

KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)

ANLAM VE ÖNEMİ

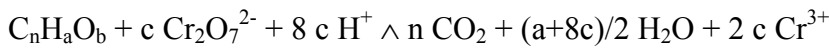
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), su örneğinin asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyiciyle oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir. KOİ, organik maddelerin türleri arasında ayırım yapmadığı için kollektif bir parametredir.

Ölçüm sonuçlarının teorik değerlere ne kadar yaklaşacağı, oksidasyonun hangi oranda tamamlandığına bağlıdır. Çok sayıda organik bileşik %90-100 oranında oksitlenebilmektedir. Bu gibi durumlarda KOİ, teorik oksijen ihtiyacının gerçekçi bir ifadesidir. Bu koşullar altında oksitlenmesi zor olan organik bileşikler içeren atıksularda ise KOİ, teorik oksijen ihtiyacının zayıf bir ölçütüdür. Bazı endüstriyel atıksularda bu durumla karşılaşılabilir. Bu yüzden KOİ değerinin anlamı, incelenen suyun bileşimine bağlıdır. Dolayısıyla elde edilen sonuçlar değerlendirilirken bu nokta göz önünde tutulmalıdır.

KOİ, su ve atıksuların karakterizasyonunda önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Bir suya ait KOİ değeri, BOİ'den farklı olarak biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerebilmektedir. Bu sebeple KOİ değeri her zaman BOİ'ye eşit veya büyüktür. KOİ, organik maddelerin oksidasyon basamağının bir göstergesi olduğu için, biyokimyasal reaksiyonlardaki bileşenler arasında elektron eşdeğeri açısından bir denge kurulmasını sağlamaktadır.

ÖLÇÜM ESASLARI

KOİ, bir su örneğindeki organik maddenin, yüksek sıcaklıkta (150°C) konsantre sülfürik asit içinde potasyum dikromat ile gümüş katalizör yardımıyla CO₂ ve H₂O ya oksitlenmesi yoluyla ölçülmektedir. Bu işlem %50 sülfürik asitli ortamda, geri soğutma altında, 2 saat içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu yükseltgeyici ortamda, azotlu organikler NH₃'e dönüşmektedir. KOİ deneyinde amonyak oksitlenmemektedir. Organik maddenin dikromatla (Cr₂O₇²⁻) yükseltgenmesi aşağıdaki reaksiyon denklemleri uyarınca %95-98 verimle gerçekleşmektedir.



$$c = 2/3 n + a/6 - b/3$$

$$\text{Glikoz örneğinde } c: 4 + 2 - 2 = 4$$

Reaksiyonda belli ve aşırı miktarda dikromat kullanılmakta ve reaksiyondan arta kalan dikromat, demir amonyum sülfat (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂) geri titrasyonu ile tayin edilerek, organik maddenin oksitlenmesinde harcanan dikromat kantitatif olarak belirlenmektedir. Dikromat fazlası, demir amonyum sülfat ile titre edilerek tayin edilmekte, titrasyonun son noktası ferroin indikatörü ile belirlenmektedir. Ortamda Cr⁺⁶ kalmadığında, demir amonyum sülfattaki Fe²⁺ iyonları ferroin ile koyu kırmızımsı renkli bir kompleks oluşturmaktadır.

GİRİŞİM

Potasyum dikromat bazı organik maddeleri (düz zincirli alifatik bileşikler, aromatik hidrokarbonlar, pridin, pirolidin vb.) yükseltgememektedir. Bunlardan düz zincirli alifatiklerin yükseltgenmesi gümüş katalizör kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Klorür,

nitrit gibi yükseltgenebilen bazı inorganik maddeler de pozitif hataya yol açmaktadır. Seyreltme işleminden sonra 2000 mg/l nin üzerinde klorür içeren örneklerde KOİ ölçümü yapılmamalıdır. Klorür, ortama civa katılarak kompleks halinde bağlanmaktadır. Civa(II) sülfatın eklenmesiyle klorürün girişimi azaltılmakta ama tamamen giderilememektedir. Klorür konsantrasyonu 1000 mg/l den fazla ise; bu yöntem ile ölçülebilen minimum KOİ değeri 250 mg/l dir. Bu değer altına düşen sonuçların doğruluğu şüphelidir. Nitritin önemli miktarda bulunduğu örneklerde sülfamik asit kullanılmaktadır.

DİKKAT!..

Bu yöntemde, kuvvetli sülfürik asit ve dikromat çözeltileri ile kaynatma yapıldığından; koruyucu önlük, eldiven ve tüm yüzü koruyan ekipmanların kullanılması gerekmektedir. Sıçrama durumunda temiz su ile bolca yıkama en basit ve en etkili yoldur. Distile suya derişik sülfürik asitin eklenmesi büyük bir dikkatle yapılmalıdır. Gümüş sülfat ve civa sülfat içeren çözeltileri hazırlarken bu maddeler toksik olduğu için azami dikkat gerekmektedir.

NUMUNE ALMA VE KORUMA

Numuneler, cam veya polietilen şişelerde toplanmalıdır. Numune alınımından itibaren numuneler 5 gün içinde analiz edilmelidir. Eğer numunelerin saklanması gerekiyorsa; 10 ml/l derişik sülfürik asit eklenerek 0-5°C arasında korunabilmektedir.

ARAÇLAR

- 24/40 boyunlu 250 ya da 500 ml'lik erlen
- 24/40 şilifli 300 ml'lik soğutucu
- En az 1.4 W/cm² gücünde tablalı elektrikli ısıtıcı

AYRAÇLAR

a) Sülfürik asit (H₂SO₄) (4 mol/l)

220 ml H₂SO₄ 500 ml distile suya eklenir ve soğuduktan sonra litreye tamamlanır.

b) Gümüşlü sülfürik asit reaktifi

10 g gümüş sülfat (Ag₂SO₄) 35 ml distile suya eklenir ve üzerine 965 ml sülfürik asit ilave edilerek gümüş sülfatın çözünmesi için 1-2 gün beklenir.

c) Demir amonyum sülfat çözeltisi (DAS) (0.12 mol/l = 0.12 N)

47 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O suda çözülür ve üzerine 20 ml sülfürik asit ilave edilir. Soğuduktan sonra distile suyla litreye tamamlanır.

Uyarı: Demir amonyum sülfat çözeltisi, kullanıldığı gün mutlaka standart dikromat çözeltisine karşı ayarlanmalı ve normalitesi bulunmalıdır. Bu standardizasyon işlemi aşağıdaki şekilde yapılır:

10 ml potasyum dikromat çözeltisi, 4 mol/l sülfürik asit çözeltisi (ayraç A) ile 100 ml ye seyreltilir ve demir amonyum sülfat (DAS) çözeltisi ile titre edilir. Bu titrasyon sonucunda standart DAS'ın normalitesi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Standart DAS'ın normalitesi} = \frac{V_1 \times N_1}{V_2} = \frac{10 \times 0.24}{V_2}$$

V₁: Dikromat hacmi (ml)

V₂: DAS sarfiyatı (ml)

N₁: Standart potasyum dikromat çözeltisinin normalitesi (0.24 N)

d) Standart potasyum dikromat çözeltisi (0.040 mol/l = 0.24 N)

80 g civa sülfat (HgSO_4) 800 ml distile suda çözülerek üzerine 100 ml derişik sülfürik asit ilave edilir. Soğuduktan sonra, önceden 2 saat süreyle 103°C 'de kurutulmuş olan 11.768 g potasyum dikromat bu çözeltiye eklenir ve distile suyla litreye tamamlanır.

e) Ferroin indikatör çözeltisi

0.7 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözülür ve 1.5 g 1,10 fenantrolin monohidrat ilave edilerek çözünene dek çalkalanır, 100 ml ye distile suyla tamamlanır.

DENEYİN YÜRÜTÜLÜŞÜ

Bu yöntem 30 mg/l'den yüksek KOİ değerine sahip çeşitli su örneklerine uygulanabilir. Bu yöntemle seyreltme işlemi yapılmaksızın belirlenebilen maksimum KOİ değeri 700 mg/l'dir.

Numune kabı iyice karıştırılarak 10 ml numune bir pipetle 250 ml'lik şilifli erlene aktarılır. Numunede KOİ nin yüksek olduğu tahmin ediliyorsa, 350-700 mg/l KOİ içerecek hacimde numune alınır ve distile suyla 10 ml'ye tamamlanır. Çok yüksek seyreltmelerde balon joje kullanılmalıdır.

Erlene birkaç tane temiz kaynama taşı (cam parçası) konularak, numunenin üzerine 5 ml standart dikromat çözeltisi konur ve karıştırılır. Erlen musluk altında soğutularak ve çalkalanarak azar azar 15 ml gümüşlü sülfürik asit reaktifi ilave edilir. Erlen soğutucuya takılır ve soğutma suyu ve ısıtıcı açılır.

Erlen içeriği geri soğutma altında 2 saat süreyle kaynatılır. Reaksiyon sırasında soğutma suyu çıkışının fazla ısınmamasına dikkat edilmelidir. 2 saat sonunda ısıtıcı kapatılarak kaynamanın tamamen durması beklenir. Daha sonra 30 ml distile su ile soğutucunun içi şilifli erlenin içine yıkanır ve oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir.

2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilerek, standart demir amonyum çözeltisi ile renk mavi-yeşilden kiremit kırmızısı rengine dönene kadar titre edilir.

Şahit Numune

KOİ deneyinde kullanılan araç-gereç ve ayraçlardan gelebilecek ve çevreden bulaşabilecek organik maddelerin getireceği hatayı hesaba katmak üzere şahit bir deney yürütülür. Şahit deney, numune ile aynı koşullarda, ancak numune yerine distile su kullanılarak yapılır.

HESAPLAMA

$$\text{KOİ (mg/l)} = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{örnek}}}$$

a: Şahidin DAS sarfiyatı (ml)

b: Numunenin DAS sarfiyatı (ml)

N: DAS çözeltisinin normalitesi