyeden daha azdır.

Normal bor elementi, %18,83 oranında ^{10}B ve %81,17 oranında ^{11}B izotoplarının karışımıdır. ^{10}B izotopu nükleer kimyada çok önemli bir yere sahiptir. ^{10}B izotopu nükleer reaktörlerde nötron tutucusu olarak kullanılmaktadır. ^{11}B 'in bu özelliği ^{10}B 'a göre daha azdır. Nötronlara karşı korumada; (nötron bombası ve nükleer reaktörlerde) hidrojen zengin polimer maddelerin ^{10}B ile meydana getirdikleri karışımlar kullanılmaktadır. Çünkü nötron, enerjisini ancak atom numarası küçük olan elementlerle yapmış olduğu çarpışma sayesinde kaybetmektedir. ^{10}B izotopu da nötron absorblamak suretiyle bu işe yardımcı olabilmektedir (Muetterties, 1967).

1.2 Bor ve Bileşiklerinin Doğada Bulunuşu

1.2.1 Borun kaynağı

Bor yer kabuğunda yaygın olarak bulunmayan elementler arasında yer alır. Yer kabuğunun %0,001 - 0,003' ünü oluşturmaktadır. Deniz sularında 3 ppm ile 6 ppm arasında bora rastlanır. Bor doğada serbest halde bulunmayıp, alkali ve toprak alkali borathidratları ve borik asit halinde bulunabilmektedir. Doğada magmatik kayalarda borosilikatlar turmolin gibi mineraller halinde görülürler. Tortularda bor daha yaygındır. Granitte ton başına yaklaşık 3 gram bulunurken, killerde bu miktar 300 grama kadar çıkar. Magmada bulunan borun bir kısmı magmatik kayaların içinde borosilikat olarak kalmaktadır. Volkanik getirimlerle yüksek sıcaklıkta buhar şeklinde atmosfere, daha düşük sıcaklıkta hidrosfere karışır. Atmosferde bortrihalojenürler halinde bulunduğu zannedilen borun, yağmur sularıyla hidrosfere döndüğü kabul edilmektedir. Diğer taraftan magmatik ve

metamorfik kayaların bozunmasıyla oluşan bor, borik asit ve boratlar şeklinde hidrosfere taşınır (Kayadeniz, 1985).

Bor mineralleri genellikle yaşlı kuşaklarda teşekkül etmektedir. Bununla beraber bor mineralleri içeren taşlara da rastlamak mümkündür. Bu volkanik taşlar genellikle dazit ve andazitlerdir. Sedimanter tabaka manzarası gösteren tuf ve volkanik killerden ibaret ara katlarda bulunmaktadır. Bütün bu tabakaların en üstünde altere olmuş kalkerler bulunur ki, bunların bor minerallerini kalsiyum elementi verdiği ve bu suretle absorbe oldukları kabul edilmektedir. Bor yataklarında en üstte kalker ve daha sonra sırasıyla marn, volkanik ara katlı cevherli killeri, taban marnları, volkanik tuf, dazit, andazit gelir. Andazitler en altta olmalarına rağmen genç taşlardır. Mevcut sedimanların altına sonradan girerek mineralizasyona sebep olduğu anlaşılmaktadır.

Bor minerallerinin oluşumunu üç grupta toplayabiliriz:

- a) Magmatik kökenli oluşum: Magma içinde bulunan borun, efüzif ve intruzif kayaların oluşumu sırasında mineralleşmesiyle oluşmuşlardır. Örneğin: sassolit minerali $B(OH)_3$.
- b) Sedimenter kökenli oluşum: Kayaların içindeki tabii bor tuzlarının deniz veya göllere taşınması ve sonradan suların buharlaşmasıyla tuzların çökmesi sonucu oluşur.
- c) Karmaşık kökenli oluşum: Magmatik etkinlikler, termal sular ve hidrotermal olaylarla sedimantasyon sonucu oluşurlar. Kolemanit minerali böyle bir oluşum örneğidir (Gökbora, 1985).

Bazı yüksek yapılı bitkilerin gelişmesinde çok önemli yeri olan bor, toprakta bulunmasa bile bu bitkiler tarafından hidrosferden alabilmektedir. Bitki ve hayvanların ölmesi, bozunması sonucu açığa çıkan bor hidrosferde toplanmaktadır.

Bu açıklamaların ışığında üç kaynaktan bor oluştuğu söylenebilir:

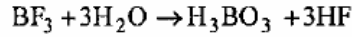
- 1) Kayaların fiziksel veya kimyasal etkenler nedeniyle ayrışmaları ve içlerindeki borun borik asit veya çözünebilir boratlar halinde serbest kalması ve yataklanma havzalarında taşınmasıyla,

2) Volkanik faaliyetler sonucu oluşan buhar ve çözeltilerden,

3) Bitkilerin çürümesiyle oluşur.

Dünyada halen volkanik bölgelerde ve bazı aktif volkanlardan çıkan buhar ve sıcak sularda önemli oranlarda borik asit veya bor halojenürleri tespit edilmiştir.

Bu faaliyetler sonucu çıkan buhar ve sıcak sularda borat yataklarının oluşabilmesi için yeterince borik asit ve bor halojenürleri mevcuttur. Volkanik buharlarda bor yüksek sıcaklıkta ve sıcak sularda muhtemelen borik asit halinde bulunur. Halojenürler su buharının etkisiyle aşağıdaki denklemler gereğince borik asite dönüşürler:



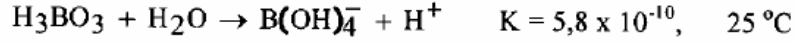
Volkanik kaynaklı borun göl sularına karışması iki şekilde olabilir:

- a) Göl dibi hareketlerinde çıkan bor, buhar ve çözeltilerin doğrudan doğruya göl sularına karışmasıyla,
- b) Gölün çevresinde meydana gelen göl altı hareketleriyle hemen hemen aynı yaşta olan, karasal püskürmelerin gevşek malzemesi içindeki borun borik asit veya çözünebilen boratlar şeklinde yüzey sularıyla taşınarak göl sularına ulaşmasıdır.

Türkiye'de ve dünyada bazı göl sularında boraks tuzları bulunur. Örneğin; Van gölü, Amerika'nın Kaliforniya eyaletindeki bazı göller (Helvacı, 1983).

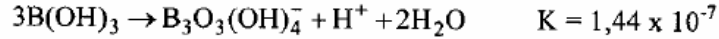
1.2.2 Borun Suda bulunma şekli

Bor, normal olarak suda borik asit ve boraks iyonları halinde bulunur. Borik asit, çok zayıf ve özel yapıya sahip monobazik bir asit olup sulu çözeltide proton vermez fakat elektron alır (Lewis asidi) ve OH^- iyonları tutar.

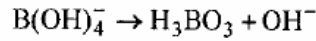


Borik asidin iyonizasyon sabiti (K), derişimin artmasıyla büyür. Sulu çözeltide toplam bor derişimi 0,025 M'dan az ise (% 0,1 B₂O₃ veya 270 mgB/L) ortamda sadece H₃BO₃ ve B(OH)₄⁻ iyonunun bulunduğu belirtilmiştir (Ingri, 1957). Bor derişimi 0,025 ile 0,6 M arasında ve ortamın pH'ı da nötral veya alkali (6,0-11,0) ise ortamda B₃O₃(OH)⁻₄, B₅O₆(OH)⁻₄, B₂O₃(OH)²⁻₆ ve B₄O₅(OH)²⁻₄ gibi poli anyonik türler bulunur.

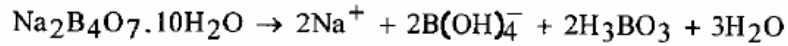
0,025 M'dan daha büyük bor derişimlerinde birbirini tutan polimerik türlerin oluşmasıyla çözeltinin pH değeri de artmaktadır.



Borik asit, çok zayıf bir asit olduğundan borat iyonları protonlarla benzerlik gösterirler. Borat tuzu çözeltileri birkaç iyonik tür içerdiği halde tetrahedral B(OH)₄⁻ iyonları genellikle hakimdirler. Çözeltiler alkali olup serbest borik asit içerirler.



Boratlar suda çözündükleri zaman, ortamda borik asitle beraber diğer polimerik türler de bulunur. Örneğin boraksın sudaki çözeltisinde aşağıdaki iyonlar bulunur.



Borik asit ve boratların sudaki çözünürlükleri sıcaklıkla artmaktadır (Badruk, 1998). Borik asit 25 C'de 1 litre suda 55 g çözüldüğü halde 100 °C'de 287 g çözünür. Bu değer, kolemanit için 25 °C'de 2,5 – 3,0 g, 100 °C'de ise 38 g kadar olmaktadır. Boraks için ise bu değerler 25 °C'de 30 g, 100 °C'de ise 250 g civarında değişmektedir (Balkı,1982).

1.2.3 Bor mineralleri ve bileşikleri (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001)

Bor elementi, doğada değişik oranlarda Bor Oksit (B_2O_3) ile 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen; ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunurlar ve bu elementlerine göre sınıflandırılırlar. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; *Tinkal*, *Kolemanit*, *Üleksit*, *Probertit*, *Borasit*, *Pandermit*, *Szaybelit*, *Hidroborasit* ve *Kernit*'tir. Bor madenleri, topraktan çıkarıldıktan sonra, yıkanıp ve kırılıp kullanıma hazır duruma gelebilmektedir. Çizelge 1.2'de kristal suyu içeren boratlar yer almaktadır.

Çizelge 1.2 Kristal suyu içeren boratlar

Borat	Formülü
Kernit (razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Sborgit	$NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$
Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot H_2O$
Nobleit	$CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$
Gowerit	$CaB_6O_{10} \cdot 5H_2O$
Florovit	$CaB_2O_4 \cdot 4H_2O$
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$
Tercit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 2H_2O$
Ginorit	$Ca_2B_{14}O_{23} \cdot 8H_2O$
Pinnoit	$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$
Kurnakavit	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$
İnderit	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$
İnderborit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 11H_2O$

Çizelge 1.3’de bileşik boratlar yer almaktadır.

Çizelge 1.3 Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile)

Borat	Formülü
Teepleit	$\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	$\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	$\text{Ca}_2\text{BO}_8(\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$
Suseksit	MnBO_3H
Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Viserit	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5 (\text{OH}, \text{Cl})_4$
Lüneburgit	$\text{Mg}_3 (\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	Ca_2BAs
Sulfoborit	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 1.4’de susuz boratlar yer almaktadır.

Çizelge 1.4 Susuz boratlar

Borat	Formülü
Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{BO}_{15}(\text{OH})_3$
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Nordenskiöldine	CaSnB_2O_6
Rodozoit	$\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$
Varvikit	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$

Çizelge 1.5'de borosilikat mineralleri yer almaktadır.

Çizelge 1.5 Borasilikat mineralleri

Akzinit grubu	(Ca, Mn, Fe, Mg) $3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$
Bakerit	$Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)_3H_2O$
Kapelenit	$(Ba, Ca, Ce, Na)_3(V, Ce, La)_6(BO_3)_6Si_3O_9$
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	$CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	$Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$
Grandidiyerit	$(Mg, Fe)Al_3BSiO_9$
Hornilit	$(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Hovlit	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
Manondonit	$LiAl_4(AlBSi_2O_{10})(OH)_8$
Melanoserit	$Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$
Scarlesit	$NaBSi_2O_6H_2O$

(Industrial Minerals and Rocks, 1979)

Çizelge 1.6'da verildiği gibi ticari öneme sahip olan bor mineralleri; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermiit, borasit, szaybelit, hidroborasit gibi minerallerdir.

Çizelge 1.6 Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Mineral	Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, ABD
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$	51,0	Kırka, ABD., Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49,6	Kestelek, Emet, ABD
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 1.5H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, ABD
Pandermiit (Priscit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Almanya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41,4	BDT (Eski SSCB)
Hidroborasit	$CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$	50,5	Emet

(Eti Holding, 2002)

a) Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2,5; özgül ağırlığı 1,7 g/cm³ ve B₂O₃ içeriği % 36,6 dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir (Önem, 2000).

b) Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3; özgül ağırlığı 1,95 g/cm³ ve B₂O₃ içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlesinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada ise Arjantin ve ABD'de bulunur (Önem, 2000).

c) Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B₂O₃ içeriği % 43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (Önem, 2000).

d) Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B₂O₃ içeriği % 49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (Önem, 2000).

e) Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42'dir. B_2O_3 içeriği % 50.8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek de, dünyada ise ABD'de bilinen birçok yatak vardır (Önem, 2000).

f) Pandermit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayı ve Bigadiç yataklarında Pandermit gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği % 49,8'dir (Önem, 2000).

g) Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki impüritelere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur (Önem, 2000).

1.2.4 Dünyadaki ve Türkiye'deki bor yatakları ve önemi

Bor rezervlerinin çoğunluğunun Türkiye'de daha sonrada ABD, Rusya, Çin ve Güney Amerika gibi ülkelerde toplanmış olmasına karşılık bor tüketiminin birçok dallara ve dünyanın her ülkesine kadar yayılmış olması bor'u önemli bir stratejik madde yapmıştır. Hiçbir maddenin bor ve ürünleri kadar sanayide kullanım alanı olmamıştır. Hareketli mekanik aksamdan cam'a, fiber optik'e, yalıtımdan yakıta kadar halen bilinen 250 kadar kullanım alanı mevcuttur. Buradan da anlaşılacağı gibi bor minerali stratejik bir zenginliktir (Bor Raporu, 2003).

Ekonomik boyutlardaki bor yatakları, bor'un oksijenle bağlanmış bileşikleri halinde daha çok Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır. Bor minerallerinin içeriğindeki yüzde B_2O_3 (susuz borikası) dağılımı farklıdır. Gerek rezerv büyüklüğü gerekse mineral çeşitliliği ve kalitesi yönünden Türkiye diğer ülkelerden daha şanslıdır. Çizelge 1.7'ye bakıldığında bunu rahatlıkla görebiliriz. Burada ülkelerin toplam rezerv ve görünür rezerv miktarları gösterilmiştir.

Çizelge 1.7 Dünya toplam bor mineralleri rezervi (x 1000 ton B_2O_3)

Ülke	Görünür Rezerv	%	Toplam Rezerv	%
Türkiye	60.000	32,26	150.000	31,52
ABD	40.000	21,51	80.000	16,81
Rusya	40.000	21,51	100.000	21,01
Çin	25.000	13,44	47.000	9,87
Şili	8.000	4,30	41.000	8,61
Peru	4.000	2,15	22.000	4,62
Bolivya	4.000	2,15	19.000	3,99
Arjantin	2.000	1,07	9.000	1,89
Yugoslavya	2.000	1,07	7.000	1,47
İran	1.000	0,54	1.000	0,21
TOPLAM	186.000	100,00	476.000	100,00

(U.S. GS Mineral Commodity Summaries, 2002)

Ülkemizde işletilmekte olan başlıca bor minerallerinden tinkal; Eskişehir-Kırka, kolemanit; Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek; üleksit ise Balıkesir-Bigadiç'de bulunmaktadır.

Kırka'daki tinkal cevheri yaklaşık %25-26 civarında B_2O_3 ihtiva etmekte, çıkarılan cevher Kırka'daki 1.150.000 ton/yıl cevheri işleyecek kapasitedeki tesislerinde zenginleştirilerek B_2O_3 oranı %32-33'e yükseltilmekte ve tane büyüklüğüne göre sınıflandırılmaktadır. Kırka Tesis, 1975 yılından beri faaliyettir.

Emet'te bulunan ve yaklaşık %28 ile %37 arasında B_2O_3 ihtiva eden kolemanit yataklarından çıkarılan cevher ise toplam 1.200.000 ton/yıl cevheri işleyecek kapasitedeki "Konsantratör Tesisinde" yıkanarak B_2O_3 oranı %43-45'e yükseltilmekte ve ürün sınıflandırılmaktadır.

Bigadiç yöresinde bulunan ve ortalama %30-32 civarında B_2O_3 ihtiva eden ham kolemanit cevherini zenginleştirerek B_2O_3 oranını %40-44'e yükselten, cevher zenginleştirme tesisi 1979 sonundan beri işletmede olup, kapasitesi 600.000 ton/yıl ham cevherdir.

Kestelek İşletmesinde de 200.000 ton/yıl ham cevher zenginleştirme kapasiteli deriştirme tesisi faaliyet göstermektedir.

Bugün, ETİ Holding A.Ş. ve U.S.Borax ikilisi toplam dünya bor talebinin %70'ini karşılamaktadır. Şu anda bor ürünleri ile ilgili olarak dünyada bir rezerv sorunu bulunmamaktadır. Türkiye'de bulunan rezervleri Çizelge 1.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.8 Türkiye'deki toplam bor rezervleri

Rezerv yeri	Rezervler (milyon ton cevher)	Rezervler (milyon ton B_2O_3)
Bigadiç	935	330
Emet	545	200
Kestelek	7	3
Kırka	520	140
TOPLAM	2007	673

(Eti Holding, 2002)

a) Dünyadaki bor üretimi, tüketimi ve ticareti

Dünyada bor üretimi %100 B₂O₃ bazında 1,5 milyon ton civarında olup, bu üretimin %39'u U.S.Borax (Borax Argentine dahil), %31'i de ülkemizde ETİ Holding A.Ş. tarafından gerçekleştirilmektedir. Bor üretiminde 1970'de 770.000 ton civarında olan üretim, 1995'den itibaren yılda 1,5 milyon tona yükselmiştir. Bu artışın önemli bir kısmı Türkiye'deki üretim artışından ve rafine tesislerden ileri gelmiştir.

Cevher üretiminde Türkiye haricinde diğer ülkeler %30-40'lık payı bölüşmektedirler. Bunun büyük çoğunluğu da ABD'ye aittir.

Dünya bor tüketim miktarı, üretim gibi 1970'den bu yana ikiye katlanmış olup, bu miktara sabit yıllık artışlarla değil, daha ziyade yoğun talep dönemlerinin sonucu olarak ulaşılmıştır.

Dünya borat tüketiminin %43'ü, fiberglas ve cam sektöründe, %19'u deterjan sektöründe, %11'i seramik sektöründe tüketilmektedir. Kuzey Amerika'da cam endüstri tüketimin %50'sini, Avrupa'da deterjan endüstrisi tüketimin %85'ini, Latin Amerika ve Asya'da da tüketimin çoğunluğunu seramik endüstrisi oluşturur.

Batı Avrupa'daki en önemli tüketiciler, Batı Almanya, İngiltere, Fransa, Belçika, İtalya ve Hollanda'dır. Bu ülkeler bor gereksinimi ABD ve Türkiye'den karşılamaktadırlar.

ABD ve Türkiye rezervlerde olduğu gibi dünya bor ticaretinin de odak noktasını oluştururlar. Bu pazarda en çok söz sahibi olan ABD'nin avantajı, piyasaya çeşitli ve yeterli ürün sürme kapasitesinde olmasıdır. Dünya bor ticareti yönünden Hollanda'nın bir özelliği vardır. Bu ülke ABD'den Batı Avrupa'ya satılan bor ürünlerinin deposu ve dağıtım noktasıdır. U.S. Borax and Chemicals şirketinin bu ülkedeki çok modern depolama, yükleme, boşaltma tesisleri, Batı Avrupa'daki alıcılara çok küçük siparişleri de karşılayacak durumdadır (Bor Raporu, 2003).

Dünya bor minerallerinin 1999'dan 2002 yılına kadar üretim miktarlar ülkelere göre Çizelge 1.9'da verilmiştir.

Çizelge 1.9 Dünya bor mineralleri üretimi (x1000 ton cevher)

Ülkeler / Yıllar	1999	2000	2001	2002	
	Miktar	Miktar	Miktar	Miktar	%
Türkiye	1.410	1.400	1.500	1.500	31,60
ABD	1.220	1.070	1.050	1.200	25,29
Rusya	1.000	1.000	1.000	1.000	21,08
Arjantin	350	360	500	500	10,05
Şili	200	340	338	330	6,95
Çin	110	105	150	150	3,16
Bolivya	10	35	34	35	0,74
Peru	30	30	30	30	0,63
İran	1	4	1	1	0,02
TOPLAM	4.331	4.344	4.603	4.746	100,00

(Roskill, 2002)

b) Türkiye'deki bor üretimi, tüketimi ve ticareti

Bor rezerv ve üretimindeki avantajlarımıza karşın dünya bor ticaretinden aldığımız pay oldukça düşündürücüdür. 1,5 milyon ton/yıl civarında olan dünya bor (B_2O_3 olarak) üretiminden ETİ Holdig ve U.S. Borax birbirlerine nispeten yakın paylar alırken, yaklaşık 1,2 milyar USD/yıl olan pazardan U.S. Borax'ın aldığı %65'lik pay, ETİ Holding'in %21 olan payından 3 kat daha fazladır. Bunun sebebi, ETİ Holding'in 350.000 ton/yıl rafine bor ürünü satışına karşılık, U.S. Borax'ın 1,3 milyon ton/yıl rafine ürün satışı gerçekleştirmesidir.

Ülkemizde bor tüketimi oldukça düşük seviyelerdedir. Üretilen bor madeninin %80-85'ini, rafine bor'un ise %70-80'ini ihraç etmekteyiz. Türkiye'de bor madeni satışı daha fazladır. Bu madenleri rafine bor ürünlerine dönüştürüp ihraç etmek daha karlı olacaktır. Türkiye'den ihraç edilen tinkal cevheri ortalama 140\$ iken ürün olarak ithal edilen, 817\$ değerindedir (Bor Raporu, 2003).

1.3 Bor ve Ürünlerinin Kullanım Alanları

Binlerce yıldan beri giderek daha fazla sayıda alanda yararlanılan bor kendine özgü yapısı ve özellikleriyle sanayinin vazgeçilmez ham maddelerindendir. Son yıllarda,

bilim ve teknolojiadaki baş döndürücü gelişmelerle birlikte bor'un ileri teknolojilerde çok büyük avantajlar sağladığı keşfedilmiştir.

Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken, geriye kalan %90 oranındaki kısmı bor cevherlerinden üretilen borat ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Dünyada bor tüketimi yüksek olmasına karşın tüketim alanları ülkelere göre çarpıcı şekilde sektörel bazda değişim göstermektedir. Bor bileşikleri ABD'de ana tüketim sektörü, izolasyon ve cam sanayi iken, Avrupa ülkelerinde sabun ve deterjan sektörü, Japonya'da fiberglas ve tekstil sektörüdür.

Bor ürünleri; cam, kimya ve deterjan, seramik ve polimerik malzemeler, metalürji ve inşaat, gıda ve tarım gibi alanlara ek olarak uzay ve hava araçları, askeri araçlar, füzeler, radarlar, iletişim teknolojileri, nanoteknolojiler, otomotiv sanayii ve enerji olmak üzere birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bor, özellikle ileri teknoloji ürünlerinde önemli teknolojik yeniliklerin yapılmasını ve geliştirilmesini sağlayan anahtar element rolünü üstlenmiştir. Bor ve bileşiklerinin özellikle bilgi (iletişim) teknolojileri, otomotiv sanayii ve enerji alanlarında çok önemli rol oynadığı bilinmektedir. Bu alanlarda araştırmalar devam etmekte ve yeni üstün özellikli ürünler geliştirilmektedir.

Bor, ilave edildiği malzemelerin katma değerlerini olağanüstü derecede yükseltmekte, bu nedenle bugün sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır. Gelişen teknolojiler, bor kullanımını ve bora bağımlılığı artırmakta, bor'un stratejik mineral olma özelliği giderek daha da belirginleşmektedir. Dünyada yıllık bor tüketiminin kullanıldığı alanlar yüzde olarak; %41 izolasyon, fiberglas, ve tekstil sanayinde, %13 seramik ve bileşikleri sanayinde, %12 deterjan ve temizlik sanayinde, %8 metalürji sanayinde, %7 tarım sanayinde ve %19'da diğer sahalarda kullanılmaktadır. Bor ve türevlerinin oldukça geniş bir yelpazede yer almaktadır. Hemen hemen hayatımızın her evresinde karşımıza çıkan bor'un kullanım alanları Çizelge 1.10'da gösterilmiştir.

1.3.1 Bor ileri teknoloji ürünleri (Bor Raporu, 2003)

Ham ve rafine ürünler dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren metotlar ile rafine bor ürünleri kullanılarak dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan 175 civarında Bor Sektöründe nihai ürün olarak da sınıflandırılan “Özel Bor Bileşikleri” mevcuttur. Bu özel bor bileşiklerin her biri farklı sektörlerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır. Bor, bor alaşımları, bor tuzları ve organometalik bor kompleksleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesidirler ya da başka maddelere katılarak onlara ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırılırlar. Bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanlarını; Susuz Borik Asit (Bor Oksit), Sodyum Bor Hidrür, Potasyum Bor Hidrür, Boranlar, Metal Borürler, Disodyum Oktaborat Tetrahidrat, Bor Triklorür, Çinko Borat, Metalik(Elementel) Bor, Ferrobor, Bor Karbür, Bor Nitrür ve Bor Fiberleri olarak sıralayabiliriz.

a) Susuz borik asit (Bor oksit)

Bor bileşikleri içinde bor yüzdesi en fazla olan bileşik Bor oksit'tir. Borik asitin iki aşamada dehidrasyonu yöntemiyle, önce borik asit suyunu kaybederek metaborik asit'e dönüşmesi, daha sonra metaborik asit dehidrasyona uğrayarak bor oksidi oluşturmasıyla, üretilmektedir. Susuz borik asit olarak da bilinen Bor oksit, en derişik bor kaynağı olarak bir çok özel bor kimyasallarının üretiminde ağırlıklı olarak % 56,28 B_2O_3 içeren borik asit (H_3BO_3) yerine işlem sırasında ürünün kalitesini etkileyen su buharı çıkmaması nedeniyle kullanılmaktadır.

b) Bor Triklorür

Endüstriyel ölçekte klor gazının 1035°C'de döner fırında boraks ve ham petrol artığı karışımı ile reaksiyona sokulması ile elde edilen Bor Triklorürün (BCl_3) tümü ABD'de olmak üzere üretimi 350 Ton/Yıl'ın üzerindedir.

c) Çinko Borat

En yaygın olarak kullanılan Çinko Borat bileşiğinin ticari adı Firebrake ZB olup $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formülize edilmektedir. Ana üretici US Borax'tır. Bununla birlikte bir çok farklı kimyasal formüle sahip farklı ticari isimlerle bilinen $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ZB 112), $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZB 237), $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ (ZB 325) vb. Çinko Boratlar mevcuttur.

Alev geciktirici olarak pazarının Avrupa'da %2/yıl, Kuzey Amerika'da ise %4/yıl büyüyeceği tahmin edilmektedir. En büyük üreticilerden birisi olan US Borax bu alanda %15/yıl'lık bir büyüme hedeflemiştir. ABD'de Çinko Borat fiyatları 1985 yılında 1100 US\$/ton iken 1999 yılında 2180 US\$/ton'a yükselmiştir. Çinko boratın alev geciktirici malzeme olarak en fazla kullanılan alüminyum trihidrat ile birlikte kullanımının yaygınlaşarak artması, alümina trihidrat, magnezyum hidroksit, kalay oksit ve melaminlerde performans geliştirici olarak kullanılması çinko boratın gelecek yıllarda tüketiminin artmasını teşvik eden faktörlerdendir.

d) Boranlar

Enerji hammaddesi olarak ve buna dayalı teknolojilerde kullanılan Bor'un bileşiklerinden olan Boranlar, B_nH_{n+4} yapısındaki bor hidrürlerin genel adıdır. En önemlileri; B_2H_6 diboran (Te -166°C , Tb $-92,5^\circ\text{C}$), B_5H_9 pentaboran (Te $-45,8^\circ\text{C}$, Tb $58,5^\circ\text{C}$) ve $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ dekaboran (Te $98,8^\circ\text{C}$, Tb 213°C).

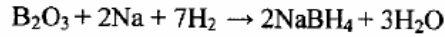
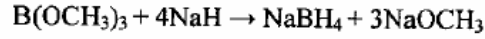
Boranların üretimi için kullanılan yöntemler şu şekilde sıralanabilir:

- 1) NaBH_4 'ün bor florür ile reaksiyonu ($3\text{NaBH}_4 + 4\text{BF}_3 \rightarrow 2\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{NaBF}_4$).
- 2) NaBH_4 'ün asitlerle (H_2SO_4) etkileşimi.
- 3) BCl_3 'ün H_2 ile 450°C 'de Cu-Al katalizatör üzerinde hidrürleşmesi.
- 4) Boroksidin H_2 ortamında Al/ AlCl_3 yardımı ile doğrudan redüksiyonu.

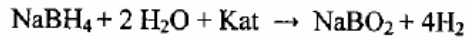
Termal stabilitesi yüksek boranlar ise; diboranların 120-240 °C sıcaklıkları arasında H₂ vererek pirolizi ile üretilirler. Diboran ise aminboranlar, karboranlar ve çok sayıda organobor bileşiklerinin çıkış noktasıdır.

e) Sodyum bor hidrür (NaBH₄)

Hidrojen enerjisi kullanımında bir devrim yaratacak olan alkali karakterli çözücülerde kararlı bulunabilen bir sodyum tuzu olan Sodyum bor hidrür, trimetoksiboran'ın sodyum hidrür ile reaksiyonuyla üretilmektedir:



Genel olarak alkali borürler ve metal hidrürler hidrojen taşıyıcı özelliğe sahiptir. NaBH₄, Asitler ve sulu asitler içinde H₂ vererek oksitlenir. Bu arada suyu da indirgeyerek fazladan H₂ çıkışına neden olur. Bünyesindeki hidrojenin yanı sıra sudan da hidrojen parçalanmasını sağlar. Böylece hem taşıyıcı hem de üretici niteliktedir.



Sodyum bor hidrür, ağırlıklı olarak özellikle geri kazanılan kağıtların mürekkeplerinden arındırılmasına yönelik yüksek kaliteli kağıtların beyazlaştırılması, parlaklaştırılması amacıyla tüketilmektedir. Kağıt hamurunda klorür içermeyen maddelerin kullanılması için kağıt endüstrisi üzerinde çevreci baskılar şiddetini giderek arttırması sodyum bor hidrür gibi klorür içermeyen beyazlatıcı maddelerin giderek artan miktarlarda kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Gerek gazete kağıdı ve gerekse renkli baskılamaya uygun olan hafif kaplamalı magazin kağıdının üretiminin artması nedeniyle, bunların beyazlatılmış mekanik hamuru üretiminde kullanılan sodyum bor

hidrürün tüketimine olan talep artmıştır. Sodyum bor hidrürün diğer bir avantajı kağıt hamurundan uzaklaştırılmak zorunda olmamasıdır.

Öte yandan, endüstrideki atık sulardan safsızlıkların arındırılması ve ağır metallerin bu sulardan arındırılarak kazanılmasında sodyum bor hidrür kullanılması düşük maliyet ve pratiklik açısından bir avantaj teşkil etmektedir. İlaç sanayiinde ve bazı bor kimyasallarının üretiminde indirgeme kimyasalı olarak, cilt bakımı ve ev ürünlerinde istenmeyen kokulara, renk değişimine yol açması nedeniyle organik kimyasallardan metal iyonlarının, karbonil ve peroksit safsızlıklarının arındırılması, düşük maliyetli kimyasal çözelti olarak pamuğun ve pamuk-polyester karışımlarının sürekli boyanma işlemlerinde performansın artırılması, ilaç, vitamin ve kozmetiklerin üretimi, alkol üretiminde, keton ve yüksek alkollerden koku ve renk gidermede, olefinlerin stabilizasyonu sodyum bor hidrürün diğer önemli kullanım alanlarıdır.

Sodyum bor hidrürün iyi bir hidrojen kaynağı olması nedeniyle füze katı yakıtlarında, yüksek enerjili jet motorlarda ve roketlerde saf hidrojen kaynağı olarak kullanımı konusundaki çalışmaların açıklanan sonuçları oldukça çarpıcıdır. Bir yakıt hücresi) üreticisi olan Millennium Cell, sodyum boratlardan sodyum bor hidrür üretilmesi prosesinin araştırılması ve sodyum bor hidrürün bir yakıt kaynağı olarak kullanılması konusunda US Borax ile bir anlaşma imzalamıştır.

Bugün yarısı ABD’de olmak üzere dünya sodyum bor hidrür tüketimi 2000 ton/yıl civarındadır. Tüketim hızı iki rakamlı hanelere çıkmıştır.

Dünyada Sodyum bor hidrür patentli bazı marka isimleri ile satılmaktadır: Borol (kağıt Sanayiinde), Sws (ilaç sanayiinde), Venmet (atık sularında), Venpure (organik kimyasalların arındırılması), Venvat ve Venhit (pamuk işlemlerinde).

f) Potasyum bor hidrür (KBH_4)

Potasyum bor hidrür (KBH_4), birçok alanda sodyum bor hidrür’ün yerine kullanılmaktadır. Özel olarak, tekstil boyalarının, Antibiyotiklerin, steroid preparatlarının, vitaminlerin, üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca,

trialkil boran, diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak, organik bileşiklerdeki OH-gruplarının korunmasında, alkoller, fenoller, dioller, şekerler ve diğer bileşiklerdeki OH-gruplarının hızlı gazometrik tayininde, inorganik, kompleks ve organik tuzların kristalin hidratlarındaki su içeriğinin tayininde ve tuz ile şeker hidratlarının dehidrasyonunda Potasyum bor hidrit kullanmaktadır.

g) Disodyum Oktaborat Tetrahidrat

Disodyum oktaborat tetrahidrat, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) uygulama alanlarına göre farklı ticari isimlerle pazarlanmaktadır. Bunlar; borlu gübre olarak kullanılan *sulubor*, kereste korunmasında böcek ve mantar öldürücü olarak kullanılan *timbor* ve alev önleyici malzeme olarak kullanılan *polybor*.

İnce pudra şeklinde piyasaya sürülen sulubor, borlu gübre olarak toprakta direkt olarak kullanılır. Su içerisinde hızla çözünür ve çözelti halinde uygulanabilir. Bu nedenle kullanım kolaylığı açısından tüketici tercihlidir. Borun çözünebilirliği yüksek olduğu için, yağmur suyuyla topraktaki bor yıkanır ve bu nedenle toprakta bor eksikliği doğar. Sulubor, kumlu veya gevşek yapılı toprakta veya bor azlığı olan topraklarda uygulanabilir. Ürünlerin beslenebilmesi ve yabancı otların kontrol altında tutulması gibi iki amaç istendiğinde hektar başına 3-5 kg bor veya 15-25 kg sulubor kullanılır.

ABD, Japonya, İspanya, Hollanda ve Fransa'da solubor (borlu gübre) üretimi yapılmakta olup, Sulubor'un başlıca kullanıcıları; ABD, İspanya, Kuzey Avrupa Ülkeleri, Brezilya, Hindistan ve Filipinler'dir. İspanya, Arjantin gibi dünyada borlu gübre kullanan bir çok ülkede borlu gübre takviyesi olumlu sonuçlar vermiş ve verimi yükselmiştir.

Dünya çapında, tarımsal uygulamalarda boratların tüketiminin toplam 90.000 ton/yıl olduğu ve yılda yaklaşık %4 büyümeye göstereceği beklenmektedir.

h) Bor nitrür

Yoğunluğu $2,27 \text{ g/cm}^3$, ergime sıcaklığı 3000°C , beyaz renkte bir bileşik olan Bor Nitrürün kullanım alanı; yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme, iyi termal şok direnci, yüksek elektrik direnci, mikrodalga geçirgenliği, talaşlı imalata uygunluk, büyük ölçüde kimyasal olarak inert ve yüksek yüzey gerilimi gibi bazı özellikleri nedeniyle oldukça geniştir.

Bor nitrürün, beyaz grafit diye de adlandırılan Hegzagonal Bor Nitrür (α -BN) ve elmasan sonra en sert malzeme olarak bilinen Kübik Bor Nitrür (β -BN) olmak üzere iki farklı kristal formu mevcut olup, bunlar çok farklı fiziksel özelliklere sahiptirler ve çok farklı uygulamalarda kullanılırlar.

Hegzagonal bor nitrür, çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı (inert atmosferde 3000°C 'ye kadar, hava ortamında 1400°C 'ye kadar) olup ısı şok direnci oldukça yüksek, birçok ergimiş metal veya cürufur, ergimiş camlar tarafından ısılatılma özelliği düşüktür. Yüksek sertliğe, mükemmel elektrik yalıtım özelliğine ve ısı direncine sahiptir.

Hegzagonal bor nitrür 900°C 'de sıvı B_2O_3 içinden NH_3 gazı geçirilerek veya borik asitin, bor oksitin veya bor tuzlarının amonyum klorit, kalsiyum siyanamidle (veya sodyum, kalsiyum, potasyum siyanid) basınç altında ısıtılmasıyla elde edilir

Kübik bor nitrür, elmasın aksine yüksek ısı dirence sahip olup, 1370°C 'ye kadar sıcaklıklara dayanıklıdır. Elmas gibi çok yüksek ısı iletkenliğe sahiptir. Mekanik şoklara karşı dayanımı yüksektir.

Kübik bor nitrür, hegzagonal bor nitrürün 1400°C ve 1700°C 'ler arasında yüksek basınç altında ısıtılmasıyla elde edilir.

i) Bor karbür

Metalleri sektöründe yaygın kullanım alanları olan diğer önemli bir bileşik Bor karbür'dür. Yoğunluğu $2,51 \text{ g/cm}^3$, ergime sıcaklığı 2450°C , çekme dayanımı 155 N/mm^2 (980°C)- 162 N/mm^2 (1425°C), bükülme mukavemeti 345 N/mm^2 ve basma

mukavemeti 2850 N/mm^2 olan Bor karbür (B_4C) yalnızca HF , H_2SO_4 , HNO_3 karışımlarında yavaş da olsa çözünebilmekte, bazı metaller, metal hidrürler ve metal oksitlerle borürler oluşturmaktadır. 3A ve 6A grubunun bazı metalleri, lantanitler ve Aktinitler bor ve karbonla güçlü borokarbür fazlar oluştururlar. 4A ve 5A dibortürleri bor karbürle reaksiyona girmezler.

Bor Karbür üretimi; 2600°C 'de karbonlu direnç fırınında reaksiyona sokulması veya Susuz borik asit, grafit veya kok tozu ile ark ocağında birlikte ergitilmesiyle elde edilmektedir.

j) Metal borürler

Periyodik tabloda bulunan bir çok element bor ile bileşik oluşturmaktadır. Bunlar metal borürler olarak bilinmektedir. Ticari olarak en önemli metal borürler TiB_2 , ZrB_2 , WB , ToB_2 , NiB , CoB_2 , CrB_2 , MoB_2 , VB_2 ve AlB_2 ' dir. Metal Borürlerin üretimi için bilinen beş yöntem vardır:

- 1) Metalik bor tozu ile istenen metal veya metal hidrür tozunun karışımının $1100\text{-}2000^\circ\text{C}$ 'de elektrik ark fırınında ergitilmesi
- 2) Borik asit ve metal oksit karışımının inert atmosferde alüminyum, silis, magnezyum, karbon ile indirgenmesi sonucu
- 3) Alkali veya toprak alkali boratları ile istenen metali içeren ergitilmiş tuz elektrolizi ortamında yaklaşık 1000°C 'de metal borür sentezleme
- 4) Grafit veya refrakter metal yüzeyinde buhar karışımlarından katı alaşım çöktürme.

Metal borürlerin yoğunlukları $4,5(\text{TiB}_2)\text{-}15,3(\text{WB}) \text{ g/cm}^3$, sertlikleri $1150(\text{CoB}_2)\text{-}3750(\text{WB})\text{HV}$, ergime sıcaklıkları ise $1020(\text{NiB})\text{-}3040(\text{ZrB}_2)^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Metal borürler; yüksek mukavemete, yüksek sertliğe, yüksek dayanıma, yüksek ergime noktasına ve kimyasallara karşı yüksek dirence sahiptirler.

k) Ferrobor

Hammadde olarak bor oksit, borik asit veya bor cevherlerinin (özellikle kolemanit, bor oksit ve borik asit) kullanıldığı ferrobor üretimi; ya şarj olarak Cevher+Fe talaşı+kok+kuartz karışımının kullanıldığı elektrik ark fırını'nda "karbotermik redüksiyon" ile (Yüksek karbonlu Ferrobor) ya da şarj olarak bor oksit+hematit+Al tozu+ateşleyici (BaO_2 veya $KClO_4+Al$) karışımının kullanıldığı "Alüminatermik Redüksiyon" yöntemiyle (düşük karbonlu yüksek alüminyumlu ferrobor) üretilmektedir.

Ferrobor alaşımlarındaki (Fe_2B , FeB) en önemli bileşenler B, C, Si ve Al'dir. % 12-21 arasında değişen B oranına göre; yoğunlukları 6,3-7 g/cm³, mikrosertlikleri 1600-1950 Vickers, ısıl iletkenlikleri 0,1-0,3 W/cm K, ergime sıcaklıkları 1389-1550°C ve Curie sıcaklıkları ise 598-1015 K arasında değişmektedir. Teknik kalitede ferroborun çeşitli kimyasallar karşısındaki davranışı saflılık oranına çok bağlıdır. Fe_2B , HCl ile boran oluşumu altında çözünür. Saf FeB ise tüm sıcaklıklarda HCl ve H_2SO_4 'e karşı dayanıklıdır, HNO_3 içinde ise tümüyle çözünür. FeB ve Fe_2B azot gazı ile 350°C'nin üzerinde BN oluşturmak üzere reaksiyona girer. Nemli havalarda parlak gümüş renk kaybolup mat gri renk alır. Damıtılmış sıcak su ferrobor ile reaksiyona girer.

Fe-B sisteminde % 0,04-4,2 B içeren alaşımlar ve yüzeyinde ince FeB tabakası olan borlanmış çelikler 800-1000°C'ye kadar oksidasyona dayanıklıdır.

Ferroborun kullanıldığı önemli alanlardan biri de Nd-Fe-B (Neodyum Ferrobor) mıknatıslarıdır. Nd-Fe-B mıknatısları ticari olarak en yüksek mukavemete ve yüksek kalıcı akı yoğunluğuna sahiptirler.

l) Bor fiberleri (Cam elyaflar)

Cam Elyaf'ın günümüzde üç çeşit üretimi mevcuttur: Tekstil Tipi Cam Elyaf, İzolasyon Tipi Cam Elyaf (cam yünü, kaya yünü) ve Optik Tipi Cam Elyaf.

Tekstil tipi cam elyaf; yüksek çekme ve çarpma direncine sahip, ateşe karşı dayanıklı, ağırlıkça hafif, kimyasal reaksiyonlara karşı dirençli ve ucuza mal edilebilen

bir malzemedir. Hem dokuma amaçlı olarak, hem de cam elyaf (kompozit) oluşturmak için kullanılabilir. Otomotiv sanayiinde otomobillerin tampon, çamurluk gibi dış aksamalarında ve koltuk, ön panel gibi iç aksamalarında, motor bölümünde ve hava giriş manifoldlarında, Elektronik sektöründe baskı devrelerinde ve diğer elektrik yalıtım uygulamalarında, İnşaat sektöründe duvarlarda mahfaza panellerinde, sıhhi tesisatlarda, banyo malzemelerinde, duvar kaplamalarında, alev geciktirici örtülerde, yüzme havuzlarında ve yayalar için köprülerde, kapı imalinde, boru yapımında ve yakıt tanklarında, kimyasal depolarda, tarımsal aletlerde ve endüstriyel makinalarda, koruyucu kask gibi spor aletleri ve deniz ulaşım araçlarında ve takviyeli polyester üretiminde kullanılır.

Cam elyaf takviyeli termoplastikler, malzeme taşıma ve stoklama işleminde kullanılan tahta paletlerin yerini de almaktadır. İzolasyon Tipi Cam Elyaf; ısı yalıtıcı olarak binaların çatı, tavan ve duvarlarına döşenir, zeminlerin altındaki ve tavanların üstündeki boşluklarda, odalar arasındaki bölme duvarlarda akustik izolasyon olarak, boru, kazan ve tank kaplamalarında ve otomobillerin izolasyon panellerinde kullanılır.

%61 SiO₂, %3 Al₂O₃, % 14 Na₂O ve % 22 B₂O₃'ten oluşan Borosilikat Optik Tipi Cam Elyaf, temel olarak telekomünikasyon alanında kullanılır. Kuzey Amerika'da özel cam pazarında optik cam elyafının payı 1996 yılında % 32,5 olarak gerçekleşmiştir.

1.4 Bor'un Çevreye Olan Etkisi

Bor çevrede yaygın olarak bulunmakta ve gıdalar yolu ile insanlar tarafından alınmaktadır. Ancak bu kaynaklarla alınan dozlar, insanlarda ve hayvanlarda akut toksisiteye neden olacak düzeyde değildir. Oysa, örneğin, borik asit ürünlerinin kaza ile alımı saç dökülmesi, dermatit, sindirim sistemi bozuklukları ve ölüme bile sonuçlanabilir.

Bor ürünlerinin çevreye olumsuz etkileri diğer sanayi sektörlerine oranla çok daha düşük düzeydedir. Hatta; kemoterapi sonrası radyoaktif maddelerin etkisini azaltmak

üzere kullanımı, insan ve canlılara gerekliliği nedeniyle çevre dostu sayılabilecek elementlerdendir. Birçok ülkede mineral takviyesi amacıyla insanlar için bor tabletleri üretilmeye başlanmıştır. Tarımda kullanımı da aynı şekilde gelişime açık görülmektedir.

Bor, insanlarda beyin gelişiminden kemik gelişimine, menapozdan alerjiye ve metabolizmaya kadar birçok işlevinden dolayı günlük olarak alınması gereken elementlerden birisidir. İnsanlar günlük bor ihtiyacını sulardan ve yiyeceklerden karşılamaktadırlar. İnsanlar tarafından günlük alınan bor miktarı 1,2 mg/gün olarak tahmin edilmektedir. Global düzeydeki içme sularında kabul edilebilen bor seviyesi ise 0.1 - 0.3 mg/L'dir (WHO,1998). Yetişkin insanların; güvenilir olarak günlük alabileceği bor miktarı ise 1-13 mg/gün olarak kabul edilmektedir (Nielsen,1997). Borların insan ve hayvanlarda; kanserojen etkisi saptanamamıştır (WHO,1998).

1.4.1 Borun hayvanlara etkisi

Borun hayvanlara etkisini incelemek maksadıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar borun hayvanlar üzerindeki etkisinin bor miktarı ve temas süresine bağlı olduğunu göstermiştir.

Bulgulara geçmeden bu tür deneylere ilişkin bazı noktaları hatırla tutmakta yarar vardır. Şöyle ki:

- Fare, rat ve kobay gibi denekler birkaç yüz gram, tavşan gibileri birkaç kilo ağırlığındadırlar.
- Genelde doğadan uzak laboratuvar ortamında yetiştirilmiş olup deneycinin planına uygun koşullarda deneye tabi tutulurlar.
- Değişik hayvan türleri sonuçları farklı çıkabilir.
- Deneycinin gözlem ve yorumu bir başkasınınkinden ayrı olabilir.

Kısaca, deneylerin pek değerli bilgi sağladıkları doğru olmakla birlikte sonuçların insan için aynen geçerliliğini ileri sürmek yerinde değildir.

Bor elementi genellikle borik asit şeklinde ya yem veya sulara katmak yahut hortumla doğrudan mideye bırakılmak suretiyle verilir. Sonuçlar bor miktarı yanı sıra süreye bağlı kalarak kısa, orta ve uzun vadeli etkiler diye gözden geçirilir.

Hayvanlar için öldürücü doz hayvan türüne göre 1,2-3,45 g/kg arasında değişmektedir. 2500 mg/L derişimi büyümeyi önlediği için zararlı olduğu gözlenmiştir. Farelerin, tavşanların ve ratların borik asiti ağızdan alması durumunda düşük toksisite gözlenmektedir. Göz ve deride tahriş çözeltinin alkaliliğine bağlıdır (Neilsen, 1997). Ağız yoluyla kg vücut ağırlığına 3000-4000 mg gibi pek yüksek dozlar ratlarda kısa sürede depresyon ve titremeler yaratmakta ve hayvanı ölüme götürmektedir. Ayrıca farelerde ishal, köpeklerde kusma gibi belirtiler de gözlenmektedir (Mastromatteo and Sullivan, 1994).

Kronik etkilerin incelenmesi ağızdan bor alımının ratlarda büyüme, ölüm oranı ve üremelerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Genç ratlarda içme suyundaki % 0,25 B ancak 30 günde büyümeyi durdurucu etki göstermiştir ve otopsilerinde patolojik lezyona rastlanmamıştır. Yine ratlarla yapılan çalışmalar borun 2 kuşak boyunca önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Solunum yoluyla alınan boraks tozlarının deney domuzlarına etkisi incelenmiş ve bir anormalliğe neden olmadığı bulunmuştur. Ratlarda havadaki 100-500 mg/m³ B ancak dört hafta sonra idrardaki kreatinde bir miktar artışa neden olmuştur. Havadaki 10 hafta 470 mg/m³ veya 24 hafta 77 mg/m³ B'un etkisi olmadığı bulunmuştur (Heindel et al., 1992).

Balıklar üzerine etkisi düşük toksisite olarak vasıflandırılmaktadır. Bazı larva ve böceklerin imhasında bor iyonu uzun süreden beri kullanılmaktadır. Balıkların daha yüksek derişimleri tolere edebileceği, örneğin 5000 mg/L borun alabalıkta sadece derinin koyulaşmasına neden olduğu veya küçük tatlı su balıklarında hiçbir etki yapmadığı gözlenmiştir. Küçük deniz balıklarının 20 °C de 6 saat süreyle damıtık suda 18 g/L- 19 g/L veya sert suda 19-19,5 g/L bor iyonu ile teması öldürücü doz olarak tespit edilmiştir. Bir süt ineğine 40 gün boyunca 16-20 g/gün borik asit verilmesi durumunda herhangi bir etki gözlenmemiştir (EPA,1986).

Araştırmalarda iki ana kavram geliştirilmiştir (Leblond and Clermont, 1952):

- 1- NOAEL: Olumsuz etkinin gözlenmediği bor düzeyi.
- 2- LOAEL: Olumsuz etkinin gözleendiği en düşük bor düzeyi.

Çizelge 1.11 Üreme ve gelişmede NOAEL - LOAEL değerleri

Etki	Tür	LOAEL (mg/kg)	NOAEL (mg/kg)	Kaynaklar
Erkek üreme sisteminde gerileme	Rat		87	Leblond and Clermont, 1952
Üreme sisteminde körelim ve beyin/tiroid oranında artma	Rat	58,5	17,5	Weir and Fisher, 1972
Sperm sayısında düşüklük	Fare	19,2		Fail et al., 1991
Kusurlu (sakat) doğum	Rat	13,6		Heindel et al., 1992
Gelişmede toksisite	Fare	79	43	Heindel et al., 1992
Doğumdaki düşük vücut ağırlığı	Rat	26		Ku et al., 1993
Kusurlu (sakat) doğum	Rat	13,3	9,6	Price et al., 1996
Kusurlu (sakat) doğum	Tavşan	43,8	21,9	Price et al., 1996

1.4.2 Borun insanlara etkisi

Vücuda nasıl girerse girsin, % 90-95 kadarı vücutta birikmeden hemen üre ile dışarı atılmaktadır. Yani vücutta pek tutulmamaktadır. Yalnızca, kemik, tırnak ve kıllarla karaciğer ve dalak gibi organlarda biraz birikmektedir (Şaylı, 98).

Yapılan araştırmalar borun toksik etkisinin çok düşük olduğunu göstermiştir. Borun akut etkisi 15-30 g boraks veya 2-5 g borik asit doğrudan alınırda ortaya çıkmaktadır. Kronik etkisi açısından günde 3 g borik asit veya 5 g boraksın etkisinin olmadığı, 5-10 g boraksın sadece protein metabolizmasını etkilediği ve idrardaki azot miktarını arttırdığı gözlenmiştir (Moseman, 1994).

Borun toksik etkisi yetişkinlerde baş ağrısı, kusma, ishal, heyecan veya depresyon çocuklarda ise daha çok havale, koma gibi beyin zarı tahribi etkileri şeklinde görülmektedir. Parmak uçlarında görülen pembe renk, bor ile zehirlenmeye işaret eden karakteristik görünüşlerdir (Mc Kee and Wolf, 1963).

Bazı kaynaklarda bor tozlarıyla temas eden işçilerin sperm sayısında düşüklük, cinsel hayatlarında gerileme olduğu iddia edilmiştir. Ancak ülkemizde ve dünyada yapılan pek çok araştırmada borun kısırlığa yol açmadığı sonucuna varılmıştır (Şaylı, 98).

Borun insan vücudu için çok yararlı etkileri olduğu da tespit edilmiştir. Borun kalsiyum ve D vitamini olmak üzere vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynadığı, kalsiyum ve magnezyumun azalmasını önleyerek kemik yapısını koruduğu belirlenmiştir. Ayrıca küçüklerin öğrenme yetenek ve okul becerilerinin artmasına katkıda bulunduğu, sportif performans ve atletik yapının gelişmesi için tablet şeklinde bor alındığı bilinmektedir.

1.4.3 Topraktaki ve sudaki bor ve borun bitkilere etkisi

Bor, bitkiler için mutlak gerekli olan mikro besin elementlerinden birisidir. Bora tepkileri bakımından bitkiler arasında çok büyük farklılık olmakla birlikte bitkilerde noksanlık veya toksisiteye neden olan toprak bor seviyeleri arasında çok az bir fark vardır. Bu nedenle, mikro besin elementleri (Fe, Zn, Mn, Cu, B, Mo, Cl) arasında, bor noksanlığı ve toksisite belirtileri bitkilerde en yaygın olarak görülenlerin başında gelmektedir (Sakal and Singh, 1995).

Toplam bor içeriği yüksek, ya da bitki ve toprak özelliklerine bağlı olmakla birlikte 4 mg/L'den (hububatlar gibi hassas bitkiler için 1 mg/L) daha fazla bor içeren sular ile sulanan, ayrıca drenajı yetersiz veya tuzlu topraklar bitkiler için toksik etki yapacak düzeyde alınabilir bor kapsarlar. Bunun yanında aynı iklim topraklarında özellikle bor ile pH ve CaCO₃ arasındaki ilişkiler başta olmak üzere bazı toprak özelliklerine bağlı olarak bor noksanlığı görülmektedir (Keren and Bingham, 1985).

Tarım topraklarındaki bor noksanlığı veya fazlalığı, bitkilerde beslenme bozukluklarının ortaya çıkması, sonuç olarak da verim ve kalitenin azalmasına neden olduğu gibi bitkiler vasıtasıyla insan ve hayvanların sağlıklarını da etkiler. Bu nedenle

gelişmiş ülkelerde ilgili kuruluşlar veya çiftçi ve besiciler topraklarındaki bor seviyelerini devamlı kontrol ettirmektedirler (Gezgin et al., 2002).

a) Bitkilerin bor alımı

Bitkiler tarafından bor esas olarak pasif absorpsiyon yoluyla iyonlaşmamış borik asit (H_3BO_3) şeklinde alındığına inanılmıştır. Ancak bor, aktif absorpsiyon yoluyla borat iyonları [$B(OH)_4^-$, $H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-}] şeklinde de alınmaktadır (Wilcox, 1958).

Borun pasif ve aktif absorpsiyon yoluyla alınma durumları üzerindeki tartışmalar günümüzde de sürmektedir. Bitki bünyesine alınan bor transprasyonuna bağlı olarak ksilem iletim boruları içerisinde bitkide tepe noktalarına kadar taşınır.

Bitkilerin bor alımı ve ihtiyaçları arasında büyük farklılıklar vardır. Bu durum, borun kök ve vejetatif aksamda hücre duvarlarının yapısını oluşturan bileşiklerle kuvvetli bir şekilde kompleksler oluşturması ve oluşan bu komplekslerin büyüklüğü, ayrıca bitkilerin su kullanımı arasındaki farklılıklar ile ilgilidir. Bor bitkilerde;

1- Hücre duvarlarının yapısını oluşturan pektin ve lignin bileşiklerinin sentezlenmesi ve bunlarla kompleksler oluşturarak ince fakat dayanıklı veya kuvvetli bir hücre duvarının oluşumunu sağlamak,

2- Şekerlerin sentezi ve taşınması,

3- Hücre uzaması, hücre bölünmesi ve nükleik asit (RNA ve DNA) metabolizması,

4- Biyomembranların yapısal ve fonksiyonel özelliklerini kazanması ve korunması,

5- Fenol metabolizması,

6- Solunum,

7- Hormon metabolizması ve

8- Karbonhidrat ve protein metabolizması üzerinde önemli ve belirgin fonksiyonlara sahiptir (Marschner, 1995).

b) Bitkilerde bor noksanlığı

Bitkilerin bor içerikleri; bitki özellikleri, toprağın elverişli bor miktarı, borun elverişliliğini etkileyen toprak özellikleri, ışık şiddeti ve iklim özellikleri gibi faktörlerin etkisi altındadır.

Kültür bitkileri bor içerikleri bakımından önemli farklılıklar gösterir (Çizelge 1.12). Çizelge 1.12'den de görülebileceği gibi genellikle çift çenekli bitkilerin bor içerikleri tek çenekli bitkilere göre daha fazladır. Bor noksanlığı için kritik düzeyler kuru maddede mg/kg (ppm) olarak buğdaygillerde 5-10 mg B iken, çift çenekli bitkilerde 20-70 mg B ve haşhaş ve benzeri bitkilerde ise 80-100 mg B şeklinde rapor edilmiştir (Bergmann, 1992).

Bitkilerin değişik organları içerisinde bor en fazla yapraklarla üreme organlarında ve en az da kök, meyve ve tohumlarında bulunur. Bitki bünyesinde bor immobildir. Bu nedenle bitkiler topraktan yeterli miktarda bor alamamaları durumunda noksanlık belirtileri önce genç yaprak, organ ve büyüme noktalarında ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 1.12 Bor ihtiyaçlarına göre bazı bitkilerin gruplandırılması ve bu bitkilerden optimum verim elde edilmesi için vejetatif aksamlarında kuru madde esasına göre bulunması gereken bor miktarının sınır değerleri.

Hassas bitkiler		Yarı dayanıklı bitkiler		Dayanıklı bitkiler	
Bitki	mgB/kg k.m.	Bitki	mgB/kg k.m.	Bitki	mgB/kg k.m.
Buğday	6 - 17	Ispanak	25 - 60	Şeker pancarı	35 - 200
Arpa	6 - 21	Biber	25 - 75	Elma	25 - 50
Yulaf	14 - 24	Domates	40 - 80	Yonca	35 - 80
Buğday	6 - 10	Marul	23 - 60	Hıyar	30 - 100
Mısır	5 - 25	Şeftali	20 - 60	Kırmızı pancar	30 - 85
Soya fasulyesi	21 - 55	Armut	20 - 70	Kabak	25 - 75
Bezelye	30 - 70	Kiraz	20 - 100	Lahana	25 - 75
Fasulye	25 - 80	Asma	30 - 60	Ayçiçeği	29 - 125
Çilek	23 - 50	Soğan	25 - 75	Kereviz	25 - 50
Patates	21 - 75	Kayısı	25 - 70	Turp	40 - 100

(Keren and Bingham, 1985; Bergmann, 1992)

Bor noksanlığında, belli bir gizli açlık döneminden sonra hemen hemen bütün bitkilerde öz veya kök çürüklüğü, sürgün gelişmesinin durması, boğum aralarının kısılması ve rozet teşekkülü gibi gözle görülebilir belirtilerin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Kurak ve yarı kurak bölge topraklarında bor, hem noksanlığı hem de toksisitesi yönüyle bitkisel üretimde sorun olan bir elementtir.

Borun bitkilerde eksik olması bağlayıcı dokuları etkilediğinden, bitkilerde çeşitli dokuların meydana geliş ve gelişmelerinin normal olarak gerçekleşmesini engellemekte, ürün kalitesi ve verimini azaltmaktadır. Aynı zamanda bitkilerin su düzeni bozulmakta ve karbonhidrat iletimi zorlaşmaktadır. Köklerin normal gelişmesi için kalsiyum yanında fazla miktarda bor iyonuna ihtiyaç vardır (Wilcox, 1958).

Nitekim son yıllarda bor noksanlığının; insanlarda beyin fonksiyonlarının özellikle de hafıza kaybı ve koordinasyonun azalmasına, insan ve hayvanlarda eklem hastalıkları, bağırsak iltihaplanması, kemiklerden aşırı P ve Ca serbestlenmesi sonucu osteoporozis gibi bazı hastalıklara neden olduğu bilimsel olarak ortaya konulmuştur (Schauss, 1996).

Bu nedenle gelişmiş ülkelerde ilgili kuruluşlar veya çiftçi ve besiciler topraklarındaki bor seviyelerini devamlı kontrol ettirmektedirler. Ülkemizde de bitkisel üretimin ekonomikliliği, toprakların verimliliğinin artırılması veya korunması ve insan ve hayvanların sağlığı bakımından tarım topraklarının hem bor hem de diğer besin elementi durumlarının devamlı takip edilerek gerekli uygulamalar yapılmalıdır.

c) Bitkilerde bor fazlalığı

Borun fazla bulunması da bitki gelişmesini geciktirir veya tamamen öldürür. Bor iyonu bitkiler için bir mikro besleyicidir. Mikro besleyici olarak sulama suyunda 0,5 mg/L'ye kadar bulunması gerekirken bora karşı çok hassas bitkilerde 0,5-1,0 mg/L' de zararlı olabilmektedir. En az etkilenen bitkiler içinse 4 mg/L'nin üstü zararlıdır. Çeşitli bitkilerin bora karşı dayanıklılıkları çizelge 1.13'de verilmektedir (Kalafatoğlu et al., 1997).

Çizelge 1.13 Çeşitli bitkilerin sulama suyundaki bora karşı dayanıklılıkları

Sulama suyunda (1 ppm)	Sulama suyunda (2 ppm)	Sulama suyunda (4 ppm)
Ceviz	Ayçiçeği	Kuşkonmaz
Portakal	Patates	Havuç
Erik	Pamuk	Hurma
Armut	Domates	Şeker pancarı
Elma	Bezelye	Yonca
Üzüm	Turp	Bakla
İncir	Zeytin	Fasulye
Kiraz	Arpa	Soğan
Şeftali	Buğday	Lahana
Kayısı	Mısır	Palmiye

Sulama sularını da bor miktarına göre sınıflandırmak mümkündür. Bor miktarına göre beş sınıfa ayrılan sulama sularının özellikleri çizelge 1.14’te verilmiştir (Hawley, 1981).

Çizelge 1.14 Sulama sularının bor derişimine göre sınıflandırılması

Suyun sınıfı	Bor miktarı, mg/L		
	Duyarlı bitkiler	Yarı duyarlı bitkiler	Dayanıklı
1. Çok iyi	< 0,33	< 0,67	< 1,00
2. İyi	0,33 – 0,67	0,67 – 1,33	1,00 – 2,00
3. Kullanılabilir	0,67 – 1,00	1,33 – 2,00	2,00 – 3,00
4. Şüpheli	1,00 – 1,25	2,00 – 2,50	3,00 – 3,75
5. Uygun değil	> 1,25	> 2,50	> 3,75

Bor fazlalığında, bitkilerde yaşlı yaprakların uçları sararır, kın gibi kıvrılır ve nekrozlar oluşur. Daha sonra sarı ve kahverengi renkli benekler şeklindeki belirtiler yaprak kenarlarına ve orta damarlara doğru yayılır. Bor toksisitesinin ileri aşamalarında yapraklar yanık bir görünüm alır ve erken dökülür. Sonuç olarak toksisite durumunda da bitkilerin verim ve kalitelerinde önemli kayıplar meydana gelir (Kalaycı et al.,1996).

1.5 Jeotermal Enerji

1.5.1 Jeotermal enerjinin oluşumu

Yeryüzünde bütün volkanik bölgelerde ve hatta volkanik faaliyeti binlerce yıl önce sona ermiş bulunan yerlerde bile, sayısız sıcak su kaynaklarının bulunması, o yörede yüzeye yakın kayaçların altında ve daha derin yerlerde yüksek sıcaklığın var olduğunu gösteren delillerdir. Yerkabuğundaki ısı kaynağı mağmadır. Mağma içinde serbest kalan gazların basıncının zayıfladığı ve dolayısıyla volkanik faaliyet sona erdiği zaman, mağma yavaş yavaş soğumaya devam eder. Bu soğuma sırasında, büyük ölçüde su buharı olmak üzere, HCl, CO₂, H₂, NH₄Cl vb. ortaya çıkar. Bütün bu gazlar yeraltı suyu zonu içindeki yarıklardan geçerek yeryüzüne ulaşır. İşte bu volkanik faaliyetler sırasında ortaya çıkan gazlar tarafından ısıtılan yeraltı suyu ve diğer karışımlar, yeryüzüne sıcak kaynaklar olarak ulaşırlar. Yeryuvarlığının derinliklerindeki yüksek sıcaklık ile ilgili olan ve bu güçle ısınarak oluşan enerjiye *jeotermal enerji* adı verilmektedir.

Yeraltı sularının, paslanmaya, çürümeye, kireçlenmeye neden olması ve içerdiği Bor, H₂S, CO₂ gibi maddeler nedeniyle uygulamada bazı teknolojik önlemlerin alınması gerekmektedir. Jeotermal kuyular CO₂ üretimi için kaynak olarak kullanılabilir. Kabuklaşma sorunu akışkana kimyasal inhibitör katılmasıyla çözülmüştür. Kullanılan jeotermal akışkanın çevreye zararlı etkisini azaltmak için yeraltına geri verme (reenjeksiyon) uygulaması geliştirilmiştir (Floyd et al., 1998).

1.5.2 Türkiye'deki durum

Ülkemizde 1200 sıcak su kaynağı mevcut olup, bunlardan 40 °C'nin üstünde jeotermal akışkan içeren, 140 jeotermal alan bulunmaktadır. Türkiye, jeotermal enerji potansiyeli yüksek olan ülkeler arasında 7. sırada yer almaktadır. Henüz bu potansiyelin %2,97'sinden yararlanılmaktadır. Özellikle Ege ve İç Anadolu bölgeleri jeotermal enerji

yataklarının bulunabileceği alanların başında gelmektedir. Yapılan son araştırmalar Doğu Anadolu bölgesinin de jeotermal enerji yatakları bakımından oldukça zengin olduğunu ortaya koymuştur. Ancak bu potansiyelden henüz yeterince yararlanılamamaktadır.

Dünya standartlarına göre jeotermal kaynaklar; 150 °C'nin üstünde yüksek sıcaklık, 150-70 °C arasında orta sıcaklık ve 70 °C'nin altında düşük sıcaklık kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır.

Türkiye'de elektrik enerjisi elde edilebilecek yüksek sıcaklıklı iki jeotermal saha Kızıldere ve Germencik'tir. Kızıldere – Denizli jeotermal alanı (200-212°C) 1968 yılında keşfedilmiştir. Türkiye'de ilk ticari jeotermal santral 1984 yılında burada kurulmuştur. İlk yıllarda bazı problemler doğurduysa da alınan tedbirlerle bu problemler aşılmıştır. Çanakkale – Tuzla sahasında (173°C) 15 MW, Aydın – Germencik sahasında (200-232°C) 100 MW gücünde jeotermal santraller kurulması için çalışmalar devam etmektedir. Geri kalan tüm jeotermal kaynaklar düşük sıcaklıklındır, ama rezerv olarak oldukça büyüktür. Son yıllarda Simav, Kırşehir, Balçova ve Gönen gibi birçok yerleşim alanında merkezi sistemle ısıtma projelerinde jeotermal enerjiden yararlanılmaktadır. Aydın – Salavatlı jeotermal sahası da (171 °C) elektrik üretimine yönelik olarak değerlendirilebilecek sahalardandır.

1.5.3 Aydın'daki durum (*Aydın İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2003*)

Aydın ili Türkiye'de jeotermal enerji potansiyeli bakımından en yüksek sıcaklığa sahip 230 °C sıcaklıklı Germencik Ömerbeyli Jeotermal sahası dahil Türkiye'nin günümüze kadar bulunmuş en zengin jeotermal sahalarına sahiptir. Bu jeotermal sahaların oluşumları hakkında literatürde çok zengin yayın kaynaklarından bilgi alınabilir. Aydın ili bu konuda en fazla çalışma yapılmış Büyük Menderes Vadisi ortasında yer alır.

Bu bölgede yapılmış olan çalışmalar, her saha için ayrı ayrı detaylandırılarak MTA Genel Müdürlüğü Jeotermal Enerji Envanter Çalışmaları için Aydın İli Jeotermal Alanları Envanteri olarak derlenmiştir.

a) Aydın-İlıcabaşı jeotermal alanı

Aydın İlıcabaşı ve İmamköy jeotermal sahaları bir bütün halinde bölgesel jeolojik, jeofizik, jeomorfolojik ve jeokimyasal etütlerle çalışılmıştır. 1993 yılı uygulamalarında ise Menderes Masifi Projesi içinde detay jeolojik etütleri, jeofizik rezistivite etütleri yapılmıştır. Bu sahada 4 adet sondaj yapılmış olup ikisi 200 m'lik (üretim yapılmamaktadır), diğerleri Ayter-1: 471,25 m (5 L/s debide gayzer tipi üretim), Ayter-2: 355 m (2 L /s debide gayzer tipi üretim) dir. 4 adet sondaj yapılmış, 102 °C sıcaklık belirlenmiş, yeterli üretim sağlanamamıştır. Geliştirilmesi halinde yeterli üretim sağlanabileceği düşünülmektedir.

b) Aydın-Germencik Ömerbeyli jeotermal alanı

En fazla çalışılmış sahadır. 1978-1980 yılları arasında yapılan jeolojik, jeofizik, jeokimya yöntemlerine yeni metot uygulamaları ile alan içinde yeni olumlu sahalar tespit edilmiştir. Belirtilen alanlarda jeofizik rezistivite ve detay gravite etütleri önerilmiştir.

1980-1981 yıllarında gravite ve rezistivite etütleri tamamlanarak 1982-1986 yılları arasında 9 adet sondaj yapılmıştır. 232 °C sıcaklık ölçülmüş, 4 adet derin kuyu açılmıştır, 8 adet kuyu üretim yapmaya yeterli sahadır. 25 MW gücünde santral yapılması için sahanın devri gündemdedir. Elektrik üretimi dışında diğer kullanımlar için saha hakkında düşünülebilir.

d) Aydın-Germencik Alangüllü Bozköy kaplıcaları

Aydın-Germencik Bozköy kaplıcaları ile Aydın Çamur kaplıcaları hakkında yapılmış olan çalışmalar sınırlıdır. Bozköy ve Çamur kaplıcalarında sondajlar yapılmıştır. Bozköy kaplıcası sondajı 147 m²'lidir. Üretilen akışkan sıcaklığı 59 °C, debisi 2 L/sn'dir. Suyun karakteristiği florür, karbondioksit ve hidrojen sülfür içeren sodyum bikarbonat-klorürlü sudur. Tesislerin yenilenmesi çalışmaları devam etmektedir.

Jeotermal enerji yeni, tekrarlanabilen ve yenilenebilen bir enerji türü olup, temiz, ucuz ve çevre dostudur. Jeotermal enerji üretimi için Aydın ili Türkiye'nin en büyük jeotermal enerji potansiyeline sahiptir. Aydın, Kızıldere jeotermal sahasının batıya devamıdır. Denizli- Kızıldere jeotermal sahası reenjeksiyon çalışmaları uygulama aşamasındadır. Alınacak sonuçlar diğer jeotermal sahalarda da uygulanarak sahaların geliştirilmesi sağlanacaktır.

Çizelge 1.15 Aydın İl sınırları içerisinde bulunan jeotermal enerji kaynakları ve bu kaynaklara ait sıcaklıklar

JEOTERMAL ENERJİ	SICAKLIK
Aydın-İlıcabaşı Jeotermal alanı	100 °C
Germencik-Ömerbeyli Jeotermal alanı	99 °C sıcaklıklı ümerol yapılar sondajlarda tespit edilen max. Sıcaklık 231°C
Germencik-Alangüllü Bozköy Kaplıcaları	59 °C
Sultanhisar-Salavathı Jeotermal alanı	170-175 °C
İmamköy Jeotermal alanı	35,5-38,5
Germencik Çamur kaplıcaları	90 °C
Germencik-Ortaklar gümüş Kaplıcaları	35 °C
Söke-Sazlıköy Jeotermal alanı	-
Söke- Atburgazı Jeotermal alanı	-
Kuşadası-Davutlar Jeotermal alanı	-
Kuşadası-İtfaiye Kuyusu Çevresi Jeotermal alanı	-
Sultanhisar- Güvendik kaplıcaları	-
Sultanhisar-Malgaçemir Alanı	-
Nazilli Gedik Kaynağı	-
Kuyucak-Ortakçı Kaynakları	-

(Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Enerji İşleri Genel Müd., 2000)

1.6 Borun Spektrofotometrik Tayini

1.6.1 UV ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrofotometresi

I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorblandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar ve bu çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı (absorbans), ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile yani derişim ile orantılıdır:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c = A$$

Absorbans ve derişim arasındaki bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanılır. Eşitlikte, ışın soğuran türün derişimi c ; mol /L, örnek kabının kalınlığı b (ışının çözeltide aldığı yol) ise cm birimindedir. ϵ molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup, birimi L / mol.cm'dir. A ise absorbans adını alır. A 'ya optik yoğunluk veya sönüm adları da verilir. Derişimin g/L olarak kullanılması halinde A 'yı c' ye bağlayan eşitlikte katsayı a ile gösterilir ve birimi L/g.cm olarak verilir; a , sönüm veya absorpsiyon katsayısı ya da absorptivite adını alır.

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik T , adı verilir.

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon \cdot b \cdot c}$$

Görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur. A ile T arasındaki basit ilişki ise,

$$A = -\log T = 2 - \log \%T$$

%T, *yüzde geçirgenlik* adını alır. Çözeltide, uygulanan dalga boyundaki ışığı absorplayacak birden fazla molekül varsa, A toplanabilir bir değer olduğundan;

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \epsilon_1 \cdot b \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot b \cdot c_2$$

Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın gerçekten monokromatik yani tek dalgaboyu değerinde olması, absorpsiyon olayının örneğin her yerinde eşit miktarda olması yani örneğin homojen olması, ayrıca birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde her bir bileşenin, diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir. Bu koşulların sağlanması halinde, A ile C arasındaki ilişki doğrusaldır. Genellikle C değerinin 0,01 M'dan daha küçük olduğu durumlarda bu doğrusallık sağlanır.

Daha derişik çözeltilerde, moleküller arası etkileşmeler önem kazanır ve bu etkileşmeler A ile C arasındaki doğrusal ilişkinin bozulmasına neden olur. Derişik çözeltilerde A ile C arasındaki doğrusal ilişkiden negatif yönde sapmalar ortaya çıkar.

Lambert-Beer eşitliğinden sapmalara yol açabilecek bir başka faktör ise, örneğe gönderilen ışığın tam monokromatik olmaması veya örneğin ışık kaynağından gelen ışığa ek olarak dışarıdan kaçak ışığın gelmesidir. Bir spektrofotometrede ışık kaynağından çıkan polikromatik, yani çok dalga boylu ışık demetinden monokromatör adı verilen düzenek yardımı ile monokromatik yani tek dalgaboylu ışık seçilir ve bu ışık ince bir aralıktan geçirilerek örneğe gönderilir. Işık ne kadar dar bir aralıktan geçirilirse istenilen dalga boyundaki ışık o kadar saf olarak elde edilir. Aralığın fazla açılması halinde istenilen dalga boyu ile beraber buna yakın değerlerdeki dalgaboyları da örneğe gönderilmiş olur. Örneğe gönderilen ışık, geniş bir dalga boyu aralığını içeriyorsa, dalga boyu aralığının

kenarlarındaki kısmı, merkezdeki kısmından daha az absorbans değerlerinin ölçülmesine neden olur. Böylece, Lambert-Beer eşitliğinden negatif sapmalar ortaya çıkar.

Ölçülen absorbans A , değerlerinin dalga boyuna karşı grafiğe geçirilmesi ile söz konusu maddenin absorpsiyon spektrumu elde edilir. Ölçümlerde elde edilen $\log A$ veya $\%T$ değerleri de dalgaboyuna karşı grafiğe geçirilebilir. Lambert-Beer eşitliğine göre A - c doğrusal ilişkisinin sağlanması için, absorbansın dalgaboyu değerlerindeki küçük değişimlerden pek fazla etkilenmediği bir dalgaboyunun seçilmesi gerekir. Bu da ölçümlerin absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalgaboyu değerlerinde yapılması ile sağlanır.

Absorpsiyon ölçümleri sırasında karşılaşılan bir başka güçlük ise, incelenen örneğin geçirgenliğinin çok az veya çok fazla olduğu zaman ortaya çıkar. Geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki logaritmik olduğundan, T 'nin ölçümünde yapılacak bir hata $[\Delta T]$, hesaplanan c değerlerinde oldukça büyük bağıl hataya neden olur.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe *absorpsiyon spektrometresi* veya *absorpsiyon spektrofotometresi* adı verilir.

Bir spektrofotometre düzeneği başlıca, ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve detektörden oluşur. Detektörden elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür.

Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise, kullanılan dalgaboyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir (Yıldız ve Genç, 1993).

UV-görünür bölge spektrofotometresi aşağıdaki özelliklerinden dolayı kimyasal analizde en çok kullanılan yöntemlerden biridir.

Yaygın uygulanabilirlik: Özellikle klinik laboratuvarlarda yapılan analizlerin %90'ı bu yöntemle yapılmaktadır. Pek çok madde, kendisi soğurum yapmasa bile soğurum yapan türlere dönüştürülerek tayin edilebilmektedir.

1. *Yüksek duyarlılık:* Metodun tipik tayin sınırı 10^{-4} M - 10 M arasındadır. Bu değer çok iyi bir değer sayılmaz. Ancak, işlemlerde bazı iyileştirmeler ile bu sınır 10^{-6} M'a hatta 10^{-7} M'a indirgenebilir.

2. *Yüksek seçicilik:* Soğurum pikleri oldukça geniş olduğundan çözeltideki pek çok türün aynı dalga boyunda soğurum yapması söz konusudur. Her şeye rağmen, analitin soğurum yaptığı, çözeltideki diğer türlerin soğurum yapmadığı bir dalga boyu bulunabilir veya ön işlemlerde girişim yapan türlerin çözeltiden uzaklaştırılması gerekebilir.

3. *Yüksek doğruluk:* Doğruluğu en yüksek yöntemlerden biridir. Derişimdeki bağıl hata %1-5 civarındadır. Özel önlemlerle bu hata binde birkaç mertebesine indirilebilir.

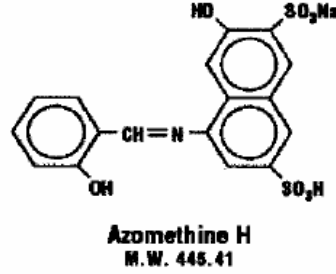
4. *Kolaylık ve rahatlık:* Spektrofotometrik ölçümler modern cihazlarla çok kolay ve hızlı bir şekilde yapılabilir.

Diğer enstrümantal analitik yöntemlerde olduğu gibi kantitatif analiz için kalibrasyon gereklidir (Skoog et al., 1998).

Bor tayini için kullanılan spektrofotometrik metotlar, renkli spesifik ayıraç temeline dayanır. En önemlileri; azometin-H, kürkümin, karmin, metilen mavisi, quinalizarin, arsenazo ve kristal viole'dir (Hofstetter et al., 1991).

1.6.2 Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi

Bor tayini için azometin-H ile çalışmalar ilk olarak 1947 yıllarında başlamıştır. Borun diğer spektrofotometrik tayinleri ile karşılaştırıldığı zaman seçici, kesin ve duyarlı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 1.1 Azometin-H'nin yapısı

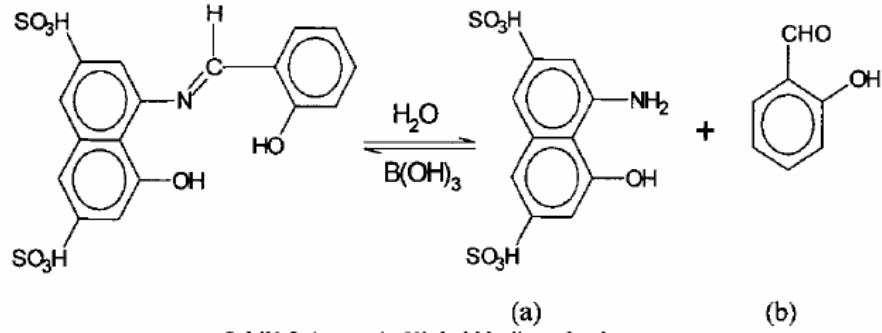
Spektrotometrik azometin-H yöntemi, bor tayini için yıllardır başarı ile uygulanmaktadır. Reaksiyon mekanizması ve kimyasal optimizasyonu tam olarak saptanmamıştır. Birkaç bilimsel yayın azo bileşikleriyle bor arasında, bor-azometin-H şelatı ile benzeşen biçimleri önermişlerdir. Bunun yanında bu kompleksin, pH değerlerinin 4,5' den 7,3 kadar olan aralıktaki optimum renk çalışmaları öğrenilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu rengin 30 dakika ile 2 saat arasında oluştuğu gözlenmiştir.

Zenki et al., (1989), azometin-H yönteminin, azometin-H 'nin bor- kataliz kondensasyonu (bir Schiff bazı) olarak bir hidroliz ürünü temelli olduğunu açıklamıştır. Azometin-H'nin reaksiyon ürünü bir ayıraç değildir. Bor varlığında Schiff bazı için optimum koşullarda bulunmuştur. Bu nedenle ki azometin-H ve kör çözeltisinin de pH'nın bir fonksiyonu olduğu düşünülerek spektrumlarında buna göre göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Schiff bazı formasyonu için ileri sürülen yöntem, salisilaldehit ile bor arasındaki şelat oluşumu ile başlamıştır. Reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasıyla iz miktardaki borun bu analitik metotla tayininde gelişme artacaktır (Harp, 1997).

a) Azometin-H'nin Hidrolizi

Aşağıda sırasıyla, Azometin-H'nin hidroliz mekanizması gösterilmiştir. (a) 8-amino-1-naftol-3,6 disulfonik asit, (b) salisilaldehit.



Şekil 1.2 Azometin-H'nin hidroliz mekanizması

Geleneksel metot olarak, azometin-H çözeltisine askorbik asit eklenerek bozunması azaltılır. Ayrıca, azometin'in hidrolizi pH'a da bağlıdır (Sah and Brown, 1997). Azometin çözeltisi fosfatla pH=7'e tamponlandığında ve 4°C'de saklandığında, pH=2'deki eşdeğer çözeltisine göre daha hızlı bozunur. Ayrıca, indikatör çözeltisi pH=2'de aynı koşullarda askorbik asitli ve askorbik asitsiz olarak hazırlandığında ve azot gazı altında askorbik asit içermeyen çözelti daha hızlı bozunur. Bu gözlemden, askorbik asitin rolü ortaya çıkmaktadır ki esas olarak bozunmayı yavaşlatır ve düşük indikatör pH'sı sağlar. Standart azometin yöntemi ile bor tayininde, nötral değerlere yakın ayarlar yapılarak pH testine tabi tutulmuştur. Tamponlu örneğe azometin eklendiği zaman, hidroliz ürününün oluşması yaklaşık 1 saatlik bir periyodu kapsamaktadır. Spektrofotometrik analiz hidroliz ürünleri bor derişimine orantılı olarak bağlı Schiff bazı formu şeklinde yeniden yoğunlaşır (Harp, 1997).

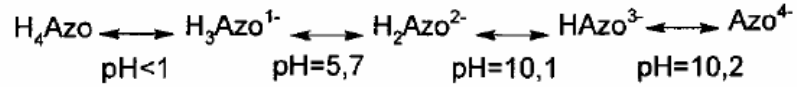
Tavsiye edilen test koşulları altında H-asit (8-amino-1-naftol-3,6 disulfonik asit) ve salisilaldehit borik asit varlığında azometin-H formuna kolaylıkla dönüşür. Capelle (1961), bor varlığında salisilaldehitli H-asit formu göz önünde tutarak çalışmalarını yapmıştır. Capelle tarafından tavsiye edilen bu koşullar altında, tam rengin oluşması pH=4,6'da 18 saat sürmektedir. Sulu çözeltideki H-asitin bağıl kararsızlığından dolayı bu yaklaşım Capelle tarafından terkedilmiştir çünkü elde edilen kör değeri alternatif azometin-H prosedürüne göre daha yüksektir (Zenki et al., 1989; Harp, 1997).

b) Schiff bazı formasyonu için optimum pH

Azometin-H'nin bor ile oluşturduğu maksimum rengin hangi pH aralığında olduğuna bağlı çalışmada, bunun pH=7,3 olduğu bulunmuştur. Ayrıca, bu reaksiyonun tamamlanması 2 dakika sürerken, pH=5'de 2 saate yakın sürmektedir (Krug et al., 1979).

c) Renk için optimum pH ölçümleri

Mümkün olan iyonize azometin-H türleri şöyledir:



Azometin-H'nin $\text{H}_3\text{Azo}^{1-}$ formu (pH 2-3) , 390–420 nm arasında diğerlerine göre daha geniş absorpsiyon bandı sergiler. Bor varlığında, H-asit ve salisilik asit kondensasyonundan oluşan ürün formu, $\text{H}_3\text{Azo}^{1-}$ 'in absorpsiyon spektrumu ile özdeşdir. Schiff bazı $\text{H}_3\text{Azo}^{1-}$ 'in kör düzeltilmesi ile birlikte optimum koşulları pH 2 ile 2,4 arası olmakla birlikte 413 nm piki en uygun piktir (Javor et al., 1984).

Önceden yapılan çalışmalarda azometin-H'nin en iyi pH aralığı 4,3 ile 7,3 olup 400 nm ile 420 nm arası da en iyi dalgaboyu çalışma aralığıdır. $\text{H}_3\text{Azo}^{1-}$ ya da $\text{H}_2\text{Azo}^{2-}$ iyonize türlerin kararsızlığından dolayı pH ve dalgaboylu ölçümünün optimize edilmesi gerektiği söylenmiştir. Muhtemel ölçüm piklerinde omuz veren pikler oluşabilmektedir.

Alkali pH'da bor yokluğunda, salisilaldehit iyonu kendisine ait 413 nm'de fark edilecek derecede absorpsiyon sergilemektedir. Örnek ve kör pH 2 – 2,4 arasında ayarlandığında renk ölçümünde bu girişimler önlenabilir (Javor et al., 1984).

d) Muhtemel reaksiyon mekanizması

Bor'un sulu çözeltisindeki, bilinen formu salisilat kompleksidir. Mc Donnel and Borrough (1998), alifatik aminler ve salisilaldehit'den oluşan Schiff bazı formasyonunun bir iyon ilerleyişi şeklinde olduğunu söylemiştir. Aynı şekilde, azometin-H'nin Schiff bazı formu, bor-salisilaldehit şelatı varlığında hızlanarak benzer bir mekanizma ile ilerlemektedir.

İlk adım olarak, mümkün olabilecek mekanizma, düşük bir alkali pH'da tetrahedral bor-salisilaldehit şelatı formu oluşumunu gerektirir. Bu kompleks aldehit'e dönüşerek, karbonil grubu üzerindeki H asitli serbest amin nükleofil atak yapar, ortada karbinolamin formu oluşur. Bu karbinolamin hızlı bir şekilde Schiff bazını dehidrate olur. Önerilen bu mekanizma, pH 7,5–7,8 aralığında azometin-H formunun hızlanma gözlemini de desteklemektedir. Bu pH aralığında salisilaldehitteki hidroksit grupları deprotonize olur (Chen et al., 1989; Harp, 1997).

e) Diğer değişkenlerin etkileri

H-asit ve salisilaldehit ayıraçlar, tam olarak eklenmelidir. Her ikisi de orantılı olarak arttırılırsa oluşan ürün de orantılı olarak artacaktır. Salisilaldehitin bağıl miktarının değişmesi önemli biçimde kondensasyon oranını etkiler. Tavsiye edilen prosedürde molar oranlar 5:1 (salisilaldehit, H-asit) ve çalışma aralığı 0,015 – 1,000 ppm B ve 15 dakika da ürün oluşum süresidir. Örnek sıcaklığı da reaksiyon oranını önemli ölçüde etkilemektedir. Sıcaklık düştükçe, reaksiyon duyarlılığı artar. 1 ppm B için, 413 nm'de 25 °C'ye göre, 5 °C'de duyarlılık %51 artarken, 40 °C'de %22 düşmektedir. Sıcaklığın artmasıyla duyarlılık düştü, H-asit ısıtılma kabiliyetine de bağlıdır. Kalibrasyon standartlarının sıcaklığı 2 °C civarında tutularak, olabilecek bu hatalar örnek analizinde %1'den daha aşağı düşer.

f) Yabancı iyonların etkisi

Her örnek matriksi farklı olacağı için bor analizini etkileyecek türler de çeşitlilik gösterecektir. Girişim yapan her elementin azometin-H yöntemini etkileme toleransları da farklıdır ve bunlar çizelgede 1.16'da gösterilmiştir. Çizelgede gösterilen tolerans miktarları çalışılmış ve ispatı yapılmıştır. Mn, Mn (+7) yükseltgendiğinde düşük düzeyleri bile önemli girişime neden olur. Tiyosülfat gibi indirgeyiciler eklenerek bu girişimler elimine edilebilir.

Azometin-H yöntemi için kullanılan maske edici tampon içine EDTA eklenerek çinko, bakır ve demirin girişim yapan tolerans değerleri bastırılabilir. Çizelgede gösterilen girişim yapan türler için azometin-H çözeltisi içine anti-oksidant etki gösteren askorbik asit eklenmektedir (Ferran et al., 1988; Zenki et al., 1989).

Çizelge 1.16 Spektrofotometrik azometin-H yönteminde girişim yapan türlerin tolerans düzeyleri

Girişim Yapan Türler	Tolerans Düzeyleri ^a (Belirtilen ppm'den daha yüksek düzeyler girişimde etkilir)
Na ⁺	10.000
Cl ⁻	2.500
SO ₄ ²⁻	1.800
NO ₃ ⁻	1000
CO ₃ ²⁻ , K ⁺	500
Ca(II), Mg(II)	400
Al(III), Br ⁻ , F ⁻ , SiO ₃ ²⁻	120
Askorbat	90
SO ₃ ²⁻ , Mn(II), NH ₄ ⁺	40
Cu(II), Zn(II)	20 ^b
Fe(II, III)	8 ^b

(Harp et al., 1997)

^a ±10% hatadan daha az

^b EDTA ayırıcı ile yüksek düzeyleri tolere edilebilmektedir.

Azometin-H metodu, belki de en fazla kullanılan spektrofotometrik metottur. Bu metod, renkli kompleksin borik asit ile pH 5'1'de oluşması esasına dayanır. 420 nm'deki absorpsiyon (absorpsiyon en yüksek) 0,5 ve 10,0 mg B L⁻¹ derişim aralığında doğrusaldır. Bu metod daha az girişimden etkilenmekte olup daha güvenilir, hızlı, basit, duyarlı ve diğer kolorimetrik metotlara göre daha kullanışlıdır (Bingham, 1982; Lopez et al., 1993). Bu metotta azometin-H'nın türevi olan azomethine-HR (1-(2,4-dihydroxy-benzylidene-amino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid) kullanılması, azometin-H metodundan 3,5 kat fazla duyarlılık sağlamıştır fakat Al, Cu, Fe, Ti ve Zr tarafından girişimleri engelleyememiştir (Zenki et al., 1989).

Toprak, bitki ve su örneklerinde B tayinine ilişkin çok sayıdaki çalışmada spektrofotometrik metotların uygulanabilirliğinden bahsedilmektedir. Çizelge 1.17'de bazı metotlar liste halinde verilmektedir. Azometin-H metodu en yaygın kullanılan kolorimetrik işlem olmasına rağmen kurkumin, karmin ve diğer metotlarla çalışmalar da bildirilmiştir (Aznarez et al., 1983; Hofstetter et al., 1991).

Çizelge 1.17 Bor analizi için belli başlı spektrofotometrik metotlar

Madde	Metot	Girişim	Kaynak
Toprak	Florimetrik		Ogner (1980)
Toprak	Azometin-H		Parker and Gardner (1981)
Toprak	Azometin		Porter et al. (1981)
Bitki	Azometin		Lohse (1982)
Bitki Doğal sular	Kristal viole		Garcia et al. (1985)
Bitki	Azometin-H		Lee et al. (1987)
Toprak	Azometin-H, Karmin		Chen et al. (1989)
Toprak	Azometin-H		McGeehan et al. (1989)
Su	Azometin-HR	Al, Cu, Fe, Ti, Zr	Zenki et al. (1989)
Su	Azometin-H		Sekerka and Lechner (1990)
Toprak	Azometin-H	Organoboralar	Kaplan et al. (1990)
Jeolojik	Karmin		Hofstetter et al. (1991)
Bitki	Azometin-H		Bañuelos et al. (1992)
Toprak Su Bitki	Florimetrik		Campana et al. (1992)
Bitki	Quinalizarin	Al, Cu, Na, Mg	Al-Warthan et al. (1993)
Su	Azometin-H		Lopez et al. (1993)
Toprak Bitki Gübre	Azometin-H	Fe	Zarcinas (1995)

(Sah and Brown, 1997)

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasallar çizelge 2.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Firma	No
H ₃ BO ₃ , Borik asit	J.T. Baker	0030020030
Azometin-H	Merck	1.11962.0010
C ₆ H ₈ O ₆ , Askorbik asit	J.T.Baker	0205920018
CH ₃ COOH (%100, d: 1,05 kg/L)	Merck	1.00056.2500
KOH	Sigma – Aldrich	221473
HCl (%38, d: 1,19 kg/L)	J.T. Baker	0135510001
Na ₂ -EDTA, (Etilen diamin tetraasetik asit)	Merck	1.08418.1000
H ₂ SO ₄ (%98, d: 1,84 kg/L)	Merck	1.00713.2500
HNO ₃ (%65, d: 1,4 kg/L)	Riedel-de Haën	07006
NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂ , Amonyum asetat	J.T.Baker	0223120014
NH ₂ OH- HCl, Hidroksilamin HCl	Merck	8.22334.1000
H ₂ O ₂ (%35, d: 1,13 kg/L)	Riedel-de Haën	18304
NaOH	Merck	1.06462.1000
MgCl ₂ .6H ₂ O	Sigma – Aldrich	072K0065

2.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar çizelge 2.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.

Cihaz	Marka
UV – görünür spektrofotometre	Shimadzu 1601
Bilgisayar yazılımı	Shimadzu, UVPC Personal Spectroscopy Software
Süzme düzeneği	MFS Micro Filtration Systems
pH metre	WTW pH 315i/set
Analitik terazi	Sartorius GC1603S-OCE
Mikropipet takımı (10– 100 µL; 100– 1000 µL; 0,5– 5 mL)	Transferpette
Çalkalayıcı	Heidolph PROMAX 2020
Isıticılı çalkalayıcı	Memmert (WP14)
Manyetik ısıtıcı	Isolab GmbH
Etüv	Nüve FN 400
Sıcak su banyosu	Nüve BM 402
Vakum pompası	KNF Neuberger
Membran Filtre; 0,45 µm	Schleicher & Schuell BA 85/21
Polipropilen tüp, b= 1 cm	—

2.3 İşlemler

2.3.1 Çözeltilerin hazırlanması

a) Bor stok çözeltisi, 500 mg B/L'lik (500 ppm)

Yaklaşık 5 g borik asit (H_3BO_3), kurutucusu silika jel olan bir desikatörde yaklaşık 24 saat bekletilerek sabit tartıma getirildi. Bundan $2,860 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ 'lık bir tartım alındı ve 1000 mL'lik balonjojede saf suda çözüldü. Saf su ile işaret çizgisine kadar seyreltildi ve iyice karıştırıldı. Bu çözelti, polietilen bir kapta muhafaza edildi.

b) Ara stok çözeltileri (250 mg B/L, 100 mg B/L, 25 mg B/L)

Bir pipet yardımıyla bor stok çözeltisinden sırasıyla 50 mL, 20 mL ve 5 mL alındı ve 100 mL'lik balonjojelerde hacim çizgilerine tamamlandı.

c) Tampon Çözeltisi (pH= 5,5)

1 litrelik beherde yaklaşık 400 mL saf suya, 250 g amonyum asetat ve girişimleri engellemek için 25 g Na_2 -EDTA ilave edildi ve tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karıştırma işlemi esnasında 125 mL derişik asetik asit yavaşça ilave edildi. Asidik ortamın geçici olarak oluşması sonucu EDTA tuzlarında hafif çökelek oluşumu gözlemlendi ve EDTA'nın tekrar tamamen çözünmesine kadar karıştırma işlemine devam edildi. Tampon çözelti 1 L'lik balonjojeye alınarak hacim çizgisine tamamlandı.

d) Azometin-H Çözeltisi

Analitik terazide 0,45 g ($1,01 \times 10^{-3} \text{ M}$) Azometin-H tartıldı. 100 mL balon joje içinde bir miktar saf su ile çözüldü. Çözelti berraklaşana kadar su banyosunda ısıtıldı (50°C - 60°C). Berraklaşma gözlemlendikten sonra 2 g askorbik asit eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan indikatör, polietilen kap içinde buzdolabında

+4°C'de muhafaza edildi. Azometin-H çözeltisine askorbik asit ilavesi ve buzdolabında muhafaza edilmesi, çözeltinin dayanıklılığını 1 haftaya kadar uzatabilmektedir.

2.3.2 Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi için optimum koşulların belirlenmesi

a) Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi için uygun zaman aralığının belirlenmesi

Uygun zaman aralığının belirlenmesinde 1 ppm, 2,5 ppm ve 5 ppm B standartları hazırlanarak 3 farklı derişimde paralel çalışılmıştır.

25 ppm'lik B standardından pipet yardımıyla sırasıyla 0,4 mL, 1 mL ve 2 mL alınmış ve her biri 10 mL'lik balonjölere aktarılmıştır. Her birinin üzerine 5 mL tampon çözeltisi (pH=5,5) ve 1 mL azometin-H ilave edilerek 10 mL'ye tamamlanmıştır. Süre ölçümleri, standartlara 1 mL azometin-H çözeltisi eklenmesinden hemen sonra başlatıldı ve bu an başlangıç kabul edildi. Körün ve standartların hazırlanması çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Uygun zaman aralığının belirlenmesindeki körün ve B standartları nın hazırlanması.

	Kör	1,0 ppm B	2,5 ppm B	5,0 ppm B
25,0 ppm B standardı	-	0,4 mL	1,0 mL	2,0 mL
Tampon (pH=5,5)	5,0 mL			
Azometin-H	1,0 mL			
Ortam pH'sı	5,2			
Son Hacim	10 mL			

Köre karşı 1,0 ppm, 2,5 ppm ve 5,0 ppm B standartlarının absorbans okumaları, 10. dakikaya kadar 5 dakika ara ile ve 10. dakikadan 120. dakikaya kadar 10 dakika

ara ile yapıldı. Her bir standart için 4 paralel ölçüm alınmıştır ve ortalama absorbens değerleri ve standart sapmaları çizelge 2.4'te verilmiştir.

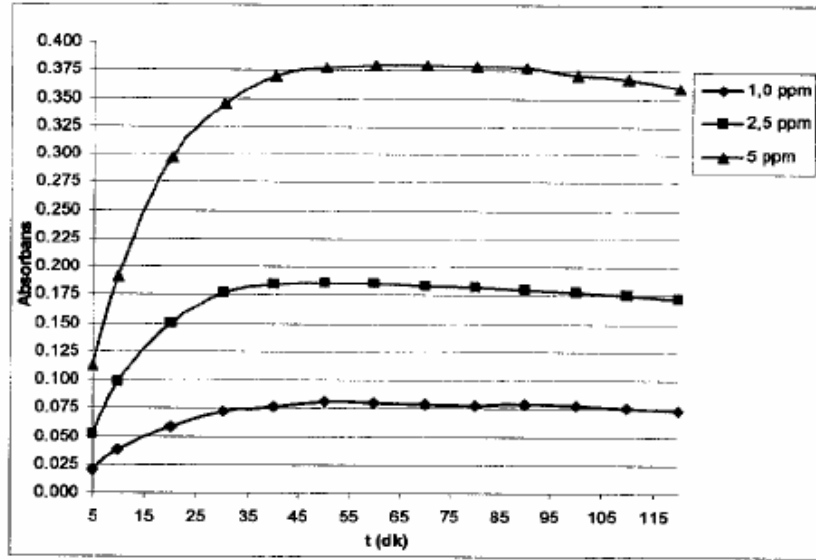
Çizelge 2.4 Uygun zaman aralığının belirlenmesindeki absorbens değerleri, ($n=4$).

Zaman	Bor standartları		
dk	(1,0 ppm) Absorbans	(2,5 ppm) Absorbans	(5 ppm) Absorbans
5	0,020 $\pm$ 0,002	0,052 $\pm$ 0,004	0,112 $\pm$ 0,006
10	0,038 $\pm$ 0,004	0,098 $\pm$ 0,004	0,191 $\pm$ 0,004
20	0,058 $\pm$ 0,003	0,150 $\pm$ 0,003	0,297 $\pm$ 0,006
30	0,072 $\pm$ 0,004	0,176 $\pm$ 0,006	0,345 $\pm$ 0,007
40	0,076 $\pm$ 0,004	0,184 $\pm$ 0,004	0,370 $\pm$ 0,007
50	0,081 $\pm$ 0,003	0,185 $\pm$ 0,003	0,378 $\pm$ 0,004
60	0,080 $\pm$ 0,003	0,185 $\pm$ 0,003	0,380 $\pm$ 0,003
70	0,079 $\pm$ 0,002	0,183 $\pm$ 0,002	0,380 $\pm$ 0,002
80	0,078 $\pm$ 0,003	0,182 $\pm$ 0,01	0,379 $\pm$ 0,002
90	0,079 $\pm$ 0,002	0,180 $\pm$ 0,03	0,378 $\pm$ 0,003
100	0,078 $\pm$ 0,002	0,177 $\pm$ 0,02	0,371 $\pm$ 0,003
110	0,075 $\pm$ 0,002	0,175 $\pm$ 0,03	0,367 $\pm$ 0,005
120	0,073 $\pm$ 0,001	0,172 $\pm$ 0,03	0,360 $\pm$ 0,004

Bu standartlar ile yapılan işlemler sonucunda Bor / Azometin-H kompleksinin yaklaşık 45. dakikadan itibaren 60. dakikaya kadar kararlı bir kompleks oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 2.1). Bu dakikadan sonra kompleksin renk şiddetinde düşüş ile birlikte absorbensindeki düşüş de gözlemlendi. Üç farklı derişime ait eğrilere bakıldığında uygun zaman aralığı 45-50 dakika olarak gözükmektedir.

Bu durum, oluşan Bor / Azometin-H kompleksinin içerdiği bor miktarına bağlı olmayıp azometin-H çözeltisinin kendi karakteristiğine bağlı olduğunu

göstermektedir. Bununla ilgili çalışmalar da bu durumu destekler niteliktedir (British Standards, 1991; Harp, 1997).



Şekil 2.1 Bor / Azometin-H kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği ($\lambda=415$ nm)

b) Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi için uygun pH'nın belirlenmesi

Ortam pH'sının değiştirilmesine bağlı olarak şu çalışmalar yapıldı; pH=3,0; pH=3,5; pH=4,0; pH=4,5; pH=5,0; pH=5,5; pH=6,0; pH=6,5; pH=7,0 tamponlarını hazırlamak için öncelikle pH ayarındaki sarfiyatın fazla olabileceği göz önünde bulundurularak 10 mL'lik hacim yerine 25 mL'lik son hacim belirlendi

Manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan 25 mL'lik beher içerisine 5 mL tampon çözeltisi (pH=5,5) eklendi ve 25 ppm bor standart çözeltisinden 5 mL ilave edildi. Daha sonra 2,5 mL azometin-H çözeltisi eklenerek karışmakta olan çözeltide arzu edilen pH değerlerine CH_3COOH ve 2 M NH_4OH 'dan damla damla ilave edilerek ulaşıldı.

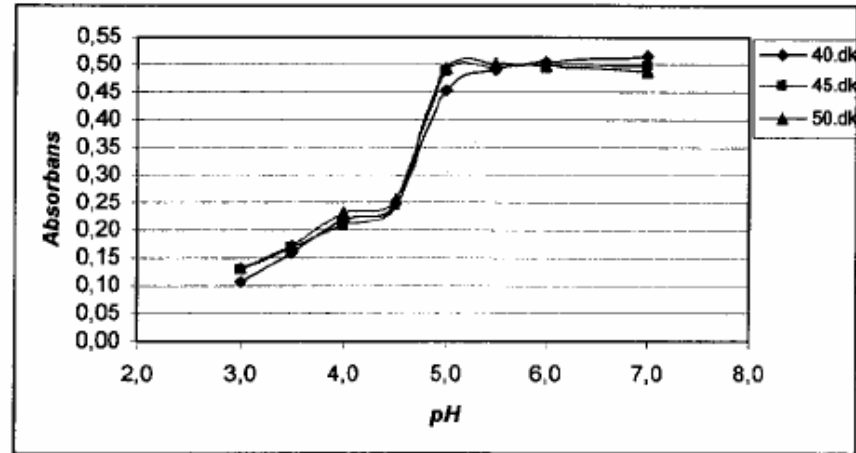
Beherden 25 mL'lik balonjölere aktarılan farklı pH'daki çözelti hacim çizgisine saf su ile tamamlandı. Balonjölenden UV tüplerine aktarılan çözeltilerin 415 nm'deki absorbans değerleri spektrofotometrede okunarak grafiğe geçirildi.

5 ppm'lik bor standardının körü, 25 mL'lik balonjojeye 5 mL tampon ve 2,5 mL azometin-H çözeltisi eklenerek saf su ile hacim çizgisine tamamlanarak hazırlanmış ve buradan da UV tüpüne aktarılmıştır.

Optimum çalışma süresinin 45 dk civarında olmasından dolayı uygun pH'nın belirlenmesinde 40. dk, 45.dk ve 50. dk.'da 3 paralel ölçüm alınmıştır ve sonuçların ortalaması ve standart sapması çizelge 2.5' de verilmiştir. Ayrıca bütün ölçümlerdeki absorbans değerleri, 25 ppm bor standart çözeltisinden 5 mL alınıp 25 mL'ye seyreltilmesi sonucu oluşan 5,0 ppm bor derişimine aittir.

Çizelge 2.5 Uygun pH'nın belirlenmesindeki absorbans değerleri (n=3)

pH	Absorbans (40.dk)	Absorbans (45.dk)	Absorbans (50.dk)
3,0	0,106 ±0,003	0,127 ±0,003	0,132 ±0,002
3,5	0,159 ±0,002	0,170 ±0,004	0,173 ±0,007
4,0	0,219 ±0,003	0,208 ±0,003	0,232 ±0,004
4,5	0,247 ±0,003	0,245 ±0,002	0,255 ±0,002
5,0	0,452 ±0,005	0,488 ±0,003	0,494 ±0,004
5,5	0,491 ±0,004	0,494 ±0,004	0,504 ±0,005
6,0	0,506 ±0,007	0,500 ±0,005	0,496 ±0,004
7,0	0,516 ±0,014	0,497 ±0,011	0,488 ±0,012



Şekil 2.2 Bor / Azometin-H kompleksi absorbansının pH ile değışimi,(n=3).

Yukarıdaki grafikte optimum pH'nın 5 civarında olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu grafiğe bakarak, uygun zaman aralığının belirlenmesinde olduğu gibi ortamın pH'sı 5,2 olarak seçilmiştir. Azometin-H yönteminde optimum pH'nın 5,2 olarak seçilmesini literatürler de doğrulamaktadır (Monzo, 1985; Harp, 1997).

c) Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi için uygun dalga boyunun belirlenmesi

Uygun dalgaboyunun belirlenmesinde 2,0 ppm, 3,0 ppm ve 4,0 ppm B standartları hazırlanarak 3 farklı derişimde paralel çalışılmıştır.

25 ppm'lik B standardından pipet yardımıyla sırasıyla 0,8 mL, 1,2 mL ve 1,6 mL alınmış ve her biri 10 mL'lik balonjojelere aktarılmıştır. Her birinin üzerine 5 mL tampon çözeltisi (pH=5,5) ve 1 mL azometin-H ilave edilerek 10 mL'ye tamamlanmıştır. Süre ölçümleri, standartlara 1 mL azometin-H çözeltisi eklenmesinden hemen sonra başlatıldı.

45. dakikada 400 nm, 410 nm, 415 nm, 420 nm, 450 nm ve 500 nm'dalgaboylarında absorbands okumaları yapılmıştır. Körün ve standartların hazırlanması çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Uygun dalga boyunun belirlenmesindeki körün ve B standartlarının hazırlanması

	Kör	2,0 ppm B	3,0 ppm B	4,0 ppm B
25,0 ppm B standardı	-	0,8 mL	1,2 mL	1,6 mL
Tampon (pH=5,5)	5,0 mL			
Azometin-H	1,0 mL			
Ortam pH'sı	5,2			
Son Hacim	10 mL			

Her bir standart için 3 paralel ölçüm alınmıştır ve ortalama absorbands değerleri ve standart sapmaları çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Uygun dalga boyunun belirlenmesindeki absorbans değerleri, ($n=3$).

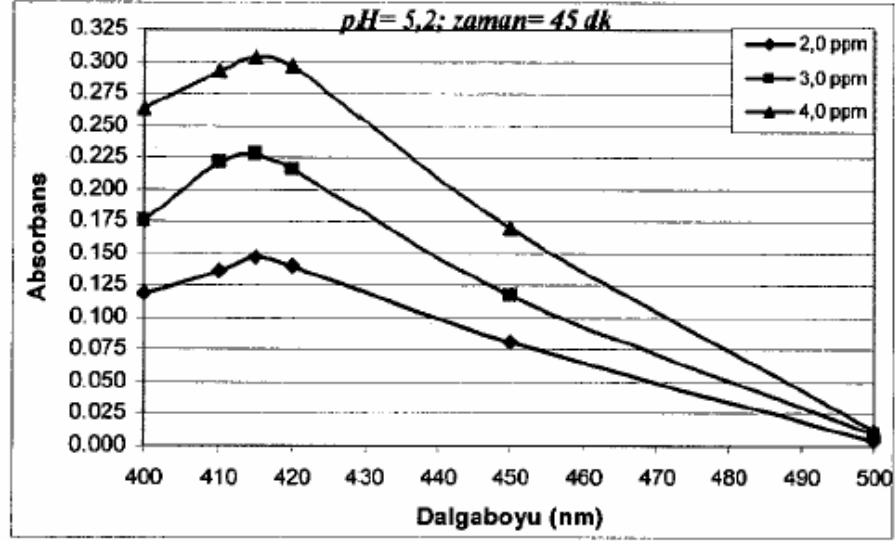
Dalgaboyu (nm)	Bor standartları		
λ	(2,0 ppm) Absorbans	(3,0 ppm) Absorbans	(4,0 ppm) Absorbans
400	0,118±0,003	0,176±0,003	0,263±0,003
410	0,137±0,001	0,221±0,003	0,293±0,002
415	0,146±0,001	0,227±0,005	0,303±0,002
420	0,141±0,003	0,216±0,011	0,297±0,005
450	0,081±0,006	0,117±0,006	0,170±0,007
500	0,005±0,001	0,009±0,002	0,012±0,001

Shimadzu 1601 UV-visible spektrofotometresinin en uygun dalga boyu tarama programı ile pH=5,2'ye tamponlanmış 2,0 ppm, 3,0 ppm ve 4,0 ppm bor / azometin-H kompleksleri için 415 nm değeri bulunmuştur. Azometin-H'nın en kritik noktalarından biri ortam pH'sının değişimi ile birlikte dalga boyunun kayma durumudur. Dolayısıyla, ortam pH'sının 5,2'de tutulması önemlidir.

Horneck et al., (1989); Sekerka and Lechner, (1990), bor / azometin-H yöntemi için en uygun dalgaboyunun 420 nm olduğunu belirtmesine karşılık, azometin-H yöntemi çalışmaları ile yapılan son yayınlar 415 nm'de ölçüm alınmasını desteklemektedir (Ljiljana, 2005).

Eski çalışmalarda, azometin-H yönteminin mekanizması ve pH ilişkisi tam anlaşılamadığından ve bunlarla ilgili çalışmaların göz ardı edilmesinden dolayı sonuçlar pek sağlıklı değildir.

Şekil 2.3'ten de açıkça görüldüğü gibi farklı derişimlerdeki bor standartlarının hepsinde maksimum absorbans 410-420 nm'de görülmektedir.



Şekil 2.3 pH= 5,2'lik ortamda çeşitli derişimlerdeki Bor / Azometin-H kompleksinin uygun dalga boyu grafiğı

d) Spektrofotometrik Azometin-H yöntemi için uygun derişim aralığının belirlenmesi

Uygun pH, uygun zaman ve uygun dalga boyu çalışmalarından sonra, azometin-H çözeltisinin uygun derişim aralığı saptandı.

Kalibre edilebilir sınır değerlerini gösteren derişim-absorbans grafiğini elde edebilmek için 0,10 ppm'den 100,0 ppm'e kadar bor standartlarında çalışılmıştır (çizelge 2.8).

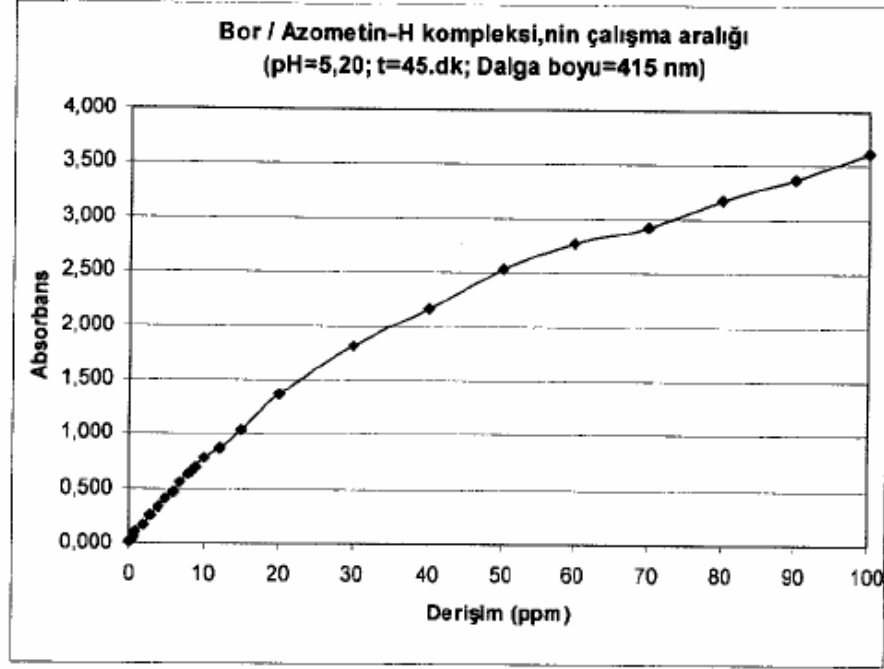
Çizelge 2.8 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için B standartlarının hazırlanması.

Bor standardı (mL)		Tampon (mL) (pH=5,50)	Azometin-H (mL)	Saf su ile tamamlanan hacim (mL)	Elde edilen derişim (ppm)
Eklenen 25,0 ppm B standardı (mL)	0,04	5	1	10	0,10
	0,08	5	1	10	0,20
	0,1	5	1	10	0,25
	0,2	5	1	10	0,50
	0,3	5	1	10	0,75
	0,4	5	1	10	1,0
	0,8	5	1	10	2,0
	1,2	5	1	10	3,0
	1,6	5	1	10	4,0
	2,0	5	1	10	5,0
	2,4	5	1	10	6,0
Eklenen 100,0 ppm B standardı (mL)	0,7	5	1	10	7,0
	0,8	5	1	10	8,0
	0,9	5	1	10	9,0
	1,0	5	1	10	10,0
	1,2	5	1	10	12,0
	1,5	5	1	10	15,0
	2,0	5	1	10	20,0
	3,0	5	1	10	30,0
	4,0	5	1	10	40,0
	Eklenen 250,0 ppm B standardı (mL)	2,0	5	1	10
2,4		5	1	10	60,0
2,8		5	1	10	70,0
3,2		5	1	10	80,0
3,6		5	1	10	90,0
4,0		5	1	10	100,0

Standartlar hazırlanırken ortam pH 5,2'ye tamponlanmış ve en uygun dalga boyu olan 415 nm'de ölçüm alınmak üzere uygun zaman olarak seçilen 45. dakikada okumalar yapılmıştır. Yukarıdaki çizelge 2.8'de gösterilen standartların absorbansları oda sıcaklığında ölçülmüştür. Lineer çalışma aralığının belirlenmesindeki absorbans değerleri aşağıdaki çizelge 2.9'da verilmiştir. En uygun çalışma aralığını elde edebilmek amacıyla her ölçüm için 8 paralel okuma yapılmıştır.

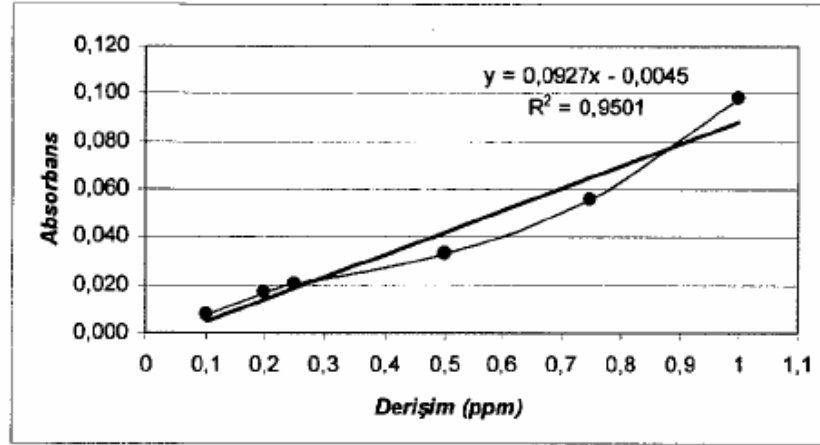
Çizelge 2.9 Uygun derişim aralığının belirlenmesindeki absorbands değerleri, ($n=8$).

Derişim (ppm)	Absorbans
0,10	0,008±0,001
0,20	0,017±0,004
0,25	0,021±0,002
0,50	0,036±0,003
0,75	0,056±0,004
1,0	0,098±0,002
2,0	0,162±0,002
3,0	0,248±0,003
4,0	0,325±0,003
5,0	0,402±0,004
6,0	0,468±0,002
7,0	0,552±0,002
8,0	0,633±0,003
9,0	0,691±0,004
10,0	0,772±0,004
12,0	0,873±0,005
15,0	1,040±0,008
20,0	1,369±0,007
30,0	1,813±0,008
40,0	2,157±0,009
50,0	2,533±0,011
60,0	2,767±0,013
70,0	2,914±0,022
80,0	3,170±0,015
90,0	3,370±0,055
100,0	3,612±0,000



Şekil 2.4 Bor / Azometin-H kompleksinin çalışma aralığı grafiği (0,1 ppm- 100 ppm).

Grafikten de görüleceği gibi Azometin-H indikatörünün tayin edebileceği sınırlar 90,0 ppm'e kadar çıkabilmektedir. Ancak 10,0 ppm'den daha derişik B standartlarının standart sapmaları da artmakta ve lineerlikten uzaklaşmaktadır. Dolayısıyla ölçümlerde problem yaşanabilmektedir. 100,0 ppm ve daha derişik B standartlarında hep aynı absorbans değerleri okunmuştur. Bu da göstermektedir ki 90,0 ppm'den daha yüksek bor derişimleri, azometin-H indikatörünün tayin edebileceği sınırların dışında kalmaktadır. Ancak, daha önce belirtildiği gibi tayin sınırını 90,0 ppm'e kadar çıkartmak lineerlikten uzaklaşan grafikte önemli hatalara yol açmaktadır. Şekil 2.4'e bakıldığında 0,1 ppm ve 10,0 ppm arası uygun görülmektedir. Fakat 0,1 ppm-1,0 ppm çalışma aralığına bakıldığında 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,25 ppm, 0,50 ppm, 0,75 ppm ve 1,0 ppm'lik B / azometin-H kompleksi için lineer olmayan bir eğri elde edilmiştir (şekil 2.5).

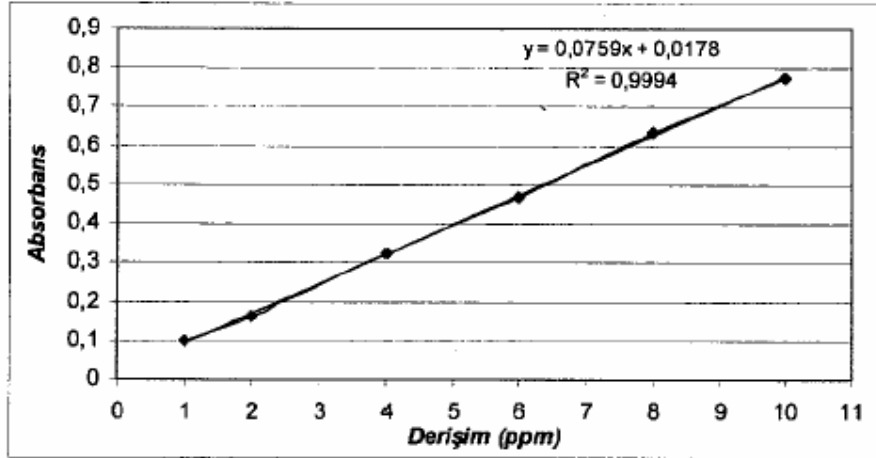


Şekil 2.5 Bor / Azometin-H kompleksinin çalışma aralığı grafiği (0,1 ppm- 1,00 ppm).

1,0 ppm'den sonra 10,0 ppm'e kadar lineer bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Şekil 2.6). Literatürlerde, çok hassas çalışmalar ile ultra saf maddeler kullanarak bu yöntem ile 0,5 ppm'lik borun tayin edilebileceğinden söz edilmektedir (Bingham, 1982; Lopez et al., 1993).

Çalışma boyunca daha sağlıklı sonuç alınabilmesi için 1,0 ppm ile 10,0 ppm B lineer çalışma aralığı seçilmiştir. Azometin-H yönteminin çalışma aralığının 10,0 ppm'e kadar çıkabilmesini literatürlerdeki çalışmalar da desteklemektedir (Zenki et al., 1989; Huang, 2002).

Bulunan absorbanslar göz önüne alındığında 1,0' e en yakın R^2 değerini elde edebilmek için 1,0 ppm; 2,0 ppm; 4,0 ppm; 6,0 ppm; 8,0 ppm ve 10,0 ppm'e karşılık gelen absorbans değerleri dikkate alınarak yapılan lineer regresyon analizi sonucu $R^2=0,9994$ değerine sahip olan ($y = 0,0759 x - 0,0178$) denklemi elde edilmiştir. Hesaplamalar bu denklem üzerine yapılmıştır (şekil 2.6).



Şekil 2.6 Bor / Azometin-H kompleksinin çalışma aralığı grafiği (1,0 ppm- 10,0 ppm).

Standartlar ile yapılan çalışmalar sonucunda, B / Azometin-H kompleksi için en uygun aralıkları şöyle sıralayabiliriz;

- (a) En uygun pH 5,20±0,5
- (b) pH 5,20'ye tamponlanmış örnek için 410-420 nm dalga boyu
- (c) Örnek matriksindeki borun 1,0 ppm-10,0 ppm arasında olması koşulu ile lineerliğin sağlanabilmesi.
- (d) 45±5 dk'da absorbansların okunması.

Çizelge 2.10 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için seçilen optimum koşullar

Azometin-H yöntemi için optimum koşullar			
pH	Zaman	Dalga boyu	Çalışma aralığı
5,20	45 dakika	415 nm	1,0 – 10,0 ppm

Spektrofotometrik azometin-H yöntemi ile bor tayininde, numuneler su ve toprak olmak üzere 2 grup altında incelenmiştir.

2.4 Su örneklerinin alınması ve analize hazırlanması

Su numunelerinin alındığı istasyonlar aşağıdaki çizelge 2.11’de verilmiştir.

Çizelge 2.11 Su numunelerinin alındığı istasyonlar

İstasyon	Açıklama
G1D	Alangüllü Termal Tesisleri, Doğal kaynak
G1S	Alangüllü Termal Tesisleri, 1 nolu Sondaj kuyusu
G2S	Alangüllü Termal Tesisleri, 2 nolu Sondaj kuyusu
G3S	Alangüllü Termal Tesisleri, 3 nolu Sondaj kuyusu
G1H	Alangüllü Termal Tesisleri, Termal havuz
O1S	Ömerbeyli, 1 nolu Sondaj kuyusu
O2S	Ömerbeyli, 2 nolu Sondaj kuyusu
O3S	Ömerbeyli, 3 nolu Sondaj kuyusu
O4S	Ömerbeyli, 4 nolu Sondaj kuyusu
I1D	Ilıcabaşı, Doğal kaynak
M1A	Menderes Nehri Köprüsü (Muğla yolu)
M2A	Çine Çayı (Çakırbeyli yolu köprüsü)
M3A	Menderes Nehri Çine Çayı birleşimi

Analizlenecek su örnekleri; doğal kaynak, sondaj kuyusu, termal havuz ve akarsudan alınmıştır. Su örnekleri istasyonlardan alınırken pH metre ile sıcaklığına ve pH’sına bakılarak kaydedilmiştir. Alınan su örnekleri, 1 Litrelik polietilen kaplara aktarılmıştır. Laboratuvara getirilen su numuneleri, mümkün olan en kısa zamanda 0,45 µm’lik membran filtrelerden süzülmüş ve süzüntü yine bir polietilen kaptan muhafaza edilmiştir.

2.5 Su numunelerinin tayini

Alangüllü, Ilıcabaşı ve Ömerbeyli termal kaynaklarından ve Menderes Nehri'nden alınan su numunelerin ve kör çözeltinin hazırlanışı çizelge 2.12'de verilmiştir.

Çizelge 2.12 Su numunelerinin ve kör çözeltilerinin hazırlanışı, (Alangüllü, Ilıcabaşı, Menderes N.).

Çözelti	Tampon (mL)	Numune (mL)	Azometin-H (mL)	Son Hacim (mL)
Numune	5	2	1	10
Kör	5	-	1	10

Çizelge 2.12'den görüldüğü gibi Alangüllü, Ilıcabaşı termal kaynaklarından ve Menderes Nehri'nden alınan su numunelerini spektrofotometrik okumaya hazırlarken küvet içinde 5 kat seyreltme yapılmıştır.

Çizelge 2.13 Su numunelerinin ve kör çözeltilerinin hazırlanışı, (Ömerbeyli).

Çözelti	Tampon (mL)	Numune (mL)	Azometin-H (mL)	Son Hacim (mL)
Numune	5	1	1	10
Kör	5	-	1	10

Çizelge 2.13'te, Ömerbeyli termal kaynağından alınan su numuneleri derişimlerinin çalışma aralığının üzerinde olmasından dolayı spektrofotometrik okumaya hazırlarken küvet içinde 10 kat seyreltme yapıldığı görülmektedir.

Menderes Nehri'nden alınan su numuneleri için ise Azometin-H tayin sınırı 1-10 ppm aralığında olduğu için 50 mL'lik numunenin 10 mL'ye buharlaştırılmasıyla başlangıçta 5 kat deriştirme yapılmıştır. 5 kat deriştirmeden sonra absorbans okumalarına hazırlarken de 5 kat seyreltme yapıldığı için nehirden alınan su numunelerinin gerçek derişimi okunan absorbansa karşılık gelen derişimdir.

2.6 Toprak örneklerinin alınması ve analize hazırlanması

Toprak numunelerinin alındığı istasyonlar aşağıdaki çizelge 2.14'te verilmiştir.

Çizelge 2.14 Toprak numunelerinin alındığı istasyonlar

İstasyon	Açıklama
G1	Alangüllü Termal Tesisleri, Doğal kaynağa 1 m.
G2	Alangüllü Termal Tesisleri, Doğal kaynağa 500 m.
G3	Alangüllü Termal Tesisleri, Doğal kaynağa 1000 m.
O1	Ömerbeyli, 1 nolu Sondaj kuyusuna 1 m.
O2	Ömerbeyli, 2 nolu Sondaj kuyusuna 1 m.
O3	Ömerbeyli, 3 nolu Sondaj kuyusuna 1 m.
O4	Ömerbeyli, 4 nolu Sondaj kuyusuna 1 m.
I1	Ilıcabaşı, Doğal kaynağa 1 m.
M1	Menderes Nehri Köprüsü (Muğla yolu)
M2	Çine Çayı (Çakırbeyli yolu köprüsü)
M3	Menderes Nehri-Çine Çayı birleşimi

Analizlenecek toprak örnekleri, su örneklerinin alındığı doğal kaynak, sondaj kuyusu ve akarsuyun hemen yanından alınmıştır. Toprak örneği almak üzere seçilen istasyonun tümsek ve çukur olmamasına dikkat edilerek 25 cm derinlikten ve yaklaşık 1 metre ara örnekler alınmıştır. Alınan örnekler, torbaya aktarılmıştır. Alınmış olan toprak örnekleri karıştırılmış ve gölgede kurutularak iri taş ve çakılları ayıklanmış ve tahta tokmakla dövüldükten sonra 2 mm'lik elekten geçirilerek analize hazır hale getirilmiştir. Analize hazır hale getirilen toprak örnekleri polietilen kaplarda ve bor ihtiva etmeyen maddelerden yapılmış kaplarda muhafaza edilmiştir (Jackson, 1962).

2.7 Toprak-su (1:5) karışımında pH belirlemesi

Havada kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten elenmiş 10 g toprak örneği 50 mL'lik erlene konmuş ve üzerine 50 mL saf su ilave edilmiştir. Süspansiyon 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra pH metre elektrodu daldırılmış ve yaklaşık 1 dk sonra pH ölçümü gerçekleştirilmiştir (Jackson, 1962).

2.8 Topraktaki borun spesiasyonu

Topraktaki borun spesiasyonunda, ardışık ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır (Tessier et al., 1979). Bu işlemlere ek olarak *sıcak suda çözünabilir* bor türü ekstraksiyon işlemi de uygulanmıştır. Ardışık ekstraksiyon işlemlerindeki bor türleri aşağıdaki çizelge 2.15'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.15 Toprakta ardışık ekstraksiyon işlemlerindeki türler.

Kısım	B Türü	Ekstraksiyon Çözeltilisi
1	Değişebilir	1 M $MgCl_2$
2	Karbonata Bağlanmış	1 M CH_3COONa
3	Fe-Mn Oksitlere Bağlanmış	0,04 M $NH_2OH-HCl$
4	Organik Maddeye Bağlanmış	0,02 M HNO_3 + %30 H_2O_2
5	Kalan (Residual)	Kral suyu ($HCl+HNO_3$)

(Tessier et al., 1979, Narukawa 2003)

Çalışma aralığı 1,0-10,0 ppm seçildiği için sıcak suda çözünabilir ve diğer ardışık ekstraksiyon işlemlerinde numuneleri çalışma aralığı derişimine getirebilmek için tampon, numune ve Azometin-H çözeltilerine ek olarak 25 ppm B standardından 1 mL eklenerek bu çözeltilerle birlikte son hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

2.8.1 Sıcak suda çözünabilir bor türleri

Raza et al. (2002), kolay çözünabilir bor ya da sıcak suda çözünabilir bor miktarını tayin etmek için aşağıdaki ekstraksiyon işlemini uygulamıştır.

Çizelge 2.16 Toprakta, sıcak suda çözünebilir bor türleri için ekstraksiyon işlemi

Metot	Ekstraksiyon işlemi
Sıcak Suda Çözünebilir	10 g toprak örneği 50 mL'lik erlene alınır. Yaklaşık 20 mL saf su ile 24 saat (60°C) ısıtılıcı çalkalayıcıda çalkalanarak ekstrakte edilir.

(Raza et al.,2002)

Ekstraksiyon işleminden sonra 0,45 µm'lik membran filtreden süzülen toprak numunesi 25 mL'lik behere alınarak, süzüntünün pH'sı asetik asit ile 5,0' e ayarlanmış ve 25 mL'lik balon jojede saf su ile hacim çizgisine tamamlanmıştır. Absorbans okumalarından önce, son hacimleri 10 mL'ye tamamlanan numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı çizelge 2.17'de verilmiştir.

Çizelge 2.17 Sıcak suda çözünebilir bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı

Çözelti	Tampon (mL)	Numune (mL)	Azometin-H (mL)	Son Hacim (mL)
Numune	5	2	1	10
Kör	5	-	1	10

2.8.2 Ardışık ekstraksiyon işlemleri

Ardışık ekstraksiyon işlemlerine 10 g toprak numunesi alınarak başlanmıştır.

a) Değişebilir bor türleri (Kısım 1)

Değişebilir bor türleri ya da katı yüzeye tutunmuş bor türlerinin ekstraksiyon işlemi çizelge 2.18'de verilmiştir (Poledniok and Buhl, 2003).

Çizelge 2.18 Toprakta, değişebilir bor türleri için ekstraksiyon işlemi

Metot	Ekstraksiyon işlemi
Değişebilir	10 g toprak örneği 50 mL'lik erlene alınır. 10 mL, 1 M $MgCl_2$ (pH=7) ile sürekli olarak 1 saat (25°C) çalkananarak ekstrakte edilir.

(Narukawa et al., 2003)

Ekstraksiyon işleminden sonra 0,45 μm 'lik membran filtreden süzülen toprak numunesi 25 mL'lik behere alınmıştır. Süzüntüye 5 mL derişik HCl eklendikten sonra NH_4OH ile pH'sı 5,0' a ayarlandıktan sonra 25 mL'lik balon jojede saf su ile hacim çizgisine tamamlanmıştır. Absorbans okumalarından önce, son hacimleri 10 mL'ye tamamlanan numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı çizelge 2.19'da verilmiştir.

Çizelge 2.19 Değişebilir bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı

Çözelti	Tampon (mL)	Numune (mL)	Azometin-H (mL)	Son Hacim (mL)
Numune	5	2	1	10
Kör	5	-	1	10

b) Karbonata bağlanmış bor türleri (Kısım 2)

Karbonata bağlanmış ya da karbonat ile çökelek oluşturmuş bor türlerinin ekstraksiyon işlemi çizelge 2.20'de verilmiştir (Elseewi, 1974; Elseewi and Elmalky 1979, Goldberg and Forster 1991).

Çizelge 2.20 Toprakta karbonata bağlanmış bor türleri için ekstraksiyon işlemi

Metot	Ekstraksiyon işlemi
Karbonata Bağlanmış	Kısım 1'den gelen katı artık üzerine pH'sı 5 olan 1 M'lık sodyum asetatın 10 mL ilave edilip sürekli olarak 17 saat (25°C) çalkalanarak ekstrakte edilir. (Sodyum asetatın 5 olan pH'sı asetik asit ile ayarlanır.

(Narukawa et al., 2003)

Ekstraksiyon işleminden sonra 0,45 µm'lik membran filtreden süzülen toprak numunesi 25 mL'lik behere alınır. Süzüntüye 5 mL derişik HCl eklendikten sonra NH₄OH ile pH'sı 5' e ayarlanır ve 25 mL'lik balon jodede saf su ile hacim çizgisine tamamlanır. Absorbans okumalarından önce, son hacimleri 10 mL'ye tamamlanan numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı çizelge 2.21'de verilmiştir.

Çizelge 2.21 Karbonata bağlanmış bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı

Çözelti	Tampon (mL)	Numune (mL)	Azometin-H (mL)	Son Hacim (mL)
Numune	5	2	1	10
Kör	5	-	1	10

c) Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri (Kısım 3)

Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri için ekstraksiyon işlemi çizelge 2.22'de verilmiştir (Poledniok and Buhl, 2003).

Çizelge 2.22 Toprakta Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri için ekstraksiyon işlemi

Metot	Ekstraksiyon işlemi
Fe-Mn oksitlere bağlanmış	Kısım 2'den gelen katı artık üzerine %25'lik asetik asit içerisinde hazırlanmış 0,04 M'lık NH ₂ OH-HCl (Hidroksil amin HCl) çözeltisinden 10 mL ilave edilip ara sıra 6 saat boyunca (95-100°C) çalkalanarak ekstrakte edilir.

(Narukawa et al., 2003)

Ekstraksiyon işleminden sonra 0,45 µm'lik membran filtreden süzülen toprak numunesi 25 mL'lik behere alınır. Çözelti, kuruluğa kadar buharlaştırılır. Üzerine 5 mL, 6 M HCl çözeltisi ilave edilir. NH₄OH ile pH'sı 5' e ayarlanır ve 25 mL'lik balonjojede saf su ile hacim çizgisine tamamlanır. Absorbans okumalarından önce, son hacimleri 10 mL'ye tamamlanan numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı çizelge 2.23'te verilmiştir.

Çizelge 2.23 Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı

Çözelti	Tampon (mL)	Numune (mL)	Azometin-H (mL)	Son Hacim (mL)
Numune	5	2	1	10
Kör	5	-	1	10

d) Organik maddeye bağlanmış bor türleri (Kısım 4)

Organik maddeye bağlanmış bor türleri için ekstraksiyon işlemi çizelge 2.24'te verilmiştir (Poledniok and Buhl, 2003).

Çizelge 2.24 Toprakta organik maddeye bağlanmış bor türleri için ekstraksiyon işlemi

Metot	Ekstraksiyon işlemi
Organik Maddeye Bağlanmış	Kısım 3'den gelen katı artık üzerine 2 mL, 0,02 M HNO ₃ ve 2 mL %30'luk H ₂ O ₂ (pH=2-HNO ₃ ile ayarlı) eklenir. Karışım ara sıra 2 saat boyunca (85-90°C) çalkalanır, sonra 3 mL daha %30'luk H ₂ O ₂ (pH=2-HNO ₃ ile ayarlı) eklenir ve numune tekrar ara sıra 3 saat boyunca (85-90°C) çalkalanır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra üzerine %20'lik HNO ₃ 'te hazırlanan 3,2 M'lik amonyum asetatın 2 mL ilave edilir. Numune, saf su ile 15 mL'ye seyreltilip sürekli olarak 1 saat boyunca çalkalanarak ekstrakte edilir.

(Narukawa et al., 2003)

Ekstraksiyon işleminden sonra 0,45 µm'lik membran filtreden süzülen toprak numunesi 25 mL'lik behere alınır. NH₄OH ile pH'sı 5' e ayarlanır ve 25 mL'lik balonjojede saf su ile hacim çizgisine tamamlanır. Absorbans okumalarından önce, son hacimleri 10 mL'ye tamamlanan numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı çizelge 2.25'de verilmiştir.

Çizelge 2.25 Organik maddeye bağlanmış bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı

Çözelti	Tampon (mL)	Numune (mL)	Azometin-H (mL)	Son Hacim (mL)
Numune	5	2	1	10
Kör	5	-	1	10

e) Kalan Bor Türleri (Residual- Kısım 5)

Kalan bor türleri ya da suda çözünmeyen minerallerin kristal yapısına girmiş bor türleri (SiO₂'ye bağlanmış) olarak da ifade edilen, dolayısıyla bitkilerde mevcut olmayan bor türlerinin ekstraksiyon işlemi çizelge 2.26'da verilmiştir (Poledniok and Buhl, 2003).

Çizelge 2.26 Toprakta kalan bor türleri için ekstraksiyon işlemi

Metot	Ekstraksiyon işlemi
Kalan	Kısım 4'den gelen katı artık, platin kroze içerisine alınıp üzerine 16 mL kral suyu (HCl+HNO ₃) (3:1) eklenerek parçalanır.

(Xu et al., 2001)

Ekstraksiyon işleminden sonra 0,45 µm'lik membran filtreden süzülen toprak numunesi 25 mL'lik behere alınır. Süzme işleminden sonra elde edilen çözelti, kuruluğa kadar buharlaştırılır ve kalan 6 M'lık HCl ile çözülür. NH₄OH ile pH'sı 5' e ayarlanır ve 25 mL'lik balonjojede saf su ile hacim çizgisine tamamlanır (Poledniok

and Buhl, 2003). Absorbans okumalarından önce, son hacimleri 10 mL'ye tamamlanan numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı çizelge 2.27 'de verilmiştir.

Çizelge 2.27 Kalan bor türleri için numune ve kör çözeltilerinin hazırlanışı

Çözelti	Tampon (mL)	Numune (mL)	Azometin-H (mL)	Son Hacim (mL)
Numune	5	2	1	10
Kör	5	-	1	10

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

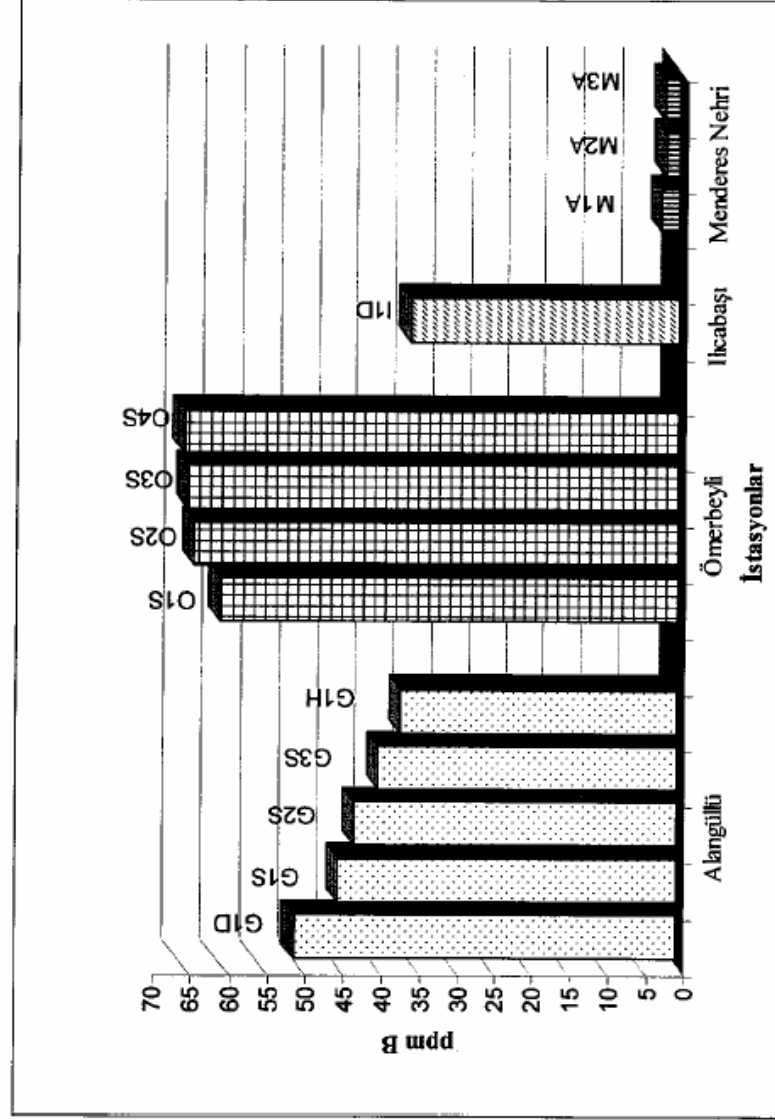
Bu çalışma kapsamında Aydın yöresinde çeşitli termal kaynaklardan, Menderes nehri ve çevresinden alınan numunelerde bor miktarı tayini yapılmıştır. Ayrıca yine bu çalışma kapsamında alınan toprak numunelerinde çeşitli bor türleri üzerine spesiasyon çalışması yapılmıştır.

3.1 Su Numunelerinde Bor Düzeyleri

Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen absorbans değerleri kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemde yerine konarak ve yapılan deriştirme ve seyreltme işlemleri hesaplamaya katılarak su numunelerindeki bor miktarları tespit edilmiştir. Bu sonuçlar çizelge 3.1’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1 Su numunelerinde belirlenen bor derişimleri.

Yer	İstasyon	T (°C)	pH	ortalama ppm B
Alangüllü	G1D	51	6,9	50,540 ± 0,287
	G1S	65	8,1	44,831 ± 0,201
	G2S	83	8,3	42,613 ± 0,338
	G3S	86	7,9	39,583 ± 0,325
	G1H	40	8,0	36,531 ± 0,212
Ömerbeyli	O1S*	221**	8,8	60,325 ± 0,463
	O2S*	203**	8,3	63,663 ± 0,475
	O3S*	213**	8,4	64,541 ± 0,499
	O4S*	230**	8,7	65,024 ± 0,463
Ilıcabaşı	I1D	68	7,8	35,433 ± 0,375
Menderes Nehri	M1A***	18	7,0	2,383 ± 0,157
	M2A***	19	7,1	1,830 ± 0,122
	M3A***	18	7,0	1,939 ± 0,158
D: Doğal kaynak, S: Sondaj kuyusu, A: Akarsu, H: Havuz *: Numunelerde 2 kat daha seyreltme yapılmıştır. **: MTA, 1996. ***: Numunelerde 5 kat derişirme yapılmıştır.				



Şekil 3.1 Su numunelerinde belirlenen bor derişimleri.

3.2 Toprak Numunelerinde Bor Düzeyleri

Toprak numuneleri, su örneklerinin alındığı istasyonlardan alınmıştır. Diğer numunelerden farklı olarak Alangüllü termal tesisinde, doğal kaynağa belirli uzaklıktaki noktalardan (G1; 1 m, G2; 500 m, G3;1000 m) alınmıştır. Diğer istasyonların tamamında ise kaynağa yaklaşık 1 m mesafeden numuneler alınmıştır.

Bütün toprak numunelerine *sıcak suda çözünabilir* bor türü ekstraksiyon işlemi ve ardışık ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır.

Bu işlemlerin detaylı açıklaması materyal ve yöntem kısmında bulunmaktadır. Tüm işlemler sonucunda elde edilen absorbans değerleri formülize edilerek toprak numunelerinde bulunan bor türleri saptanmıştır.

Çizelge 3.2 Toprak numunelerinde *sıcak su* ve *ardışık ekstraksiyon* yöntemleriyle belirlenen bor türleri ve miktarları.

Yer	İstasyon	pH	Tür	Ortalama ppm B	% dağılım
Alangüllü	G1	8,4	Değişebilir	9,846 ± 0,252	49,0
			Karbonata Bağlanmış	0,788 ± 0,343	3,9
			Fe-Mn oksitlere Bağlanmış	-	
			Organik Maddeye Bağlanmış	2,105 ± 0,343	10,5
			Kalan	7,375 ± 0,578	36,6
			Toplam	20,114	
			<i>sıcak su</i>	12,097 ± 0,329	60,1
	G2	8,3	Değişebilir	7,101 ± 0,343	54,6
			Karbonata Bağlanmış	0,788 ± 0,190	6,1
			Fe-Mn oksitlere Bağlanmış*	-	
			Organik Maddeye Bağlanmış*	-	
			Kalan	5,125 ± 0,829	39,3
			Toplam	13,014	
			<i>sıcak su</i>	8,034 ± 0,252	61,7
	G3	8,1	Değişebilir	5,399 ± 0,190	47,4
			Karbonata Bağlanmış*	-	
			Fe-Mn oksitlere Bağlanmış*	-	
			Organik maddeye Bağlanmış*	-	
			Kalan	6,003 ± 0,917	52,6
			Toplam	11,402	
			<i>sıcak su</i>	5,070 ± 0,503	44,5

Çizelge 3.2 Toprak numunelerinde *sıcak su* ve *ardışık ekstraksiyon* yöntemleriyle belirlenen bor türleri ve miktarları. (devamı)

Yer	İstasyon	pH	Tür	ortalama ppm B	% dağılım
Ömerbeyli	O1	8,3	Değişebilir	15,555 ± 0,494	48,6
			Karbonata Bağlanmış	3,917 ± 0,343	12,2
			Fe-Mn oksitlere tutunmuş	1,995 ± 0,343	6,2
			Organik maddeye bağlanmış	0,733 ± 0,165	2,3
			Kalan	9,791 ± 0,988	30,6
			Toplam	31,991	
			<i>sıcak su</i>	21,868 ± 0,343	68,3
	O2	8,3	Değişebilir	16,598 ± 0,503	52,2
			Karbonata Bağlanmış	3,093 ± 0,252	9,7
			Fe-Mn oksitlere tutunmuş	2,160 ± 0,252	6,8
			Organik maddeye bağlanmış	1,501 ± 0,252	4,7
			Kalan	8,418 ± 1,247	26,5
			Toplam	31,772	
			<i>sıcak su</i>	21,649 ± 0,329	68,1
	O3	8,3	Değişebilir	18,300 ± 0,252	54,8
			Karbonata Bağlanmış	3,533 ± 0,594	10,6
			Fe-Mn oksitlere tutunmuş	2,709 ± 0,755	8,1
			Organik maddeye bağlanmış	2,764 ± 0,343	8,3
			Kalan	6,113 ± 1,097	18,3
			Toplam	33,419	
			<i>sıcak su</i>	23,735 ± 0,503	71,0
	O4	8,4	Değişebilir	19,068 ± 0,529	53,4
			Karbonata Bağlanmış	2,819 ± 0,095	7,9
			Fe-Mn oksitlere tutunmuş	1,995 ± 0,343	5,6
			Organik maddeye bağlanmış	2,654 ± 0,252	7,4
			Kalan	9,187 ± 1,909	25,7
			Toplam	35,724	
			<i>sıcak su</i>	25,162 ± 0,252	70,3

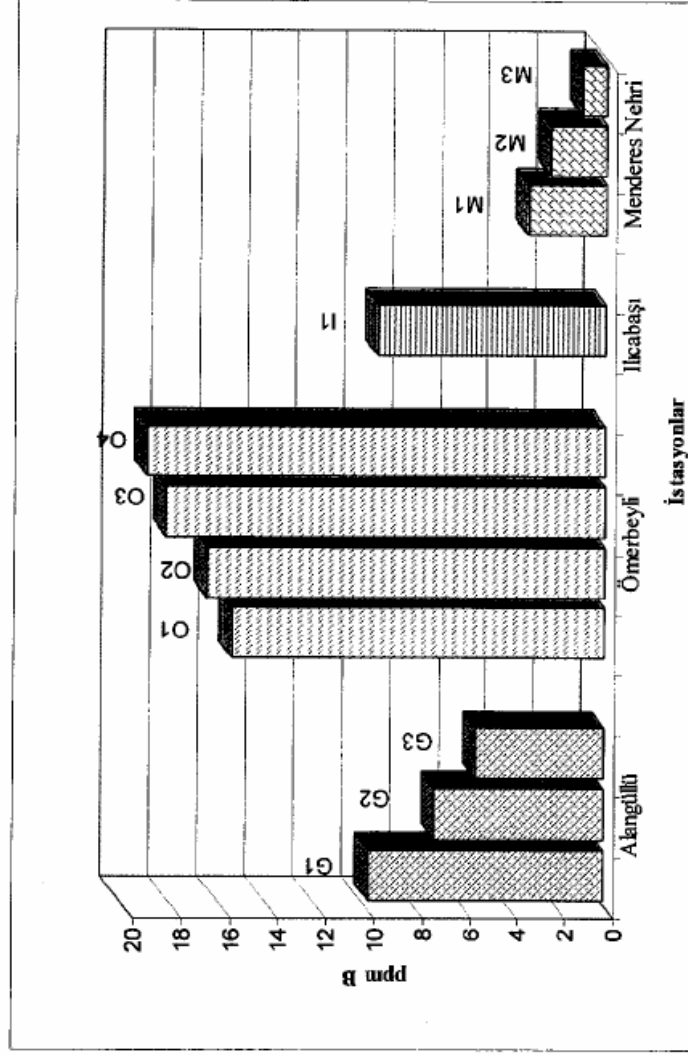
Çizelge 3.2 Toprak numunelerinde sıcak su ve ardışık ekstraksiyon yöntemleriyle belirlenen bor türleri ve miktarları. (devamı)

Yer	İstasyon	pH	Tür	ortalama ppm B	% dağılım
Ilıcabaşı	II	8,1	Değişebilir	9,516 ± 0,252	67,4
			Karbonata Bağlanmış	0,788 ± 0,190	5,6
			Fe-Mn oksitlere tutunmuş	0,733 ± 0,165	5,2
			Organik maddeye bağlanmış	-	-
			Kalan	3,093 ± 0,965	21,9
			Toplam	14,130	
			<i>sıcak su</i>	<i>10,944 ± 1,028</i>	<i>77,4</i>
Menderes Nehri	M1	8,2	Değişebilir	3,258 ± 0,666	33,2
			Karbonata Bağlanmış*	-	-
			Fe-Mn oksitlere tutunmuş*	-	-
			Organik maddeye bağlanmış*	-	-
			Kalan	6,552 ± 1,214	66,8
			Toplam	9,810	
			<i>sıcak su</i>	<i>2,654 ± 0,936</i>	<i>27,0</i>
	M2	7,9	Değişebilir	2,325 ± 0,993	35,1
			Karbonata Bağlanmış*	-	-
			Fe-Mn oksitlere tutunmuş*	-	-
			Organik maddeye bağlanmış*	-	-
			Kalan	4,301 ± 0,936	64,9
			Toplam	6,626	
			<i>sıcak su</i>	<i>3,203 ± 1,002</i>	<i>48,3</i>
	M3	8,0	Değişebilir	1,007 ± 0,252	14,6
			Karbonata Bağlanmış*	-	-
			Fe-Mn oksitlere tutunmuş*	-	-
			Organik maddeye bağlanmış*	-	-
			Kalan	5,893 ± 1,072	85,4
			Toplam	6,900	
			<i>sıcak su</i>	<i>3,039 ± 0,436</i>	<i>43,9</i>

* Numunelerde 5 kat deriştirme yapılmıştır.

Çizelge 3.3 Toprak numunelerinde değişebilir bor türleri

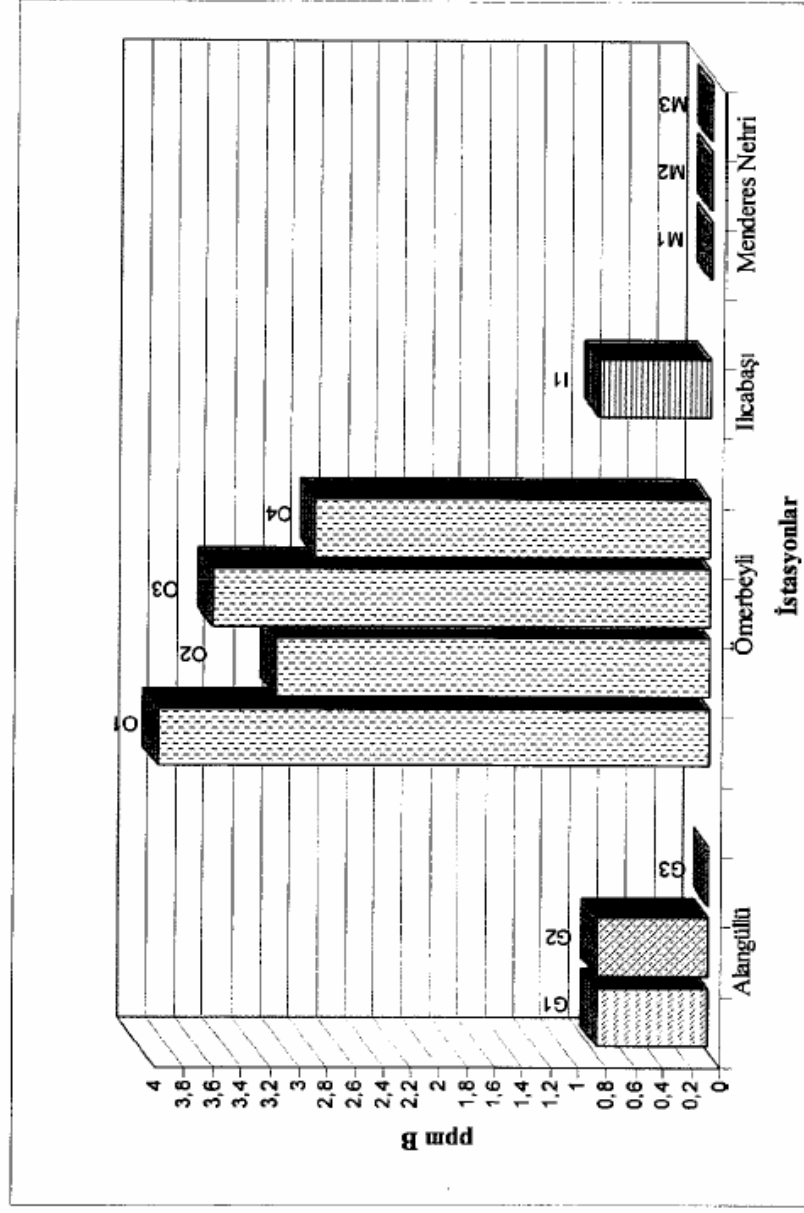
Yer	İstasyon	% dağılım	ppm B
Alangüllü	G1	49,0	$9,846 \pm 0,252$
	G2	54,6	$7,101 \pm 0,343$
	G3	47,4	$5,399 \pm 0,190$
Ömerbeyli	O1	48,6	$15,555 \pm 0,494$
	O2	52,2	$16,598 \pm 0,503$
	O3	54,8	$18,300 \pm 0,252$
	O4	53,4	$19,068 \pm 0,529$
Ilıcabaşı	I1	67,4	$9,516 \pm 0,252$
Menderes Nehri	M1	33,2	$3,258 \pm 0,666$
	M2	35,1	$2,325 \pm 0,993$
	M3	14,6	$1,007 \pm 0,252$



Şekil 3.2 Toprak numunelerinde değişebilir bor türleri

Çizelge 3.4 Toprak numunelerinde karbonata bağlanmış bor türleri

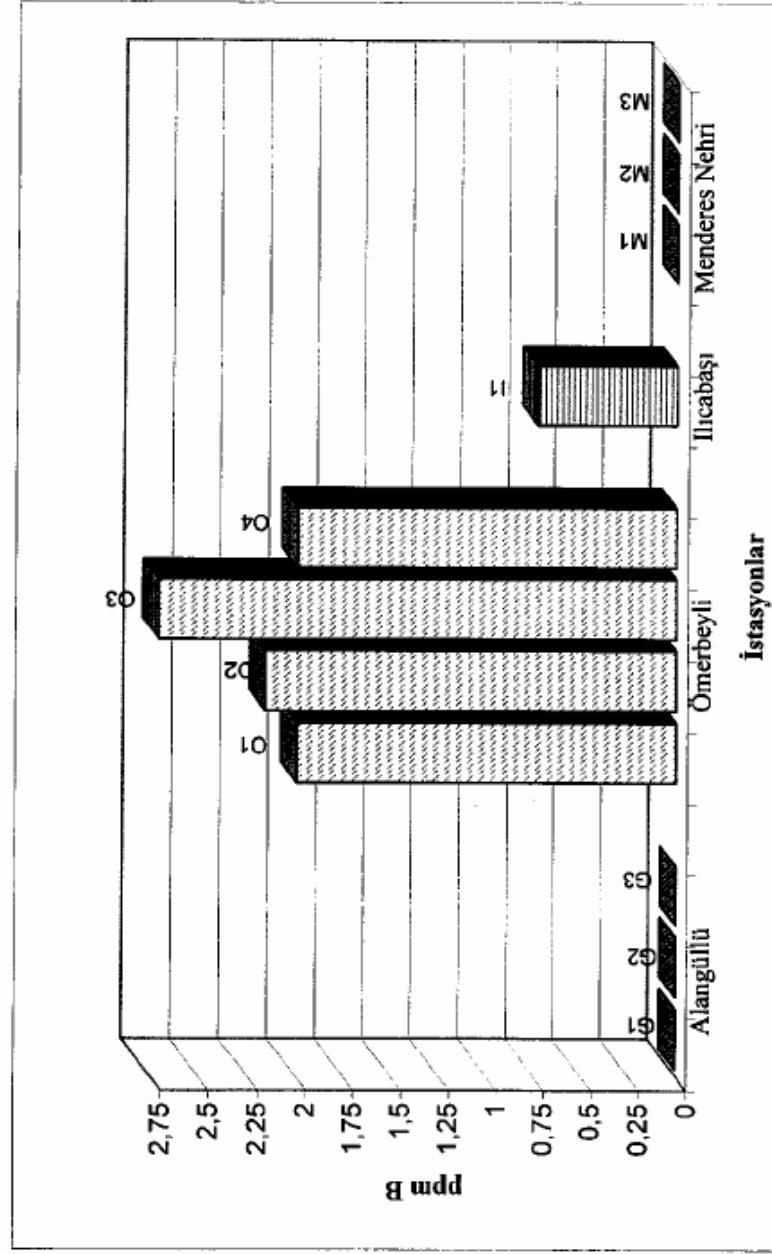
Yer	İstasyon	% dağılım	ppm B
Alangüllü	G1	3,9	$0,788 \pm 0,190$
	G2	6,1	$0,788 \pm 0,190$
	G3	-	-
Ömerbeyli	O1	12,2	$3,917 \pm 0,343$
	O2	9,7	$3,093 \pm 0,252$
	O3	10,6	$3,533 \pm 0,594$
	O4	7,9	$2,819 \pm 0,095$
Ilıcabaşı	I1	5,6	$0,788 \pm 0,190$
Menderes Nehri	M1	-	-
	M2	-	-
	M3	-	-



Şekil 3.3 Toprak numunelerinde karbonata bağlanmış bor türleri

Çizelge 3.5 Toprak numunelerinde Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri

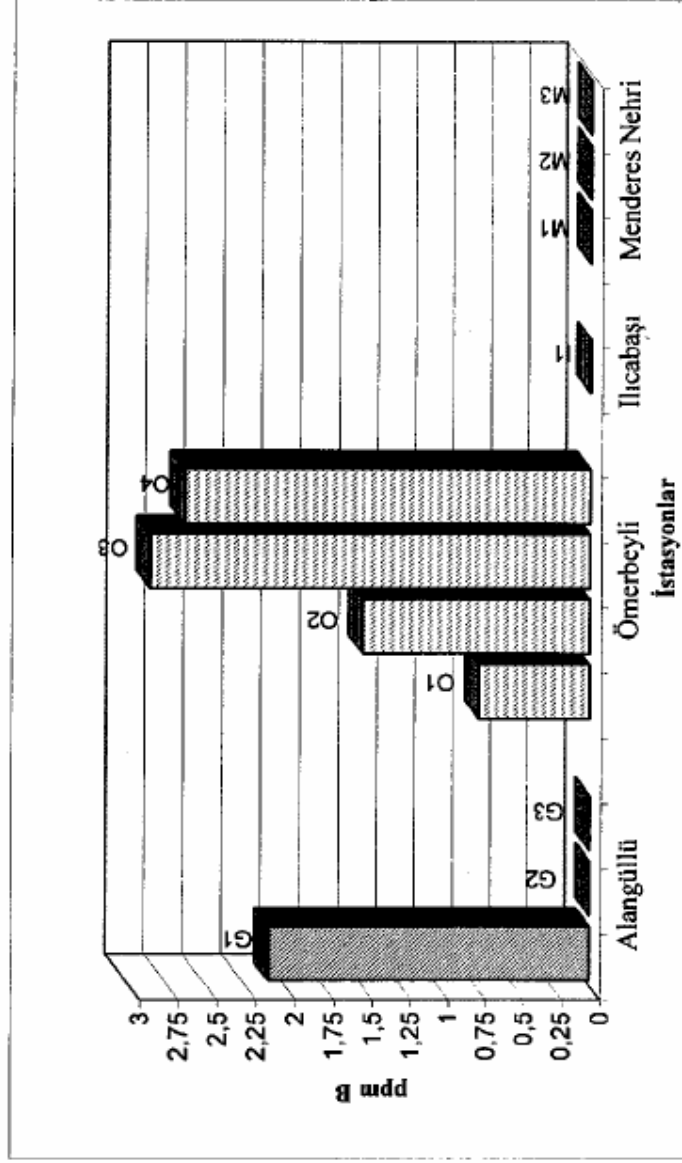
Yer	İstasyon	% dağılım	ppm B
Alangüllü	G1	-	-
	G2	-	-
	G3	-	-
Ömerbeyli	O1	6,2	$1,995 \pm 0,343$
	O2	6,8	$2,160 \pm 0,252$
	O3	8,1	$2,709 \pm 0,755$
	O4	5,6	$1,995 \pm 0,343$
Ilıcabaşı	I1	5,2	$0,733 \pm 0,165$
Menderes Nehri	M1	-	-
	M2	-	-
	M3	-	-



Şekil 3.4 Toprak numunelerinde Fe-Mn oksitlere bağlanmış bor türleri

Çizelge 3.6 Toprak numunelerinde organik maddeye bağlanmış bor türleri

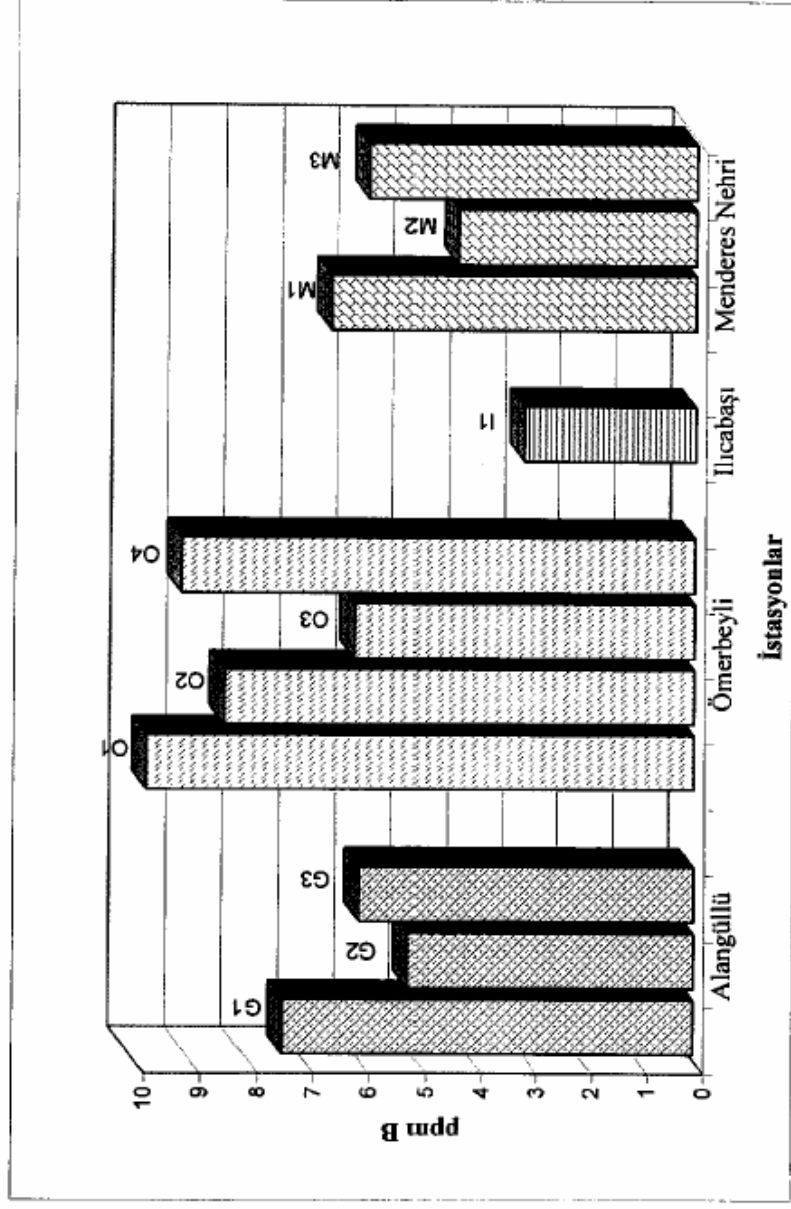
Yer	İstasyon	% dağılım	ppm B
Alangüllü	G1	10,5	$2,105 \pm 0,343$
	G2	-	-
	G3	-	-
Ömerbeyli	O1	2,3	$0,733 \pm 0,165$
	O2	4,7	$1,501 \pm 0,252$
	O3	8,3	$2,764 \pm 0,343$
	O4	7,4	$2,654 \pm 0,252$
Ilıcabaşı	I1	-	-
Menderes Nehri	M1	-	-
	M2	-	-
	M3	-	-



Şekil 3.5 Toprak numunelerinde organik maddeye bağlanmış bor türleri

Çizelge 3.7 Toprak numunelerinde kalan bor türleri

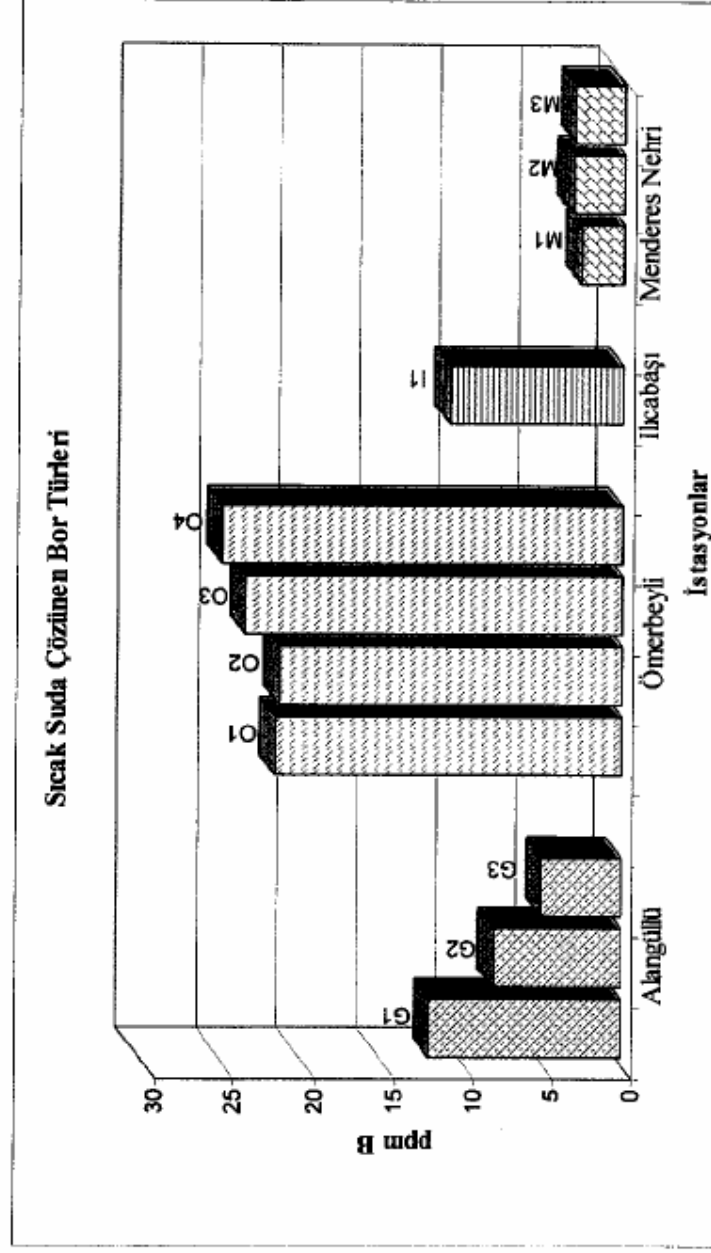
Yer	İstasyon	% dağılım	ppm B
Alangüllü	G1	36,7	$7,375 \pm 0,578$
	G2	39,4	$5,125 \pm 0,829$
	G3	52,6	$6,003 \pm 0,917$
Ömerbeyli	O1	30,6	$9,791 \pm 0,988$
	O2	26,5	$8,418 \pm 1,247$
	O3	18,3	$6,113 \pm 1,097$
	O4	25,7	$9,187 \pm 1,909$
Ilıcabaşı	II	21,9	$3,093 \pm 0,965$
Menderes Nehri	M1	66,8	$6,552 \pm 1,214$
	M2	64,9	$4,301 \pm 0,936$
	M3	85,4	$5,893 \pm 1,072$



Şekil 3.6 Toprak numunelerinde kalan bor türleri

Çizelge 3.8 Toprak numunelerinde sıcak su ile ayrılan bor türleri

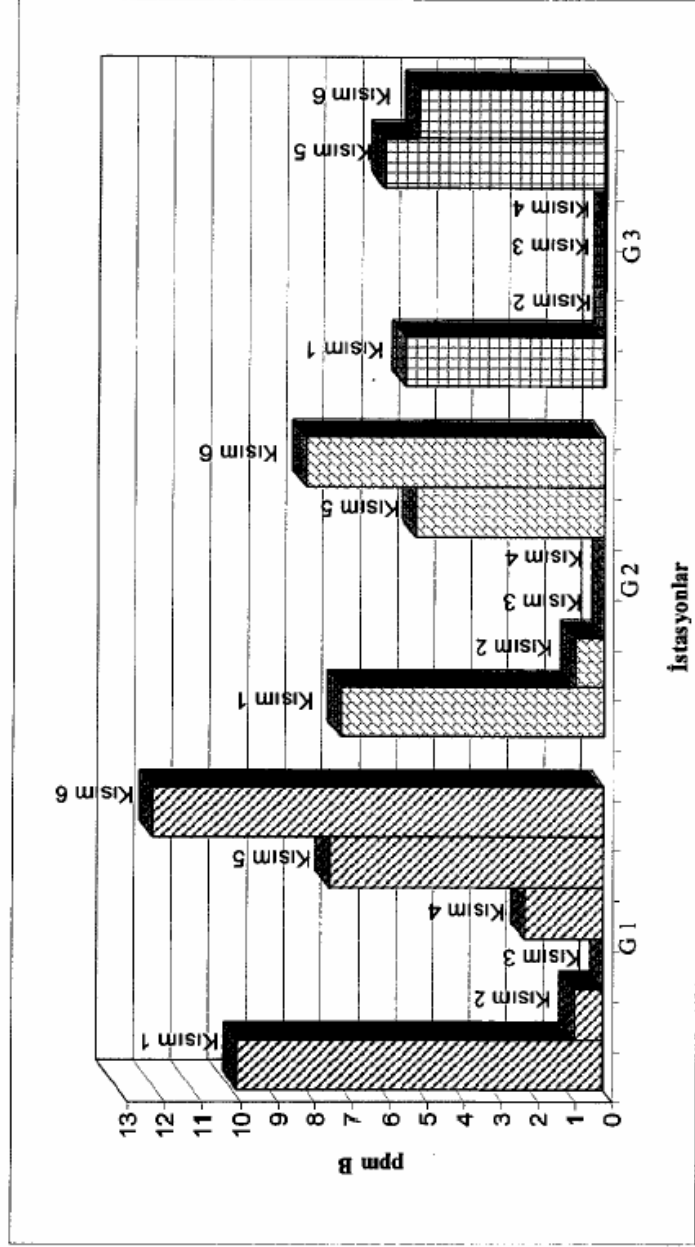
Yer	İstasyon	ppm B
Alangüllü	G1	$12,097 \pm 0,329$
	G2	$8,034 \pm 0,252$
	G3	$5,070 \pm 0,503$
Ömerbeyli	O1	$21,868 \pm 0,343$
	O2	$21,649 \pm 0,329$
	O3	$23,735 \pm 0,503$
	O4	$25,162 \pm 0,252$
Ilıcabaşı	I1	$10,944 \pm 1,028$
Menderes Nehri	M1	$2,654 \pm 0,936$
	M2	$3,203 \pm 1,002$
	M3	$3,039 \pm 0,436$



Şekil 3.7 Toprak numunelerinde sıcak su ile ayrılan bor türleri

Çizelge 3.9 Alangülü'tü'den alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.

Yer	İstasyon	Tür	ppm B
Alangülü	G1	Kısım 1	$9,846 \pm 0,252$
		Kısım 2	$0,788 \pm 0,190$
		Kısım 3	-
		Kısım 4	$2,105 \pm 0,343$
		Kısım 5	$7,375 \pm 0,578$
		Kısım 6	$12,097 \pm 0,329$
	G2	Kısım 1	$7,101 \pm 0,343$
		Kısım 2	$0,788 \pm 0,190$
		Kısım 3	-
		Kısım 4	-
		Kısım 5	$5,125 \pm 0,829$
		Kısım 6	$8,034 \pm 0,252$
	G3	Kısım 1	$5,399 \pm 0,190$
		Kısım 2	-
		Kısım 3	-
		Kısım 4	-
		Kısım 5	$6,003 \pm 0,917$
		Kısım 6	$5,070 \pm 0,503$

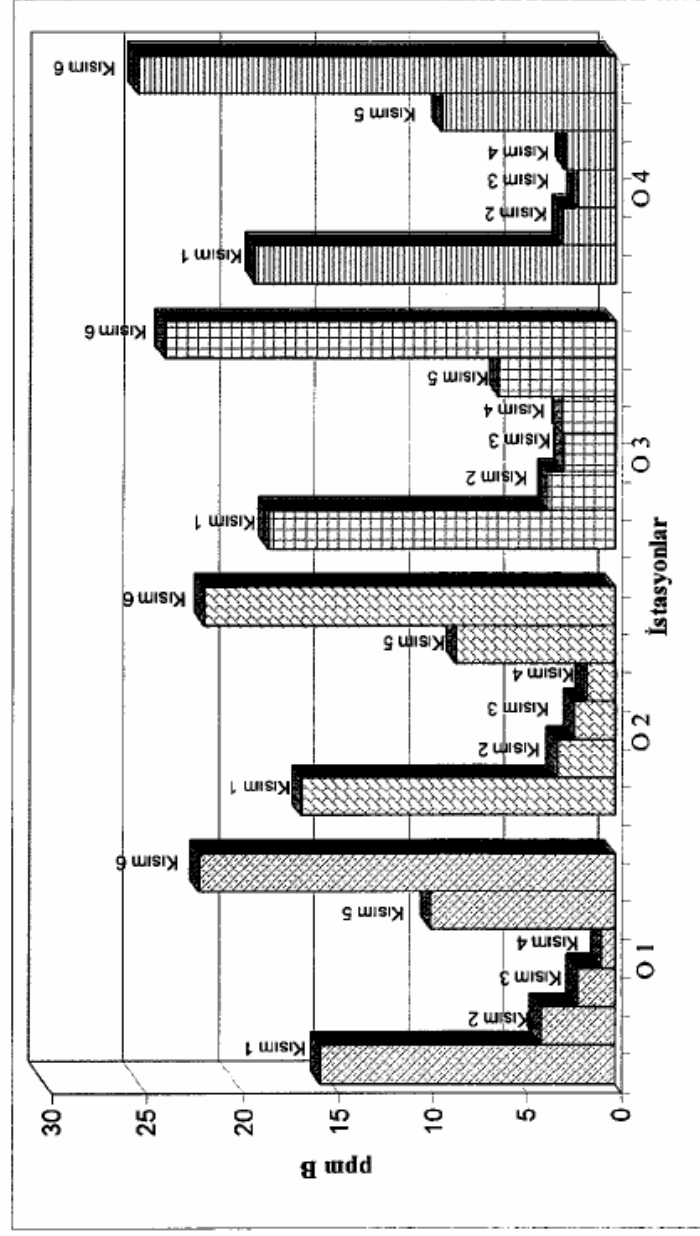


Kısım 1 : Değişebilir bor türleri
 Kısım 2 : Karbonata bağlanmış bor türleri
 Kısım 3 : Fe-Mn bağlanmış bor türleri
 Kısım 4 : Organik bileşiklere bağlanmış bor türleri
 Kısım 5 : Kalan bor türleri
 Kısım 6 : Sıcak su ile ekstraksiyon

Şekil 3.8 Alangülü'den alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.

Çizelge 3.10 Ömerbeyli’den alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.

Yer	İstasyon	Tür	ppm B
Ömerbeyli	O1	Kısım 1	15,555 ± 0,494
		Kısım 2	3,917 ± 0,343
		Kısım 3	1,995 ± 0,343
		Kısım 4	0,733 ± 0,165
		Kısım 5	9,791 ± 0,988
		Kısım 6	21,868 ± 0,343
	O2	Kısım 1	16,598 ± 0,503
		Kısım 2	3,093 ± 0,252
		Kısım 3	2,160 ± 0,252
		Kısım 4	1,501 ± 0,252
		Kısım 5	8,418 ± 1,247
		Kısım 6	21,649 ± 0,329
	O3	Kısım 1	18,300 ± 0,252
		Kısım 2	3,533 ± 0,594
		Kısım 3	2,709 ± 0,755
		Kısım 4	2,654 ± 0,252
		Kısım 5	6,113 ± 1,097
		Kısım 6	23,735 ± 0,503
	O4	Kısım 1	19,068 ± 0,529
		Kısım 2	2,819 ± 0,095
		Kısım 3	1,995 ± 0,343
		Kısım 4	2,654 ± 0,252
		Kısım 5	9,187 ± 1,909
		Kısım 6	25,162 ± 0,252

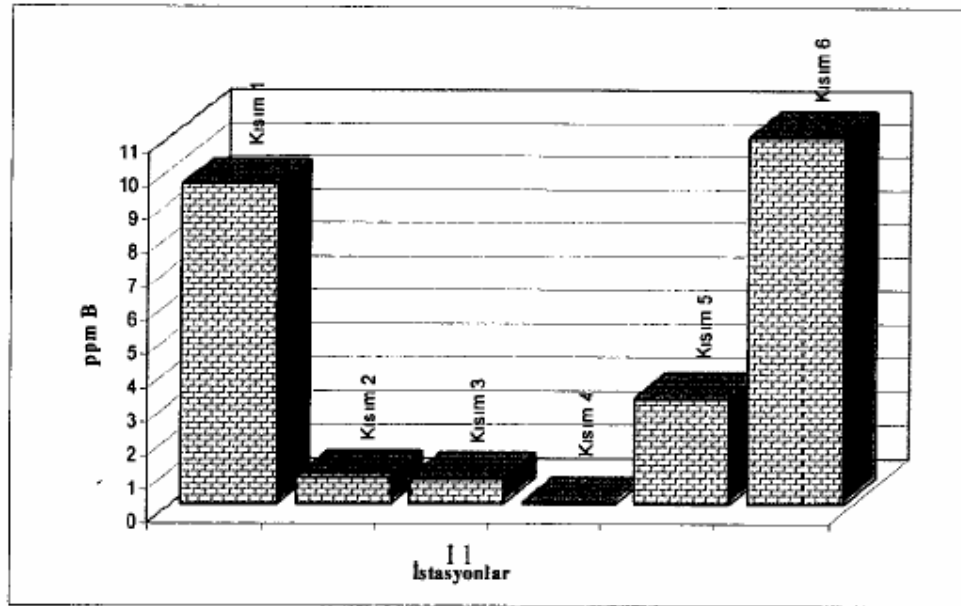


Kısım 1 : Değişebilir bor türleri
 Kısım 2 : Karbonata bağlanmış bor türleri
 Kısım 3 : Fe-Mn bağlanmış bor türleri
 Kısım 4 : Organik bileşiklere bağlanmış bor türleri
 Kısım 5 : Kalan bor türleri
 Kısım 6 : Sıcak su ile ekstraksiyon

Şekil 3.9 Ömerbeyli'den alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.

Çizelge 3.11 Ilıcabaşı'ndan alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.

Yer	İstasyon	Tür	ppm B
Ilıcabaşı	II	Kısım 1	$9,516 \pm 0,252$
		Kısım 2	$0,788 \pm 0,190$
		Kısım 3	$0,733 \pm 0,165$
		Kısım 4	-
		Kısım 5	$3,093 \pm 0,965$
		Kısım 6	$10,944 \pm 1,028$



Kısım 1 : Değişebilir bor türleri

Kısım 2 : Karbonata bağlanmış bor türleri

Kısım 3 : Fe-Mn bağlanmış bor türleri

Kısım 4 : Organik bileşiklere bağlanmış bor türleri

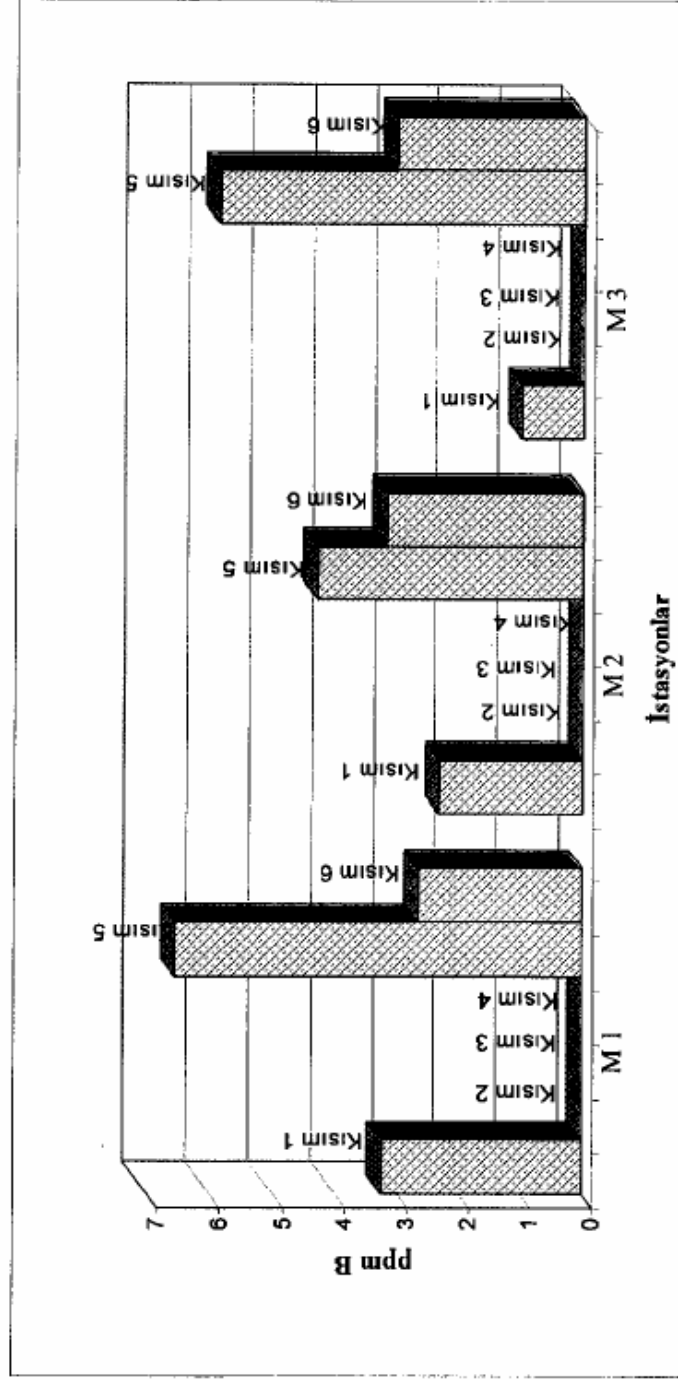
Kısım 5 : Kalan bor türleri

Kısım 6 : Sıcak su ile ekstraksiyon

Şekil 3.10 Ilıcabaşı'ndan alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.

Çizelge 3.12 Menderes Nehri'nden alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.

Yer	İstasyon	Tür	ppm B
Menderes Nehri	M1	Kısım 1	$3,258 \pm 0,666$
		Kısım 2	-
		Kısım 3	-
		Kısım 4	-
		Kısım 5	$6,552 \pm 1,214$
		Kısım 6	$2,654 \pm 0,936$
	M2	Kısım 1	$2,325 \pm 0,993$
		Kısım 2	-
		Kısım 3	-
		Kısım 4	-
		Kısım 5	$4,301 \pm 0,936$
		Kısım 6	$3,203 \pm 1,002$
	M3	Kısım 1	$1,007 \pm 0,252$
		Kısım 2	-
		Kısım 3	-
		Kısım 4	-
		Kısım 5	$5,893 \pm 1,072$
		Kısım 6	$3,039 \pm 0,436$



Kısım 1 : Değişebilir bor türleri
Kısım 2 : Karbonata bağlı bor türleri
Kısım 3 : Fe-Mn bağlı bor türleri
Kısım 4 : Organik bileşiklere bağlı bor türleri
Kısım 5 : Kalan bor türleri
Kısım 6 : Sıcak su ile ekstraksiyon

Şekil 3.11 Menderes Nehri'nden alınan numunelerde ardışık ekstraksiyon işlemleri ve sıcak suyla ekstraksiyon ile belirlenen bor düzeyleri.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bor, bitkilerin gelişebilmesi için mutlak gerekli mikro besin elementlerinden birisidir. Bitkilerde noksanlık veya toksisiteye neden olan toprak bor seviyeleri arasında çok az bir fark vardır. Bu nedenle bitkilerde bor noksanlığı ve toksisite belirtileri diğer mikro besin elementlerine göre daha yaygın olarak görülmektedir.

Jeotermal sularda, sulama suyu için zararlı miktarda bor elementi bulunmaktadır. Az miktardaki bor elementi bitki büyümesi için gerekli olmakla birlikte, sulama suyu limitlerini aştığı zaman bitkiyi öldürücü, toprakta birikerek toprağı çoraklaştırıcı ve hatta bir daha kullanılmaz hale getirici özelliklere sahiptir.

Bu çalışmanın amacı, Aydın yöresi termal sularından ve Menderes Nehri'nden alınan su numunelerinde bor düzeylerini ölçmek ve yine aynı kaynaklara yakın yerlerden alınan toprak numunelerinde bor düzeylerini ve türlerini belirlemektir. Bu çalışma için bu yerlere ait istasyonlardan 10 sıcak su, 3 soğuk su ve 11 toprak örneği alınmıştır.

Toprak numunelerinde öncelikle *sıcak suda çözünebilen* (60 °C) bor miktarı ayrıca belirlenmiştir. Daha sonra toprak numunelerine ardışık ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır. Ardışık ekstraksiyon işlemlerinde Tessier yönteminden yola çıkarak *değişebilir, karbonata bağlanmış, Fe-Mn oksitlere bağlanmış, organik maddeye bağlanmış ve kalan (residual)* olmak üzere beş çeşit kısmın ardışık ekstraksiyonu yapılarak bor düzeyleri ve türleri belirlenmiştir.

Değişebilir bor türleri için ekstraksiyon çözeltisi olarak 1 M'lık $MgCl_2$ kullanılmıştır. *Karbonata bağlanmış* bor türleri için ise 1 M'lık CH_3COONa kullanılmıştır. *Fe-Mn oksitlere bağlanmış* bor türlerini belirlemek için 0,04 M $NH_2OH-HCl$ (Hidroksilamin HCl) çözeltisi kullanılmıştır. 0,02 M'lık HNO_3 ve %30'luk H_2O_2 karışımı ise *organik maddeye bağlanmış* bor türlerinde ekstraksiyon çözeltisi olarak kullanılmıştır. Son kısım olan *kalan* bor türlerini belirlemek için ise numuneye HCl ve HNO_3 karışımı olan kral suyu ilave edilmiştir.

Alınan su ve toprak örneklerindeki bor düzeyleri spektrofotometrik metotlardan biri olan Azometine-H yöntemiyle tespit edilmiştir. Bor düzeylerini tespit edebilmek

için öncelikle Azomethine-H yöntemine ait optimum koşullar paralel çalışmalarla belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda uygun zaman olarak 45 dakika; uygun pH olarak 5,2; uygun dalga boyu olarak 415 nm ve uygun derişim aralığı olarak 1,0 ppm-10,0 ppm değerleri seçilmiştir.

Tarım alanlarında sulama suyu olarak kullanılan nehir suyunun bor derişimi jeotermal atık su ile karışınca artar. Su numulerindeki bor düzeyleri incelendiğinde termal kaynaklardaki bor derişimlerinin (35 ppm-70 ppm) sulama sularında izin verilen bor derişimine göre (1,0 ppm) oldukça yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Menderes Nehri'nden alınan su numunelerinde ise bor derişimi yaklaşık 2,5 ppm çıkmıştır. Bunun nedeni, Menderes Nehri'nin birçok termal kaynağa yakın olması ve Denizli-Kızıldere jeotermal santralinden çıkan 18-20 ppm B içeren atık suyun yüksek debiyle Menderes Nehri'ne akıtılması olabilir.

Toprak numunelerinde ise en yüksek bor derişimi tıpkı su numunelerinde olduğu gibi Ömerbeyli jeotermal sahasında mevcuttur. Bu sahadaki sıcaklık 232 °C civarına kadar çıkabilmektedir. Bu durum, Ömerbeyli'yi Türkiye'nin en yüksek sıcaklığa sahip jeotermal enerji sahası yapmaktadır. Bu sahadan alınan toprak numunelerinde, incelenen bor türlerinin tümüne rastlanmıştır.

Alangüllü ve Ilıcabaşı'nda da sıcak suda çözünebilir ve değişebilir bor türleri mevcuttur. Bu türlerin, toplam bora göre % dağılımına bakıldığında yüksek yüzdeye sahip oldukları görülmektedir. Bu türler, bitkiler tarafından kolaylıkla alınabilmektedir ve Ömerbeyli'de olduğu gibi bu sahalardaki bitki gelişiminin olumsuz etkilendiği toprağın renginden ve bitkilerin az olmasından rahatlıkla görülmektedir.

Kireçli topraklarda, kalsiyum karbonat bor adsorbe eden yüzey olarak önemli bir rol oynar ve bor adsorpsiyunu, yüksek kalsiyum karbonat miktarına sahip olan topraklarda daha büyüktür. Nitekim bu çalışmadaki toprak numuneleri bazik karakterli ve kireçli olduğu için termal kaynakların hepsinde karbonata bağlanmış bor türleri tespit edilmiştir.

Bütün sahalarda, topraktaki toplam borun önemli bir kısmını bitkilerin kullanamadığı tür olan kalan (Residual) ya da bağlanmış türün oluşturduğu tespit edilmiştir.

ÖZET

Bor, bitkiler için mutlak gerekli olan mikro besin elementlerinden birisidir. Bora tepkileri bakımından bitkiler arasında çok büyük farklılık olmakla birlikte bitkilerde noksanlık veya toksisiteye neden olan toprak bor seviyeleri arasında çok az bir fark vardır. Bu nedenle, mikro besin elementleri (Fe, Zn, Mn, Cu, B, Mo, Cl) arasında bor noksanlığı ve toksisite belirtileri bitkilerde en yaygın olarak görülenlerin başında gelmektedir. Aydın yöresi termal sularında bulunan ve sulama sularına karışan bor, çevre açısından problem yaratmaktadır.

Sunulan bu çalışmada aydın yöresinden alınan 10 sıcak su, 3 soğuk su ve 11 toprak örneğinde bor düzeyleri ve türleri belirlenmiştir. Benzer fiziksel özellikler taşıyan bu örneklerde öncelikli olarak suda çözünebilen bor türünden, bor miktarı belirlenmiş, daha sonra aynı numunelere ardışık ekstraksiyon işlemi uygulanarak, değişebilir, karbonata bağlanmış, Fe-Mn oksitlere bağlı, organik maddeye bağlı ve tüm ekstraksiyonlardan artan kalan bor miktarları belirlenmiştir.

Su örneklerinde özellikle borca zengin termal kaynaklar seçilmiş, toprak numuneleri ise aynı kaynaklara yakın alanlardan alınmıştır.

Su ve toprak örneği ile bu çalışmalar yapılırken UV-spektrofotometrik yöntemlerden olan Azometin-H kullanılmıştır. Bu yöntem için uygun pH, uygun zaman, uygun dalga boyu ve uygun derişim aralığı gibi optimum koşullar belirlenmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda örneklerin alındığı termal su ve toprak numunelerinde yüksek miktarda bor bulunduğu tespit edilmiştir. Sulama sularına karışan bu suların seyrelme sonucu kabul edilebilir değere düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca toprak numunelerinde de kaynaktan uzaklaştıkça topraktaki bor düzeyinin düşmesi sonucu kabul edilebilir değere düşmesi deneysel çalışma sonucunda gözlenmiştir.

SUMMARY

Boron is naturally occurring element that has been recognized as an essential element for plants. It is one of the seven essential micronutrients (Fe, Zn, Mn, Cu, B, Mo, Cl), or trace elements and is, therefore, extremely important in the production of commercial crop plants. There is a minor difference between deficiency and toxicity boron levels. Therefore, establishing of the status of boron in plant and plant-available boron in soil is of high interest for predicting deficiencies as well as toxicities in a wide selection of crops worldwide. It is known that there is an environmental problem from boron-rich thermal water mixing with irrigation water.

In this work, the amount of boron and fractions of boron were determined on 10 hot water, 3 cold water and 11 soil samples in Aydın region. On soil samples; first, the amount of boron was determined as water soluble fraction separately, and then sequential extraction methods were applied to the same samples. The boron fractions of sequential extraction methods were defined as follows: *exchangeable*, *bound to carbonates*, *bound to Fe-Mn Oxides*, *bound to organic matter* and *residual*.

During the studies on both water and soil samples, amount of boron was determined by UV-spectrophotometric azomethine-H method. On determination by azomethine-H method; optimum conditions such as pH, time, wavelength and concentration interval were determined.

The study revealed that high boron contents were determined on samples especially on thermal waters. Although thermal waters have high boron contents, their value decreased with dilution by irrigation water to acceptable ratios. Also, on soil samples, a decrease in the amount of boron was observed in soils far away from the thermal source.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca her türlü olanak ve imkanı sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bu tezin konu seçiminden yazımına kadar her aşamada yoğun emeğini ve desteğini gördüğüm sevgili hocam Prof. Dr. Mustafa DEMİR'e,

Laboratuvarlarında, çalışmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve A.D.Ü Fen – Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na,

Laboratuvar çalışmaları sırasında yardımlarını ve desteklerini kesmeyen arkadaşlarım Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencileri Arş. Gör. Mert SOYSAL'a ve Arş. Gör. Hakan Can SÖYLEYİCİ' ye,

Çalışmamı FEF – 02002 nolu proje ile destekleyen Adnan Menderes Üniversitesi Rektörlüğü'ne,

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve emeklerinin karşılığını asla ödeyemeyeceğim aileme ve dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

KAYNAKLAR

ALWARTHAN A. A., ALSHOWIMAN S. S., ALTAMRAH S. A., BAOSMAN A. 1993. Spectrophotometric Determination of Boron in Dates of Some Cultivars Grown in Saudi Arabia. **J. AOAC Int.** 76: 601–603.

AZNAREZ J., BONILLA A., VIDAL C., 1983. Spectrophotometric and Fluorimetric Determination of Boron in Soils, Plants and Water by Extraction with 2-Methylpentane-2 4-diol in Isobutyl Methyl Ketone. **Analyst** 108, 368–373.

BADRUKE M., 1998. Removal of Boron from Wastewater of Geothermal Power Plant by means of Co-Precipitation and Ion Exchange Methods, PhD Thesis, DEU.

BALKI N., 1982. Simav Çayı'nın bor kirliliği yönünden incelenmesi ve kirliliğe neden olan atıksuların adsorpsiyon ile arıtılma yöntemlerinin araştırılması. Uludağ Üniversitesi, Doktora Tezi.

BAÑUELOS G. S., CARDON G., PFLAUM T., AKOHOUE S., 1992. Comparison of Dry Ashing and Wet Acid Digestion on the Determination of Boron in Plant Tissue. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.** 23: 2383-2397.

BERGMANN W., 1992. Nutritional Disorders of Plants. Colour Atlas: pp 204–239. New York.

BINGHAM F.T., 1982. Boron. **Methods of Soil Analysis**, Part 2: 431-446.

BOZKIR S. M., 1995. Çeviri, "Bor Ekonomisi", Roskill Information Services LTD. Clapham Road London SW9 Oja – England syf. 145.

CAMPANA A. M. G., BARRERO F. A., Ceba M. R., 1992. Spectrofluorimetric Determination of Boron in Soils, Plants and Natural Waters with Alizarin Red-S. **Analyst** 117: 1189–1191.

CAPELLE R., 1961. Thionin Derivatives in the Extraction and Direct Photometric Determination of boron. **Anal. Chim. Acta** 24: 555.

CHEN D., LAZARO F., LUQUE DE CASTRO M.D., VALCAREL M., 1989. Direct Spectrophotometric Determination of Total Boron in Soils with Ultrasonic Leaching in Automatic Flow Systems. **Anal. Chim. Acta**, 2: 221-227.

EDİZ N., ÖZDAĞ H., 2001. Bor Mineralleri ve Ekonomisi. D.P.Ü. FBE Dergisi, 2.

ELSEEWI A. A. and ELMALKY A. E., 1979. Boron Distribution in Soils and Waters of Egypt. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 43: 297-300.

ELSEEWI A. A., 1974. Some Observations on Boron in Water, Soils and Plants at Various Locations in Egypt. **Alex. J. Agric. Res.** 22: 463-473.

FAIL P., GEORGE J., SEELY J., 1991. Reproductive Toxicity of Boric Acid in CD-1 Swiss Mice: Assessment Using the Continuous Breeding Protocol. **Fund Appl Toxicol** 17: 225-239.

FERRAN J., BONVALET A., CASASSAS E., 1988. Newmasking Agents in the Azomethine-H method for Boron Determination in Plant Tissues. **Agrochimica** 32, 171–181.

FLOYD P., HELVACI C., MITTWEDE S., 1998. Geochemical Discrimination of Volcanic Rocks Associated with Borate Deposits. **J Geochem. Explor.** 60:185–205.

GARCIA I. L., CORDOVA M. H., SANCHEZ C., 1985. Sensitive Method for the Spectrophotometric Determination of Boron in Plants and Waters Using Crystal Violet. *Analyst*. 110: 1259.

GEZGIN S., DURSUN N., HAMURCU M., HARMANKAYA M., ÖNDER M., SADE B., TOPAL A., SOYLU S., AKGUN N., YORGANCILAR M., CEYHAN E., ÇİFTCI N., ACAR B., GULTEKİN İ., İSİK Y., SEKER C., BABAOĞLU M., 2002. Determination of B Contents Of Soils in Central Anatolian Cultivated Lands and its Relations between Soil and Water Characteristics. Boron in Plant and Animal Nutrition. Edited by Goldbach et al., **Kluwer Academic / Plenum Publishers**, New York.

GOLDBERG S. and FORSTER H. S., 1991. Boron Sorption on Calcareous Soils and Reference Calcites. *Soil Sci*. 152: 304-310.

GREENWOOD N., EARNSHAW A., 1997. Chemistry of the Elements, 2nd Edition. Butterworth/Heinemann, Oxford, pp. 1341.

GEDİKBEY T., GÜLENSOY H., CİVELEKOĞLU H., 1978. Türkiye'deki Çeşitli Bor Rezervleri ile Bunlardan Özellikle Borik Asit Üretimi Konusundaki Alternatiflerin Değerlendirilmesi. **Kimya ve Sanayi Dergisi**, Sayı 113-114, Sayfa 13-25.

HARP D. L., 1997. Modifications to the Azomethine-H for Determining Boron in Water, *Anal. Chim. Acta*, 346, 373-379.

HAWLEY G.G., 1981. The Condensed Chemical Dictionary. 10th ed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Co., 126-127.

HEINDEL J., PRICE C., FIELD, E., 1992. Developmental Toxicity of Boric Acid in Mice and Rats. *Fund Appl Toxicol* 18:266-277.

HELVACI C., 1983. Türkiye Borat Yataklarının Minerolojisi. DEÜ Mühendislik Fakültesi, 37-54.

HOFSTETTER A., TROLL G., Matthies D., 1991. Determination of Trace Amounts of Fluorine Boron and Chlorine from a Single Sodium Carbonate Fusion of Small Geological Sample masses. *Analyst*. 116: 65-67.

HORNECK D. A., HART J. M., TOPPER K., KOESPELL B., 1989. Methods of Soil Analysis Used in the Soil Testing Laboratory, 89:4.

HUANG G. H., 2002. Fertilizer Methods, Boron Analysis, FM 801:3-4.

INGRI N., LAGERSTORM G., FRYMAN M., SILLEN L. G., 1957. Equilibrium Studies of Polyanions II Polyborates in NaClO₄ Medium. *Acta Chem. Scand.* 11: 1034-1058.

JACKSON M. L., 1962. Soil Chemical Analysis, Printice Hall Inc., 1:183.

JAVOR J., KUZMOS-SZABO K., KOVACS-HADADY K., 1984. Determination of Boron Impurities in Syrups Containing Lactulose, *Pharmazie*, 11: 758-759.

KALAFATOĞLU E., ÖRS N., SAİN S., YÜZER H., ERBİL A.Ç., 1997. Bor Bileşikleri İçeren Atıksuların Arıtımı. Haziran, MAM, Malz. ve Kimya Tekn.Araş.Enst. Kim.Müh.Rap.No. 294.

KALAYCI H., ÇAKMAK I., YILMAZ A., EKİZ A., ÜLGER C. , BRAUN J., 1996. Zinc Deficiency and Boron Toxicity as Critical Nutritional Problems in Wheat Production in Turkey, 15th International Wheat Conference, 10-14 June, Ankara, Abstracts, p.279.

KAPLAN D. I., BURKMAN W., ADRIANO D. C., MILLS G. L., SAJWAN K. S., 1990. Determination of Boron in Soils Containing Inorganic and Organic Boron Sources. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 54: 708-714.

KAYADENİZ İ., GÜLENSOY H., YUSUFOĞLU İ., 1985. Arsenikli kolemanit cevherindeki arseniğin kalsinasyon yöntemiyle giderilmesi. İ.Ü. Kimya Fakültesi, 629-642.

KENNEDY J.D., 1987. Boron, in "Multinuclear NMR". J. Mason, Ed., Plenum Press, NY, , Ch. 8.

KEREN R. and BINGHAM F.T., 1985. Boron in Water, Soils and Plants. **Adv. in Soil Sci.** 1: 229-276.

KOCABAS S. and KOPAC T., 2002. Adsorption Equilibrium and Break-through Analysis for Sulfur Dioxide Adsorption on Silica Gel. *Chemical Engineering and Processing*. 41, 223-230.

KRUG J., MORTATTI J., PESSENDA L., BERGAMIN H., 1979. Spectrophotometric Determination of Boron in Plant Material with Azomethine-H. **Anal. Chim. Acta** 125: 29-35.

KU W. W., CHAPIN R.E., WINE R.N., GLADEN B.C., 1993. Testicular toxicity of boric acid (BA): Relationship of Dose to Lesion Development and Recovery in the F344 Rat. *Reprod Toxicol* 7:305-319.

KURTULUŞ F. D., 2003. Bazı metal içerikli, fosfat ve bor fosfat bileşiklerinin hidrotermal ve mikrodalga enerji yöntemleri ile sentezlenmesi ve karakterizasyonu. Balıkesir Üniversitesi FBE, Doktora Tezi.

LEBLOND C. P. and CLERMONT Y., 1952. Definition of the Stages of the Seminiferous Epithelium of the Rat. *Ann NY Acad Sci*, 55: 548-573.

LEE J. J., WALINGA I., MANYEKI P. K., HOUBA V., NOVOZAMSKY I., 1987. Determination of Boron in Fresh and in Dried Plant Material by Plasma Emission Spectrometry After Extraction with HF-HCl. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 18: 789-802.

LJILJANA J., 2005. The Spectrophotometric Determination of Boron in Tourmalines *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (2) 255-260.

LOHSE G., 1982. Microanalytical Azomethine-H Method for Boron Determination in Plant Tissue. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 13: 127-134.

LOPEZ F. J., GIMENEZ E., HERNANDEZ F., 1993. Analytical Study on the Determination of Boron in Environmental Water Samples. *Fres. J. Anal. Chem.* 346: 984-987.

MARSCHNER H., 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants. 2. edition. London: Academic Press, 889 p.

MASTROMATTEO E. and SULLIVAN F., 1994. International Symposium on the Health Effects of Boron and its Compounds. *Environmental Health Perspectives Supplement* 102: 139-141.

MC DONNEL J., BORROUGH C., 1998. Principles of Geographical Information System, Oxford University Press.

MC GEEHAN S. L., TOPPER K., NAYLOR D. V., 1989. Sources of Variation in Hot Water Extraction and Colorimetric Determination of Soil Boron. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 20: 1777-1786.

MC KEE J.E. and WOLF H.W., 1963. Water Quality Criteria. California State Water Resources Contro Board.

MONZO J., POMARES F., DE LA GUARDIA M., 1985. Studies of Determination of Boron in Surface Waters by Using Azomethine-H, **Z. Wasser Abwasser Forsch.**, 4: 190-193.

MOSEMAN R. F., 1994. Chemical Disposition of Boron in Animals and Humans. **Environ Health Perspect** 102 (Suppl 7):113-117.

MUETTERTIES E. L., 1967. The Chemistry of Boron and it's Compounds. John Wiley and Sons Inc., USA, 657 p.

NARUKAWA T., RILEY W. K., FRENCH D. H., TAKATSU A., CHIBA K., 2003. Investigation into the Relationship Between Major and Minor Element Contents and Particle Size and Leachability of Boron in Fly Ash from Coal Fuel Thermal Power Plants. **J. Environ. Monit.**, 5: 831-836.

NIELSEN F. H., HUNT C. D, HERBEL J. L., 1997. Metabolic Responses of Postmenopausal Women to Supplemental Dietary Boron and Aluminum during usual and Low Magnesium Intake: Boron, Calcium, and Magnesium Absorption and Retention and Blood Mineral Concentrations. **Am J Clin Nutr**; 65:803-13.

OGNER G., 1980. Automatic determination of boron in water samples and soil extracts. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.** 11: 1209-219.

ÖNEM Y., 2000. Sanayi Madenleri. Ankara, 104-105

ÖZAY P., 2004. Borun Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu. Dokuz Eylül Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.

ÖZSOY A., 1991. Çeliklerin borlanması borür tabakası, geçiş zonu ve anamatriksin özelliklerinin iyileştirilmesi. Anadolu Üniversitesi FBE. Doktora Tezi.

PARKER D. R. and GARDNER E. H., 1981. The Determination of Hotwater-Soluble Boron in Some Acid Oregon Soils Using a Modified Azomethine-H Procedure. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.** 12: 1311-1322.

POLEDNIOK J. and BUHL F., 2003. Speciation of Vanadium in Soil. **Talanta**, 59: 1-8.

PORTER S. R., SPINDLER S. C., WIDDOWSON A. E., 1981. An Improved Automated Colorimetric Method for the Determination of Boron in Extracts of Soils Soil-less Peat-Based Composts Plant Materials and Hydroponic Solutions with Azomethine-H. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.** 12: 461-473.

PRICE C. J., STRONG P.L., MARR M.C., MYERS C.B. MURRAY F.J., 1996. Developmental Toxicity NOAEL and Postnatal Recovery in Rats Fed Boric Acid During Gestation. **Fund Appl Toxicol** 32:179-193.

RAZA M., MERMUT A. R., SCHOENAU J. J., MALHI S, 2002. Boron Fractionation in Some Saskatchewan Soils. **Can. J. Soil Sci.** 82: 173-179.

REUTER D.J. and ROBINSON J.A., 1986. The Some Elements Concentration Range for Apricot (*Pruns armeniaca*), **Plant Analysis**, 1: 218.

SAH R. N. and BROWN P. H., 1997. Techniques for Boron Determination and their Application to the Analysis of Plant and Soil Samples. **Plant and Soil** 193: 15-33.

SARIİZ K., NUHOĞLU İ., 1992. Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği. Anadolu Ü, 452 s.

SCHAUSS A. G., 1996. Boron. Essentiality, Toxicity, and Role in Human Health. **Tacoma: Life Sciences Press.**

SEKERKA I. and LECHNER J. F., 1990. Automated Method for the Determination of Boron in Water by Flow Injection Analysis with In-line Pre-concentration and Spectrophotometric detection, **Anal. Chem.**, 1: 199-200.

SINGH R. and SAKAL A.P., 1995. Boron Research and Agricultural Production. In Micronutrients Res. Agric.Prod. (Ed., Tandon, Hls) P:1-31 Fert. Dev. And Cons. Org. New Delhi, India.

SKOOG A., HOLLER J., NIEMAN T., 1998. Enstrümantal Analiz İnkeleri. Bilim Yayıncılık, Ankara, pp: 299-342.

ŞAYLI B. S., TUCCAR E., ELHAN A. H., 1998. An Assessment of Fertility in Boron-Exposed Turkish Subpopulations. **Reprod. Toxicol.** 12, 297-304.

TESSIER A., CAMPBELL P. G. G., BISSON M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Anal. Chem.**, 51(7): 844-851.

TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 2003. Bor Raporu.

WEIR R. and FISHER R., 1972. Toxicologic Studies on Borax and Boric Acid. **Toxicol. Appl. Pharmacol** 23: 351-364.

WILCOX L.V., 1958. Water Quality from the Standpoint of Irrigation. **J Am Water Works Assoc**, 50: 650-654.

WOODS W. G., 1994. An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry. **Environ Health Perspect.** 102(Suppl 7):5-11.

XU J. M., WANG K., BELL R. W., YANG Y. A., HUANG L. B., 2001. Soil Boron Fractions and their Relationship to Soil Properties. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 65: 133-138.

YILDIZ A. and GENÇ Ö.,1993. Hacettepe Üniversitesi Yayınları Enstrümental Analiz Kitabı, Ankara, Sayı A-64, 43-47.

ZARCINAS B. A., 1995. Suppression of Iron Interference in the Determination of Boron Using the Azomethine-H Procedure. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.** 26: 713-729.

ZENKI M., NOSE K., TOEI K., 1989. Spectrophotometric Determination of Boron with an Azomethine-H Derivative, **Fres. J. Anal.Chem.**, 3, 238-241.

ÖZGEÇMİŞ

23.04.1978 tarihinde Aydın'da doğdu. İlkokulu Aydın Cumhuriyet İlkokulunda, Ortaokul ve Liseyi Aydın Adnan Menderes Anadolu Lisesi'nde okudu. 1997 yılında Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. Bu bölümden bir yıl İngilizce hazırlık sınıfı da okuyarak 2002 yılında mezun oldu. 2003 yılında Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda lisans üstü öğrenimine başladı. 2004 yılından itibaren Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak lisans üstü öğrenimine devam etmektedir.