

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

**SULARDAKİ AKTİF KLORUN KOİ ANALİZLERİNE  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Fatih ERASLAN  
(Çevre Mühendisi)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE BİLİMLERİ  
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. Adnan AYDIN**

**İSTANBUL 2008**

# TEŞEKKÜR

Öncelikle bu günlere gelmemde maddi ve manevi pek çok fedakarlıkta bulunan AİLEME, özellikle de moral motivasyonum OĞLUMA ve tüm aile dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarımnda bana büyük destek olup, bilgi desteğini esirgemeyen Fen Edebiyat Fakóltesi Dekanı değerli hocam Prof.Dr. Adnan AYDIN'a,

Tez çalışmam sırasında her an için yanımda olan ve bana ilgi ve desteğini esirgemeyen Arş.Gör. Soner ÇUBUK'a, Arş.Gör. Sabahattin DENİZ'e, Arş.Gör. İlhan PEKGÖZLÜ'e, Öğr. Gör. Güler DARTAN'a

İşyerim olan, Sultanbeyli Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Müdürü Mehmet DEMİREL'e, Fakóltede aynı çalışma ortamı paylaştığım Erol ERÇAL'a ve de arkadaşım Ali YAZAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

**Mart 2008**

**Fatih ERASLAN**

# İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
YENİLİK BEYANI.....	VII
SEMBOL LİSTESİ.....	VIII
KISALTMALAR.....	IX
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
TABLO LİSTESİ.....	XI
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM II.....	3
GENEL BİLGİLER.....	3
II.1. KLOR.....	3
II.2. AKTİF KLOR.....	5
II.2.1. Hipoklorit Asidi'nin (HOCl) Sulu Ortamda Oluşması ....	6
II.2.2. Aktif Kloru Harcayan Maddeler.....	8
II.2.3. Bakiye Serbest Klor Ölçümü.....	9
II.2.4. Suyun pH Derecesine Göre Klorlama Yöntemi Seçimi ....	10

<b>II.3. DEZENFEKSİYON.....</b>	<b>11</b>
<b>II.3.1. Dezenfeksiyon Teknikleri.....</b>	<b>11</b>
<b>II.3.2. Dezenfeksiyon Yönteminin Seçimi.....</b>	<b>13</b>
<b>II.3.3. Klor ve Bileşikleri ile Dezenfeksiyon.....</b>	<b>15</b>
<b>II.3.4. Klorlama Teknikleri.....</b>	<b>16</b>
<b>II.3.5. Klor Bileşikleri ile Suyun Dezenfeksiyon Yöntemleri.....</b>	<b>18</b>
<b>II.4. GLÜKOZ.....</b>	<b>20</b>
<b>II.5. KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ).....</b>	<b>20</b>
<b>II.5.1. KOI Tayinini Bozan Etkenler.....</b>	<b>23</b>
<b>BÖLÜM III.....</b>	<b>25</b>
<b>TEZ ÇALIŞMALARI.....</b>	<b>25</b>
<b>III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI.....</b>	<b>25</b>
<b>III.1.1. Kullanılan Cihazlar.....</b>	<b>25</b>
<b>III.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....</b>	<b>25</b>
<b>III.1.3. Kullanılan Çözeltiler.....</b>	<b>26</b>
<b>III.2. YAPILAN DENEYLER.....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.1. Sodyum Hipoklorit (% 0,344 ve % 0,068 aktif klor ; ağ./hacim) veya Potasyum Klorür (% 0,773 ve % 0,0773 KCl ağ./hacim) Çözeltileriyle Kimyasal Oksijen İhtiyacı Tayini.....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.1.1.Çözünürleştirme Karışımlarına Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Eklenmesi.....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.1.2. Çözünürleştirme Karışımlarına HgSO<sub>4</sub> Eklenmesi.....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.1.3. Denemenin Yapılışı.....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.2. Glükoz Çözeltileri (0,18 g/L; 10<sup>-3</sup> M) ile Sodyum Hipoklorit (% 0,344 ve % 0,068 aktif klor ; ağ./hacim) veya Potasyum Klorür (% 0,773 ve % 0,0773 KCl ağ./hacim) Karışımlarının Kimyasal Oksijen İhtiyacının Analizlenmesi.....</b>	<b>31</b>
<b>III.2.2.1. Çözünürleştirme Karışımlarına Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Eklenmesi.....</b>	<b>32</b>
<b>III.2.2.2. Çözünürleştirme Karışımlarına HgSO<sub>4</sub> Eklenmesi.....</b>	<b>32</b>
<b>III.2.2.3. Denemenin Yapılışı.....</b>	<b>32</b>
<b>BÖLÜM IV.....</b>	<b>34</b>
<b>SONUÇLAR.....</b>	<b>34</b>
<b>IV. 1. TEK BİLEŞENLİ ÇÖZELTİLERİN KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI .....</b>	<b>35</b>
<b>IV.1.1. Glükoz İçeren Çözeltilerin Kimyasal Oksijen İhtiyacı ...</b>	<b>35</b>

IV.1.2. Klorür Çözeltilerinin Kimyasal Oksijen İhtiyacı .....	35
IV.1.3. Standard Yöntemin Özellikleri .....	40
IV.1.4. Araştırmada Kullanılan Reaktiflerin Standard Yöntemle Uyumlu Hale Getirilmesi .....	40
IV.1.4.1. Denemelerde Kullanılan Reaktiflerin Hacim ve Konsantrasyonları .....	40
<b>BÖLÜM V.....</b>	<b>42</b>
<b>TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>42</b>
<b>V.1. KLORÜR ETKİSİNİN İRDELENMESİ.....</b>	<b>42</b>
V.1.1. Genel İrdelemeler .....	42
V.1.2. Araştırma Sonuçları .....	44
V.1.2.1. Ortamda Sadece Klorür İyonları İçeren Çözeltilerin KOI Değeri .....	44
V.1.2.2. Glüköz Çözeltisinin KOI Değerine Ortama HgSO <sub>4</sub> ve/veya Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İlave Edilmesinin Etkisinin İncelenmesi .....	47
V.1.2.3. Ortamda Klorür İyonları Varlığının Glüköz Çözeltisinin KOI Değerine Etkisi .....	47
V.1.2.4. Artık Klor İçeren Çözeltilerde KOI Tayini .....	48
V.1.2.5. Glüközlu Ortamda Aktif Klor ve Klorürün Varlığının KOI Üzerine Etkisinin İncelenmesi .....	49
<b>V.2. İRDELEME VE SONUÇ .....</b>	<b>51</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>53</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>56</b>

## ÖZET

### SULARDAKİ AKTİF KLORUN KOİ ANALİZLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

KOİ analizine aktif klor ve klorür konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Klorürün etkisini gidermek için  $\text{HgSO}_4$  ve  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  reaktiflerinin miktarının belirlenmiştir ve en iyi analitik şartlar bulunmuştur. Klorürün ters etkisinin azaltılması için  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  ve  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Cl}^-$  mol oranları sırasıyla 25 ve 5 olmalıdır.

Ayrıca, aktif klor KOİ tayinini etkilediği için aktif klorun klorüre indirgenmesinde Fe (II) gibi uygun bir indirgeme ajanı ilavesi gereklidir.

KOİ'nin doğru sonuçları için,  $\text{HgSO}_4$  ve  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  katılmasından önce örnekteki klorür miktarının tayin edilmesi önemlidir ve hesaplanan reaktif miktarları ilave edilmelidir.

## **ABSTRACT**

### **EFFECT OF THE CHLORINE CONTENT ON THE COD ANALYSES OF WATER SAMPLES**

Effect of chlorine and chloride concentrations on COD analysis was studied.

To eliminate the effect of chloride, the amounts of  $\text{HgSO}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  reagents have been determined and the best analytical conditions have been investigated. To minimize the adverse effects of chloride,  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  and  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Cl}^-$  mole ratios should be 25 and 5 respectively.

Since, chlorine also effects the COD determination, the reduction of chlorine into chloride by addition of suitable reduction agents, such as Fe (II), is necessary.

For accurate results of COD, before the addition of  $\text{HgSO}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , it is important to determine the chloride content of the sample and to add the calculated amounts of the reagents.

**March 2008**

**Fatih ERASLAN**

## YENİLİK BEYANI

Bu çalışmamda görüldü ki arıtma tesislerinden çıkan klorlanmış atık suların KOI analizlerinin son derece dikkatli yapılması ve kararlı sonuçların rapor edilmesi şarttır. Atık suların KOI analizinde örneğin, klorür analizinin ve aktif klor içeriğinin belirlenmesi gerekmektedir.

Çalışmamda kullandığım  $Ag_2SO_4$  1 toz halde kullandığımda KOI sonuçlarında çok değişken hatalara yol açmıştır. Halbuki sülfürik asid içinde çözdükten sonra kullanımında  $Ag^+$  iyonunun (+) ve (-) yönde etkileyip etkilemediği net bir şekilde anlaşılmıştır.

$Ag^+$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarının KOI üzerine ayrı ayrı etkisi incelendiği zaman;  $Ag^+$  miktarının artması  $Cl^-$  etkilemediği , KOI değerini ise arttırmaktadır.  $Hg^{2+}$  iyonu,  $Cl^-$  etkisini engellemektedir. Yalnızca  $Hg^{2+}$  içeren çözeltilerde KOI değeri daha düşüktür.  $Ag^+$  veya  $Hg^{2+}$  konulmamış tüm örneklerin KOI değeri, ayrı ayrı veya birlikte  $Ag^+$  ve  $Hg^{2+}$  konulmuş örneklerin KOI değerinden daha yüksektir.  $Ag^+$  ve  $Hg^{2+}$  eklemesi, analiz örneğindeki klorürün aktifliğinin tespiti ve giderilmesine mütakip hesaplama yaparak belirlenmesi gerektiği anlaşılmıştır.

## SEMBOL LİSTESİ

- $^{\circ}\text{C}$  : Santigrat Derece  
 $\text{pH}$  : Hidrojen İyonu Konsantrasyonunun Negatif Logaritması  
 $\beta$  : Beta  
 $\alpha$  : Alfa

## KISALTMALAR

- ppm** : Milyonda Bir Kısım
- N** : Eşdeğer gram/L Cinsinden Konsantrasyon
- L** : Litre
- M** : Molarite
- mL** : Mililitre
- g** : Gram
- mg** : Miligram
- F** : Faktör
- Ca** : Başlangıçtaki Cl<sub>2</sub> Derişimi
- I** : Aktif kömür Tabakasının Kalınlığı
- C** : Kömür Tabakasından Geçen Suyun Derişimi
- K<sub>su</sub>** : Suyun İyonlaşma Sabiti
- [H<sup>+</sup>]** : Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
- [OH<sup>-</sup>]** : Hidroksil İyonu Konsantrasyonu
- TOC** : Toplam Organik Karbon
- BOI** : Biyolojik Oksijen İhtiyacı
- KOI** : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
- S** : mL Olarak Titrasyonda Harcanan Maddenin Miktarı
- dk.** : Dakika
- t<sub>1,2</sub>** : Sabit Konsantrasyonda Dezenfektan Kullanıldığında Eşit Yüzdedeki Organizmaları Öldürmek İçin Gerekli Zamanlar
- E** : Aktivasyon Enerjisi
- R** : Gaz Sabiti
- T** : Mutlak Sıcaklık
- DPD** : N,N<sup>+</sup>- Dietil-p-Fenilendiamin
- ORP** : Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1.	HOCl ve OCl <sup>-</sup> 'in pH'a Bağlı Değişimi..... 10
Şekil II.2.	Klor Bileşikleri İçin Temas Süresi..... 15
Şekil II.3.	Glüközün Yapısı..... 20
Şekil V.1.	Ag <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup> Mol Oranına Göre Teorik KOI'den % Sapmaların Değişimi..... 46

# TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
<b>Tablo II.1.</b>	Aktif Klorun Ortamın pH Derecesine Göre Mikroorganizmalara Karşı Aktif Olma Oranı..... 6
<b>Tablo II.2.</b>	Dezenfeksiyonda Klor ve Kloraminlerin Sıcaklığa ve pH'a Bağlı Etkinlikleri..... 14
<b>Tablo IV.1.</b>	Klorür Etkisini Engellemek İçin Eklenen Reaktiflerin Miktarına Göre Potasyum Klorür (% 0,773 ve % 0,0773 ağ/h) ve Sodyum Hipoklorit (%0,344 ve % 0,068 ağ/h) Çözeltilerinin Ayrı Ayrı ve Ortamda Ek Olarak Glüköz (0,18 g/L; 10 <sup>-3</sup> M) Varlığında KOI (mg O <sub>2</sub> /L) Değerleri ..... 37
<b>Tablo IV.2.</b>	Denemelerde Kullanılan Çözeltilerdeki İyon Konsantrasyonları ve Mol Miktarları (X= mmol) ..... 38
<b>Tablo IV.3.</b>	Analiz Örneğine Katılan Yardımcı Reaktifler Varlığında Gözlenen KOI Değerlerinin Teorik KOI Değerlerine Yakınlığı (%)...... 39
<b>Tablo V.1.</b>	Ag <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup> mol oranına göre teorik KOI 'den sapma (%) ..... 46
<b>Tablo V.2.</b>	Ag <sup>+</sup> İyonları Varlığında Hipolu Çözeltide Gerçek KOI'den Sapma (%) ..... 49
<b>Tablo V.3.</b>	Ag <sup>+</sup> İyonları Varlığında Hipolu Glüköz Çözeltisinde Gerçek KOI'den Sapma (%) ..... 50
<b>Tablo V.4.</b>	Hg <sup>2+</sup> İyonları Varlığında Hipolu Glüköz Çözeltisinde Gerçek KOI'den Sapma (%)...... 50

# BÖLÜM I

## GİRİŞ VE AMAÇ

Klor, halojenler olarak bilinen grubun bir üyesi olarak periyodik tabloda yerini alır. Elementel halde, iki klor atomundan oluşan klor molekülü ( $Cl_2$ ) halindedir ve oda sıcaklığında gaz şeklindedir. Gaz klor hava ile seyrelmiş halinde bile seyreltik son derece rahatsız edicidir ve önlem alınmasını gerektirir. Klor gazı, indirgenlere karşı yükseltgen olarak davranır. Bu özelliğinden faydalanılarak, özel oksidasyon reaksiyonlarında kullanılır. Klorun dezenfektan etkisi çok iyi bilinir. Bütün dünyada en yaygın dezenfeksiyon vasıtası olarak kullanılan klor, çoğu salgın hastalık mikrobunu etkisiz hale getirmektedir. Klorun etkinliği mikroorganizma cinsine ve dezenfeksiyonda etkili faktörlere bağlı olarak değişir. Klor, koliform bakteri grubu ile bağırsakta yaşayan çoğu bakterileri, sistleri ve amipleri 30 dakikaya kadar temas sürelerinde etkisiz hale getirmektedir. Klorun dezenfektan etkisi daha çok organizmaların yapısındaki organik bileşiklerin oksidasyonu şeklinde oluşmaktadır. Klor suda başlıca hipoklorit asidi, hipoklorit iyonu ve kloraminler olarak bulunur. Hipoklorit asid, hipoklorit iyonuna nazaran yaklaşık 80 kat daha etkilidir. Bu etkinin hipoklorit asidin nötr bir yapıda olup hücre çevresindeki yüklerden etkilenmeden mikroorganizmalara yaklaşip nüfuz edebilmesinden kaynaklandığı sanılmaktadır. Kloraminlerin dezenfektan etkileri zayıf olup hipoklorit asidin 20'de biri kadardır.

Sodyum hipoklorit çözeltisi, klor gazının sodyum hidroksit çözeltisinden geçirilmesiyle elde edilir. Sodyum hipoklorit çözeltileri dayanıklı değildir ve inhibitörlerle korunur; çözeltideki aktif klor konsantrasyonları %1,5 - 15 arasında değişir. Sodyum hipoklorit küçük arıtma uygulamalarında kullanılır [1].

Dünya üzerinde sodyum hipoklorit çözeltileri (çamaşır suyu) ve klor bileşikleri bolca kullanılmaktadır. Bu da sulardaki mikroorganizmaları öldürerek atıksuların çevreye daha az kirlilik yüküyle çıkmasına olanak sağlamaktadır.

Klorlama içme ve kullanma suları ile biyolojik olarak arıtılmış atık sulara uygulanan biyolojik faaliyetleri önleme vasıtasıdır. Çalışmamızın temel amacı, bu sulardan alınan örneklerde yapılan kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) analizlerinde klorun ve ondan türeyen anyonların ve başlıca klorürün etkisinin olup olmadığı; etkisi varsa ne ölçüde olduğu ve bu etkinin nasıl dikkate alınacağı, analiz sonuçlarında düzeltmenin nasıl yapılacağına ortaya konulmasıdır.

# BÖLÜM II

## GENEL BİLGİLER

### II.1. KLOR

Klor 1774 yılında İsveçli kimyager Scheel tarafından bulunmuş olup, yeni bir element olduğu 1810 yılında Humprey Davy tarafından ispat edilmiş ve bu elemente yeşil anlamına gelen *klor* adı verilmiştir. Klor ve bileşiklerini beyazlatmak için ilk defa kullanan James Watt olmuştur. 1700'lerin sonunda potasyum hipoklorit Fransa'da koku giderici ve dezenfektan olarak kullanılmakta iken, elementel Klor, ilk olarak 1846 yılında ilk Viyana Genel Hastanesinde germisit olarak kullanılmaya başlanmıştır. Klorun çevre sağlığı konusunda ilk kullanılışı kanalizasyonlarda olmuştur. Kireç kaymağı, sönmüş kireçten klor gazı geçirilmesi ile elde edilen bir üründür ve ilk olarak 1897 yılında ortaya çıkan bir tifo epidemisinden sonra İngiltere'de Sims Woodhead tarafından kullanılarak içme ve kullanma suları dezenfekte edilmeye başlanmıştır. 1905 yılında yine İngiltere'de meydana gelen tifo epidemisinden sonra Lincoln, %10 sodyum hipoklorit kullanarak içme ve kullanma sularını 1 ppm aktif klor dozunda düzenli olarak klorlamaya başlamıştır.

Amerika Birleşik Devletlerinde klorun su dezenfeksiyonunda ilk kullanımına 1896 yılında Louisville'de başlanmış, sürekli kullanımına ise 1908 yılında Boonton kentinde geçilmiştir. Sodyum hipoklorit, 1909 yılında ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. Sodyum hipoklorit ilk kez 1912'de Niagara şelalelerinden elde edilen

suyun klorlanmasında kullanılmıştır. 1920'lerde sıvı klor, su dezenfeksiyonunda diğer klor formlarının yerini almıştır.

Ülkemizde ilk olarak 1932 yılında İstanbul'da Terkos içme ve kullanma suyu tesislerinin Kağıthane'deki arıtma istasyonunda kireç kaymağı ile klorlama başlamıştır. Ankara'da ise 1935 yılında Çubuk barajından getirilmeye başlanan içme ve kullanma suyu 1936 yılında Ziraat Fakültesinin arkasındaki arıtma tesislerinde gaz klorla düzenli olarak klorlanmaya başlanmıştır. Klorlama Türkiye'de 1940 yılından sonra yaygınlaşmıştır [2].

Klor, su ve atık su arıtılmasında en yaygın olarak kullanılan yükseltgen maddedir. Günümüzde, klorla oksidasyon sonucu oluşan zararlı ve zehirli bileşikler nedeniyle, bu oksidasyon daha bilinçli olarak dikkatle yapılmaktadır. Elde edilmesi, depolanması, uygulanması, oksidasyon gücü ve ekonomik olarak üretilebilirliği nedeni ile diğer yükseltgenlere kıyasla üstün özellikler taşıyan klor, bir çok alanda kullanılmaktadır. Oksidan olarak klor en yaygın şekilde gaz klor veya hipokloritler olarak kullanılmaktadır. Gaz klor suda hızla çözünerek reaksiyona girmekte ve hipoklorit asidi ile hidroklorik asid vermektedir. Zayıf bir asid olan hipoklorit asidin HOCl iyonlaşması ile hipoklorit iyonu OCl<sup>-</sup> oluşmaktadır. HOCl ve OCl<sup>-</sup> gerek kimyasal oksidasyonda gerekse dezenfeksiyonda redoksa dayalı klor reaksiyonlarını oluşturan iki temel türdür [1].



Klor bileşikleri içerisinde mikrop öldürme özelliği olan bileşik HOCl'dir. Bu madde barsak bakterilerini, virüsleri öldürmektedir. Suların arıtılmasında HOCl sadece mikrop öldürücü ve oksitleyici özelliklerinden dolayı aranmamakta aynı zamanda, tat ve koku içermediğinden, suyun çeşitli maksatlar için arıtılmasında da kullanılmaktadır. HOCl oldukça stabil bir bileşiktir ve havalandırmaya karşı kloraminlerden çok daha mukavimdir. Ancak güneş ışınlarına karşı hiç dayanıklı değildir. Güneş ışığı altında kalan 2 ppm HOCl'in 4 saat zarfında tamamen etkisizleştiği bilinmektedir [4].

Klor su ve atık sulardaki anorganik maddelerin (H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, CN) oksidasyonunda en etkin ve yaygın oksidandır. Renk giderilmesi, organik madde ve zehirli madde giderilmesinde de belirli önlem ve sınırlamalar dikkate alınarak büyük ölçüde kullanılmaktadır [1].

Doğal sularda, deniz suyunda ve sofraya veya kaya tuzu (NaCl) içinde büyük oranlarda bulunan klorür (Cl<sup>-</sup>) anyonunun hiç bir dezenfeksiyon özelliği yoktur. Dezenfeksiyon amacı için kullanılan klorlu bileşikler, elementel kloru veya bazı pozitif + yüklü kloru içeren bileşiklerdir. Ancak, bu klorlu dezenfektan malzemelerinin halk dilindeki adı sadece "klor"dur.

Klorun su dezenfeksiyonu için kullanılan değişik bileşiklerinin su içinde bulunan amonyak ve azot içeren organik maddelerle etkileşmesiyle ortaya çıkan bir çok kimyasal maddenin (örneğin halometanların) kanserojen olduğu kanıtlanmıştır. Bu durumun gözlenmesi üzerine içme ve kullanma suyu yönetmeliklerinde bu kanserojen maddelerin azami değerleri yeniden belirlenmiştir (en yüksek değer: 0,1 mg/L).

Klorun diğer dezenfeksiyon maddelerine göre en önemli üstünlüğü ucuz olmasıdır. Klorun öldüremediği birçok mikroorganizma da bulunmaktadır (*Aeromonas, Legionella gibi*). Klorun öldürebildikleri öldüremediklerinden daha çok olduğu için başarılı bir dezenfektan olarak kabul edilmektedir [3].

## II.2. AKTİF KLOR

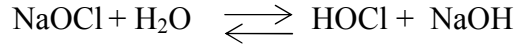
Su içindeki aktif klor miktarının dezenfeksiyon etkisi suyun pH derecesine çok bağlıdır. Bu nedenle bu iki değişkeni incelemekte yarar bulunmaktadır. Serbest klorun sudaki dezenfeksiyon gücü suyun pH derecesine göre çok değişmektedir. Düşük pH larda serbest klorun dezenfeksiyon gücü yüksek iken, bazik alanda, pH 7,5'un üzerine çıktığında etkinliği %50'nin altına düşmektedir. Tablo (II.1.)'de suyun pH'ına göre aktif klorun etkili olma oranı gösterilmektedir. Ancak, bir işletmede yalnızca suyun aktif klor içeriğini ölçmek dezenfeksiyon etkinliğini öngörmek için yeterli değildir. Suyun pH derecesi de aynı anda ölçülmeli ve daha sonra yorum yapılmalıdır [3].

**Tablo II.1.** Aktif Klorun Ortamın pH Derecesine Göre Mikroorganizmalara Karşı Aktif Olma Oranı [3]

<b>Aktif Klor</b>	
<b>pH</b>	<b>Aktif Olma Oranı</b>
5,0	%100
6,0	%96
7,0	%75
7,2	%66
7,5	%48
7,8	%33
8,0	%22

### **II.2.1. Hipoklorit Asidi'nin (HOCl) Sulu Ortamda Oluşması**

- Sodyum hipoklorit çözeltisinde aşağıdaki kimyasal denge vardır.



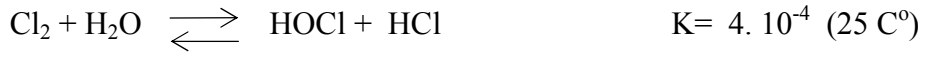
Sodyum hipoklorit içeren çözeltide (1+) değerlikli klor atomuna sahip hipoklorit asidi ile birlikte NaOH de oluşmaktadır. Bu nedenle sodyum hipoklorit çözeltilerinde pH bazık alandadır. Dezenfeksiyon amacı ile sodyum hipoklorit çözeltisi bir dozlama pompası ile suya katılır. Küçük tesislerde bu ilave damlatma yolu ile yapılır. Sodyum hipoklorit çözeltilerinin koklanması veya solunması durumunda gaz fazı bileşenlerinin zehirliliğinin düşük olması nedeniyle solunum sistemi etkilenmez. Kullanılacak olan dezenfeksiyon sistemi, gaz klorla dezenfeksiyon için gerekenden daha basittir ve ucuzdur.

Dezenfeksiyon işleminde su miktarına bağlı olarak kimyasal çözelti tüketilir. Bu tip dezenfeksiyon küçük ve köy tipi içme suyu tesisleri için uygundur. Sıvı dezenfeksiyon çözeltisinin gücünü zamanla kaybetmesi nedeniyle uzun süre depolanması uygun değildir. "Sıvı klor", ülkemizde aktif klor içeren çözeltilere verilen yaygın bir addır. Ancak, bu isim genellikle hipoklorit (kısaca, hipo) çözeltileri için kullanılır. Sıvı klor, kimyasal adı ile sodyum hipoklorit azami %15 aktif klor içeren; üretimi için NaOH

çözeltisinden klor gazı geçirilmiş olmasından kaynaklanan aşırı NaOH içeriği ile pH'ı yüksek bir sıvıdır. Piyasada satılan sodyum hipoklorit %12 ile %15 kadar aktif klor içermektedir.

Sodyum hipoklorit çözeltilerinin pH 'ının yüksek olması nedeni ile dezenfeksiyon kabiliyetleri düşüktür (Tablo II. 1.). Sodyum hipoklorit içindeki aktif klor oranının tespit edilmesinde zorluklarla karşılaşılır. Değişik tarihlerde satın alınan her bidon sıvı klorun içindeki gerçek aktif klor miktarı farklıdır. Sodyum hipoklorit, dozaj pompası ile suya veriliyorsa her yeni klor bidonu için dozaj pompası ayarı yeniden yapılmalı veya pH ve redoks potansiyeli kontrollü tam otomatik çalışan sistemler kurulmalıdır [3, 4].

- Gaz klor sudan geçirilince aşağıdaki kimyasal denge oluşur.



Görüldüğü gibi, hipoklorit asidi ile beraber hidroklorik asit (HCl) oluşmaktadır. Bu nedenle suya gaz klor verildiğinde suyun pH'ı düşer. Oksidasyon kabiliyeti açısından bir mol hipoklorit anyonu , bir mol Cl<sub>2</sub> 'a eşdeğerdir.

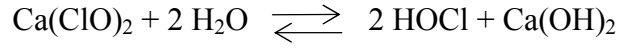
Atık suya veya içme suyuna Cl<sub>2</sub> beslemesi yapılırsa aşağıdaki reaksiyonlar olabilir. Bu reaksiyonlar pH 'a bağlıdır.

Amonyak ve organik maddeler üzerine klorun etkimesi ile kloraminler ve klorlu organik bileşikler oluşarak, çözeltinin oksidasyon kabiliyeti azalır. Monokloraminler bunlar içinde en etkilileridir.

Ülkemizin sanayi bölgelerinde piyasada bulunabilen gaz klor kaynağına bağlı olarak hem saftır, hem de tatbik edildiği suyun pH'ını yukarıda anlatıldığı şekilde düşürür. Çözeltisinin asidik olması nedeni ile sodyum hipoklorite göre daha aktif olduğundan daha az miktarda kullanılabilir ve çok iyi dezenfeksiyon görevi yapar. Gaz klorun suda çözünmesini sağlamak için özel bir aparat kullanılır. Bu aparat sayesinde saf olan klor gazı su içinde kolayca çözünür. Gaz klorun bu özellikleri dolayısı ile örneğin sodyum hipoklorit ile 2 mg/L bakiye klor istenen dezenfeksiyon uygulamalarında, gaz klor ile çok daha az bakiye klor kalması hedeflenir. Ancak gaz klorun uygulanmasında, kullanıcı için çok detaylı emniyet tedbirleri alınması gerekir. Gaz klorun bu tehlikeli özelliği uygulamada bir

dezavantaj oluşturmaktadır. Oksidasyon için aktif klorun ihtiyacının az olduğu işletmelerde gaz klor kullanmak pratik değildir. Ancak, fazla aktif klor tüketen büyük gıda işletmelerinde ve şehir sularında gaz klor kullanımı için kaliteli gaz klor tesisi yatırımı yapmak ekonomik avantaj sağlar [3,14,17].

- Kireç kaymağı suyla reaksiyona girdiğinde aşağıdaki denge oluşur.



Bu reaksiyon sonucunda istenen aktif kloru içeren hipoklorit çözeltisi ele geçer.

Kireç kaymağı piyasada kalsiyum hipoklorit şeklinde bulunur. Kireç kaymağı genelde %65 aktif klor içerir. Kireç kaymağının iki üstünlüğü vardır; nötraldir ve suyun pH'ını aşırı olmadıkça değiştirmez; ambalaj içinde uzun süre saklanabilir ve bu sırada içindeki aktif klor oranı değişmez. Bu yüzden kireç kaymağı uygulaması sodyum hipoklorit uygulamasına kıyasla kontrolü daha kolay bir dezenfeksiyon yöntemidir. Ancak, kalsiyum hipoklorit eklenmesi suyun sertliğini artırır. Suda istenen aktif klor konsantrasyonu genelde birkaç mg/L mertebesinde olduğundan bu konsantrasyona ulaşmak için eklenen kireç kaymağı ile suyun sertliği 3 - 5 mg CaCO<sub>3</sub>/L kadar artar. Kireç kaymağının sodyum hipoklorite göre diğer bir avantajı depolamada çok az yer tutmasıdır. Bunun nedeni kireç kaymağının %65 oranında aktif klor içermesidir. Ayrıca kireç kaymağının saklama süresi çok uzundur [3].

## II.2.2. Aktif Kloru Harcayan Maddeler

Su içine konan aktif (yükseltgen) klor içeren maddeler suda bulunan maddelerin bazıları ile reaksiyona girer. Aktif kloru tüketen maddeler mikroorganizmalar, organik bileşikler, suda çözülmüş halde bulunan demir (II) ve mangan(II) gibi yükseltgenebilen metallerdir. Suyun ne kadar klor harcayacağı teorik hesaplamalardan çok deneyler ile belli olur. Klorun yaptığı dezenfeksiyonun etkinliğinin ölçülmesi için önemli olan sayısal bilgi, su içine konulan aktif klor miktarı değil, aktif klorun harcanmasından sonra geriye kalmış olan miktardır. Klorun su veya atıksu ile temas süresi sonucunda suda kalan klorun

(bakiye klor) ölçülmesi doğru olur. İçme suyu kaynaklarında yapılan klorlama işlemleri ön denemelerle belirlenen dozlara göre yapılır. Örneğin bir saat temas süresi sonucunda suda kalan bakiye klor konsantrasyonunun 0,5 -1,0 mg Cl<sub>2</sub>/L olması istenir. Bu klor ihtiyacı NaOCl çözeltisinin ilavesi ile de sağlanır. Atık suların klor ihtiyacı çok yüksektir. Bu atık sularda amonyak giderimi de yapılmıyorsa (biyolojik arıtma çıkışlarında olduğu gibi) çok daha yüksek Cl<sub>2</sub> ihtiyacı ortaya çıkar. Klorun sudaki bileşiklerle reaksiyonu hızlı değildir. Arıtma tesislerinde bu hız yaklaşık 0,2 h<sup>-1</sup> mertebesindedir [3,15].

### II.2.3. Bakiye (Artık) Serbest Klor Ölçümü

Sudaki artık klor, genellikle DPD (N,N'- dietil -p- fenilendiamin) ile yapılan kolorimetrik analiz yöntemiyle belirlenir. Bu yöntemde DPD yükseltgenir. Suya iyodür ilavesi ile asidik ortamda açığa çıkan iyodun titrasyonuna dayanan *iyodometrik metod* da çok kullanılan bir metoddur.

Bir işletmede otomatik klor ölçümü yapan klor izleyicileri (monitörler) olsa dahi, bu monitörlerin sağlıklı çalışıp çalışmadığı sürekli kontrol edilmelidir. Bunun için taşınabilir cihazlardan faydalanılır. Suyun pH'ını ölçmek için *renk karşılaştırıcısı* kullanılabilir. Otomasyon istenen işletmelerde artık aktif klor ölçen bir monitör ve buna ek olarak pH ölçen bir monitör kullanmak en uygun düzenlemedir. İşletmelerin bazıları aktif klorun su içindeki oksitleme gücünü gösteren REDOX (ORP) monitörü kullanırlar. Buradan, önceden hazırlanmış kalibrasyon grafikleri ile kabaca sudaki bakiye klorun seviyesi hesaplanır. Sudaki ORP değerini ölçmek, bakiye aktif klor ve pH ölçmekten çok daha ucuz bir tekniktir. Su dezenfeksiyonunun önemli olduğu işletmelerde bakiye kloru doğrudan ölçmek yerine ORP ile ölçmek yanıltıcı olur.

Sudaki klor kokusuna bakarak bakiye klor hakkında yorum yapmak da yanıltıcıdır. Bunun nedeni, aktif klorun sudaki azotlu maddeler ile birleşmesi sonucunda oluşabilen azotlu klor bileşikleri aktif klordan daha fazla benzer kokuyu verirler. Suya klor verilmesi esnasında su içinde 1- 2 mg/L kadar aktif klor olması istenir. Klor ile temas süresi ise en az 30 dakika olmalıdır. **Bu temas süresi sonunda işletmeye verilen suyun içerisinde emniyet için, 0,2 - 0,5 mg/L artık aktif klor bulunması istenir ve su içinde bu miktar aktif klorun bulunduğundan emin olmak için musluktan akan sudan örnek alınarak bakiye serbest klor ölçümü yapılır.** Klor ile dezenfeksiyonda sık sık ölçümlerin yapılması ve ölçüm

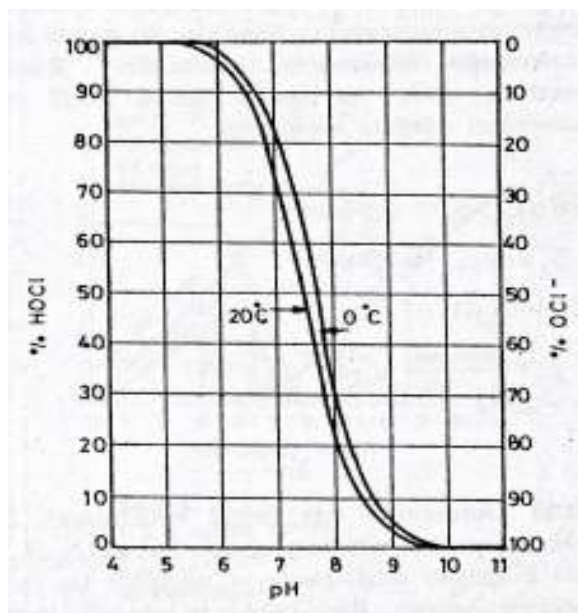
sonuçlarının kayıtlarının tutulması işletmeler açısından çok önemlidir. İşletmelerde elle yapılan klorlama ve ölçümler yerine, işçilik yanlışlıklarını en aza indirmek için otomatik klor dozajlaması yapılması daha pratiktir. Sudaki bakiye aktif klor miktarı ile suyun pH değerlerinin kontrol altında tutulmaları için öncelikle elektronik monitörlerin kullanılması ve el test aletleri ile sık sık bu monitörlerin sağlıklı çalışıklarının kontrol edilmesi faydalıdır [3,16,17,18].

## II. 2. 4. Suyun pH Derecesine Göre Klorlama Yöntemi Seçimi

Sodyum hipoklorit çözeltisinin pH'ı yüksektir. Bu nedenle dezenfeksiyon için hipoklorit kullananlar her zaman suyun pH'ını kontrol altında tutmalıdırlar. Çünkü suyun pH'ı yükseldikçe aktif klorun etkisi azalır.

Ham suyun doğal pH'ının yüksek olduğu durumlarda ( $> \text{pH } 7,6$ ), klorun etkisini arttırmak için suya asid beslemesi yaparak istenen pH'a düşürmek işletme maliyetini yükseltecektir. Bu durumda, hipoklorit yerine suyun pH'ının düşmesine yardımcı olan klor gazını kullanmak ve böylece nötralleştirme ve asidlendirme maliyetlerinden kurtulmak mümkündür. Kloru az tüketen işletmelerde klor gazı yerine suyun pH'ını etkilemeyen kireç kaymağı kullanmak daha uygundur.

Dezenfektan maddelerin mikropları öldürme süresi ( gerekli temas süresi) farklıdır. Bu süre sudaki aktif klor miktarına, suyun pH'ına ve suyun sıcaklığına bağlıdır. İşletme suyuna konacak klor miktarı, temas süresi ve alınan sonuç ancak testler sonunda ortaya çıkar [3,1].



Şekil II.1. HOCl ve OCl<sup>-</sup> in pH' a Bağlı Değişimi [1]

(Şekil II.1.)’de çeşitli pH’larda aktif klor içeren çözeltilerdeki aktif klorlu bileşiklerin değişimi verilmiştir. pH:5’den küçük ise verilen klorun hepsi moleküler Cl<sub>2</sub>, pH:5 ila 6 arasında klorun hemen hemen tamamı hipoklorit asidi HOCl, pH :7,5 dan yukarıda klorun yarısından fazlası OCl<sup>-</sup> şeklindedir [1].

## II.3. DEZENFEKSİYON

Suda bulunan hastalık yapıcı organizmaların giderilebilmesi için uygulanan temel işlemler “*dezenfeksiyon*” olarak tanımlanır. “*Sterilizasyon*” ise ortamdaki bütün canlı organizmaların giderilmesidir. Hastalık yapıcı ve diğer mikroorganizmalar sulardan çoğunlukla klor gibi kimyasal yükseltgenler veya ultraviyole ışıktan faydalanarak giderilir. Yavaş kum filtrelerinde suyun süzülmesi sırasında bu filtrelerde bulunan biyolojik aktivite ile hastalık yapıcı ve diğer organizmaların hemen hemen %99’u giderilir. Suyu başka amaçlarla ilave edilen kimyasal maddeler, örneğin kireç ile yumuşatmada suda oluşan baziklik de, bakterilerin giderilmesini sağlayabilir.

**Bir maddenin suyun dezenfeksiyonunda kullanılabilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir :**

1. Suda bulunan hastalık yapıcı organizmaların her türünü tamamen giderebilmeli;
2. Dezenfeksiyonu sınırlı bir sürede ve suyun içinde bulunduğu şartlarda gerçekleştirebilmeli;
3. Suda zehirli ve zararlı ürünler oluşturmamalı;
4. Uygulaması ucuz ve kolay olmalı;
5. Suyun tekrar kirlenmesine karşı koruyucu olmak üzere suda az miktarda aşırısı kalabilmelidir [9,13].

### II.3.1. Dezenfeksiyon Teknikleri

Dezenfeksiyon teknikleri, ısı, ışık ve kimyasal dezenfeksiyonu içine alan üç temel bölümde incelenebilir.

- a. Isı yolu ile dezenfeksiyon : Suyu kaynatmak ve kaynamayı 15-20 dakika devam ettirmek. Bu sıcaklığa dayanıklı organizmalar ve bakterilerin hiç biri sağlık bakımından zararlı olmadığından kaynatmak iyi; fakat pahalı bir

tekniktir. Bu işlemi havalandırma izlemektedir. Çünkü kaynama sırasında sudaki çözülmüş oksijen de uzaklaşır.

**b.** Işıkla dezenfeksiyon : Güneş ışınları doğal bir dezenfeksiyon aracıdır. Suyun ultraviyole ışınlar karşısında bırakılması da bulanık olmayan sularda bir dezenfeksiyon yoludur.

**c.** Kimyasal dezenfeksiyon : Suyun uygun bir zaman süresince, uygun konsantrasyonlardaki kimyasal reaktiflerle dezenfekte edilmesidir.

**c.1.** Yükseltgen kimyasal maddeler : Klor ve bileşikleri ( NaOCl, Ca(OCl)<sub>2</sub>, Mg(OCl)<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OCl ), brom, iyot, ozon, hidrojen peroksit ve potasyum permanganat gibi diğer yükseltgeyici maddelerle sularda bulunan mikroorganizmalar ve hastalık yapıcı mikroplar yükseltgenerek dezenfekte edilir.

Bütün halojenlerin içinde klor ve klor bileşenleri en ekonomik olan ve en çok kullanılan dezenfeksiyon aracıdır. Brom daha ziyade küçük çapta, örneğin yüzme havuzlarında, iyot ise çeşmelerde kullanılabilir. Yine bazı yerleşim bölgelerinde florun diş çürümelerine karşı etkisinden dolayı suya az miktarda fluor içeren bileşikler katılır. Potasyum permanganat ve diğer yükseltgenlerin kullanımları maliyetleri nedeniyle daha azdır. Ozon özellikle suda koku giderici olarak olumlu etki yapar; aynı zamanda renk de giderir. Ozon daha çok şişe suları gibi içme sularının dezenfeksiyonunda yaygın olarak kullanılır. Hidrokarbon içeren sularda sağlığa zararlı klorlu hidrokarbonların oluşumuna neden olduğundan klorlama uygun değildir. Böyle sularda ozon kullanımı zorunludur. Ozon özel yüksek voltajlı düzenele üretilir.

**c.2.** Metal iyonları : Gümüş iyonları ( AgCl, Na[AgCl<sub>2</sub>], Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ) çok küçük derişimlerde dahi dezenfeksiyon etkisine sahiptir. Ancak gümüş pahalı olduğu için ekonomik değildir ve yalnız özel amaçlı olarak ( *konservencilik gibi* ) kullanılır. Bakır iyonlarının bakteriler üzerindeki etkisinin zayıf olmasına rağmen, yosunlar üzerindeki etkisi oldukça fazladır.

**c.3.** Bazlar ve asidler : pH'ı çok yüksek ve çok düşük sular hastalık yapıcı bakterilerin yaşamasına izin vermezler. Örneğin suyun kireçle

yumuşatılmasında oluşan baziklik, mikroorganizmaların tamamen giderilmesini de sağlar.

**c.4. Yüzey aktif maddeler:** Deterjanlar dezenfeksiyon etkisine sahiptirler. Bu özelliklerinden yıkama işleri sırasında faydalanılır.

Dezenfeksiyon vasıtaları ile daha çok bakteriler, protozoerler (*tek hücreli canlılar*) ve virüsler gibi mikroorganizmalar giderilir. Bu işlem için mg/L düzeyinde serbest klor ihtiyacı duyulduğundan dezenfekte edilmiş suların canlılar üzerinde olumsuz etkisi yoktur. Dezenfeksiyonun en genel anlamda temeli, dezenfektan maddelerin canlı hücrelerin metabolik olaylarında çok önemli rol oynayan enzimlerle reaksiyona girerek, hücrenin canlı kalması için en gerekli maddelerin aktivitelerini kaybettirmeleri ile hücrelerin bozunmasıdır. Klor ve bileşikleri ile yapılan dezenfeksiyon için ısıtma işlemi uygulandığında hücrenin bozunması protoplazmanın (hücrede çekirdek ile zar arasındaki kısım) içindeki maddelerin ısı etkisi ile koagüle olmasıdır [9].

### II.3.2. Dezenfeksiyon Yönteminin Seçimi

**a.** Giderilecek organizmanın cinsi ve sudaki derişimi

**b.** Uygulanacak dezenfektan maddenin türü ve derişimi

**c.** Dezenfekte edilecek suyun özellikleri: Suda bulunan süspansiyon halindeki maddeler canlı organizmaları dezenfektan maddelerin etkisine karşı korurlar. Organik maddeler, yükseltgen dezenfektan maddeleri harcarlar. Diğer bazı maddeler de dezenfektan maddelerle tepkimeye girip yapılarını değiştirirler.

**d.** Suyun sıcaklığı: Sıcaklık yükseldikçe dezenfeksiyon hızı ve dezenfeksiyonun aktifliği artar.

Klorla ve kloraminle dezenfeksiyonda sıcaklıkla olan etkinlik ilişkileri

(Tablo II.2.)'de verilmiştir. Burada;

E : Aktivasyon enerjisi (kalori olarak)

R : Gaz sabiti (her derece için 1,99 kalori)

$T_2 - T_1 = 10 \text{ C}^0$  olduğunda  $t_1 / t_2 = Q_{10}$

$\log Q_{10} = \log t_1 / t_2 = E / 39000$ 'dir.

**Tablo II.2.** Dezenfeksiyonda Klor ve Kloraminlerin Sıcaklığa ve pH'a Bağlı Etkinlikleri

	<b>pH</b>	<b>Aktivasyon Enerjisi (Kalori)</b>	<b>Etkinlik Süresi Oranı(10C<sup>0</sup> için)</b>
<b>Klor</b>	7,0	8200	1,65
	8,5	6400	1,42
	9,8	20000	2,13
	10,7	15000	2,50
<b>Kloramin</b>	7,0	12000	2,08
	8,5	14000	2,28
	9,5	20000	3,35

Tabloya göre aktivasyon enerjisi ve etkinlik süresi oranı değerleri en düşük olduğundaki pH'lar ; dezenfeksiyonun en hızlı olduğu pH'lardır.

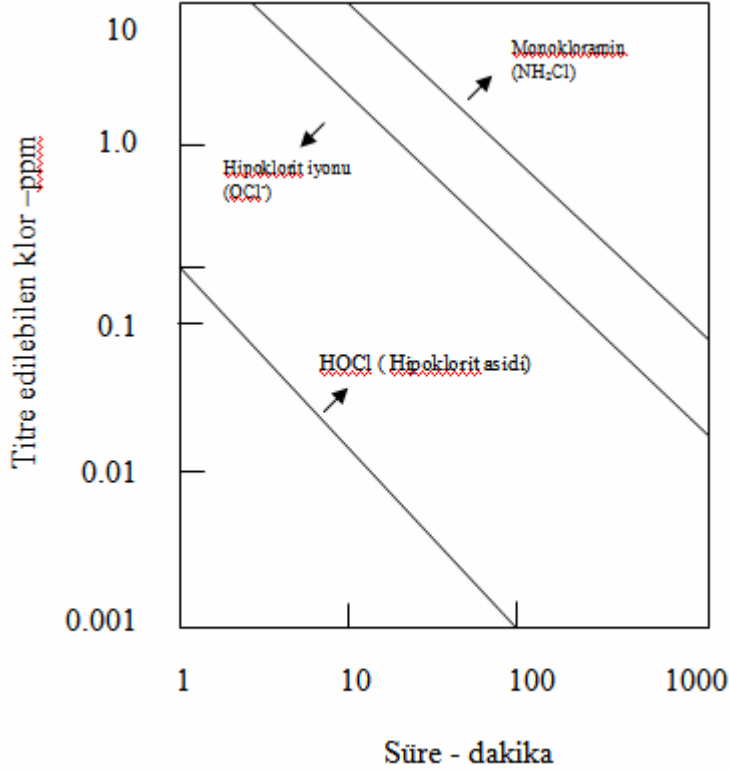
Dezenfeksiyon hızının sıcaklıkla değişimi Van't Hoff Arrhenius eşitliği ile verilmiştir;

$$\log \frac{t_1}{t_2} = \frac{E ( T_2 - T_1 )}{2,303.R.T_1.T_2} = \frac{E ( T_2 - T_1 )}{4,575.T_1.T_2}$$

T<sub>1</sub> , T<sub>2</sub> : Mutlak sıcaklıklar;

t<sub>1</sub>,t<sub>2</sub>: Sabit konsantrasyonda dezenfektan kullanıldığında eşit yüzdedeki organizmaları öldürmek için gerekli süre(dakika)'dır.

e. Temas süresi : Süre arttıkça suyun dezenfeksiyon olma oranı artar. Belirlenen bir sıcaklıkta belirli bir mikro organizma türü için, dezenfeksiyon süresi işlemin etkinliğini belirler. Aşağıdaki şekilde klor bileşikleri için temas süreleri verilmiştir [9,4].



Şekil II.2. Klor Bileşikleri İçin Temas Süresi [4]

### II.3.3. Klor ve Bileşikleri ile Dezenfeksiyon

Klorun sudaki organik maddelerle reaksiyonu sonucunda dezenfeksiyon etkisi olan, az veya çok okside edici olabilen bileşikler de oluşur. Örneğin serbest klor ile monokloramin birlikte toplamdan fazla dezenfeksiyon etkisi gösterirler. Klor ve bileşikleri suya katıldığı zaman suda oluşan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir.

- a. Monokloramin ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), dikloramin ( $\text{NHCl}_2$ ) ve azot triklorür ( $\text{NCl}_3$ )  
Bunların oluşumu suya katılan klorun suda bulunan organik bileşiklerdeki azotla veya suya katılan amonyakla etkileşimi sonucunda olur. Suda bulunma oranları ortamın pH'ına bağlıdır.
- b. Karmaşık organik kloraminler: Büyük moleküllü ve amin azotu içeren bileşiklerin klorlanması sonucunda oluşurlar.
- c. Klorlu hidrokarbonlar: Sudaki doymuş ve doymamış yapıdaki bileşiklerin klorla verdiği reaksiyonlarla oluşurlar. Bu arada molekül, küçük molekül tartılı bileşiklere parçalanabilir ve klorlu bileşikler oluşur (*halometanlar*,

*haloetanlar gibi*). Molekül yeteri kadar sağlam ise, yüksek molekül tartılı klorlu bileşikler de oluşur.

#### **Klor ve bileşiklerinin sudaki reaksiyonları iki grupta toplanır;**

- Organik ve mineral maddelerin yükseltgenmesi: Suyu eklenen klor ve bileşiklerinin büyük bir kısmı suda bulunan organik ve anorganik ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $H_2S$  v.b gibi ) kimyasal maddelerin yükseltgenmesi için harcanır. 20 °C 'de yaklaşık 10 dakikada bu tepkimenin %90'ı tamamlanmış olur. Bunun için harcanan klor **gerekli klor miktarı** olarak tanımlanır. Bu klor miktarının büyük kısmı anorganik maddelerin yükseltgenmesi için kullanılırken, organik maddeler için gerekli klor miktarı daha azdır. Daha önce de belirtildiği gibi; hidrokarbonlarla zararlı bileşikler oluşturduğundan klorlama sakıncalı olur.
- Bakteriler üzerine etkime: Klorlamadan sonra 10 dakika'lık bir temas süresi sonunda kalan klor miktarı bakterilerin dezenfeksiyonunu sağlar [9].

#### **II.3.4. Klorlama Teknikleri**

Klorlama teknikleri doğrudan, doğrudan olmayan ve aşırı klorlamalar şeklindedir.

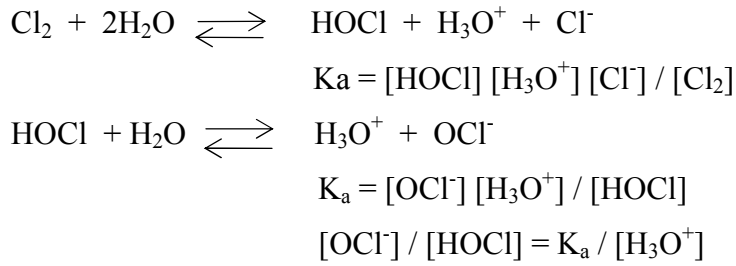
- a. Doğrudan klor ile dezenfeksiyon : Klor gazının dezenfekte edilecek suya doğrudan doğruya verilmesi, klorun suya güç difüzyonu, soğukta difüzörlerin etrafında klorhidrat kristal ( $Cl_2.H_2O$ ) oluşumu ve diğer taraftan çözünmüş gazın boru ve vanaları aşındırması nedeniyle çok fazla uygulama bulmaz. Klorun çözelti halinde uygulanmasına göre pahalı bir işlemdir. Bu nedenle büyük işletmelerde tercih edilir.
- b. Klorun sulu çözelti halinde uygulanması, doğrudan olmayan klorlama tekniği: Aktif klorun çözelti halinde verilmesidir. Suda iyi bir karışmanın olabileceği bu tür klorlamada klorun suyla homojen karışması sağlanmalıdır.
- c. Aşırı klorlama : Suyu dezenfeksiyon için gerekli klorun aşırısının eklenerek, aşırı klorun daha sonra uygun metotlarla giderilmesi esasına dayanır. Bu yöntemde dezenfeksiyon kısa süre içinde sağlanmış olur.

Klor tat ve koku verici maddeleri de yok eder. Süzme ile sonlanmayan arıtma tesislerinde hastalık yapıcı mikroorganizma tehlikesi varsa, gerekenden fazla klor uygulaması yapılır.

Klor aşırısının ilavesi ile suda indirgenmeden kalan bakiye klor ve monokloramin gibi zayıf yükseltgenlerin toplamı, suyun toplam yükseltgeme kabiliyetini oluşturur.

Normal sularda dezenfeksiyon için gerekli klor miktarı 0,1-0,3 ml/L'dir. Klorlamadan sonra geriye kalması beklenen aşırı klor miktarı 0,05-0,1 mg/L'dir. Klorun aşırısı sodyum sülfid ilavesiyle giderilir. Yüksek miktarlardaki aşırı klor sağlığa zararlıdır.

Bir suyun klor ihtiyacı hakkında fikir edinmek için suyun yükseltgenme kapasitesi ( örneğin  $\text{KMnO}_4$  ile ) veya klor indisi tayin edilir. Klor gazı suya eklenince aşağıdaki dengeler oluşur:

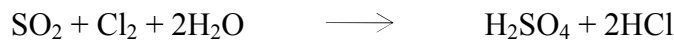


Aktif klorun dezenfektan etkisi pH'a bağlıdır ve düşük pH'larda daha yüksektir. HOCl'in dezenfektan etkisi OCl<sup>-</sup>'in dezenfektan etkisinin yaklaşık 80 katıdır. Ortam ne kadar asidik ise HOCl o kadar yüksektir. Sudaki mevcut bakterilerin %99'unu gidermek için gerekli etkin serbest klor miktarı değişik pH'larda farklıdır. Küçük pH'larda bu miktar çok azalır. Küçük pH'larda denge HOCl'in lehinde olduğundan HOCl'in dezenfektan etkisinin çok büyük olduğu görülmektedir.

Aşırı klorlamadan sonra klor fazlasını gidermek için  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  veya aktif kömür kullanılır. Bunlardan en çok uygulanan, daha kararlı ve ekonomik olması nedeniyle  $\text{NaHSO}_3$ 'dür.  $\text{NaHSO}_3$ , sodyum metabisülfid'in sudaki hidrolizi ile sulu çözeltide oluşturulur:



**Aktif klor giderici bu maddeler ile klor arasındaki reaksiyonlar:**





Aktif kömür süzme sudaki klor fazlasını giderdiği gibi, aynı zamanda sudaki kötü koku ve lezzeti gidererek suyu tortu ve mikroorganizmalardan da korur. Aktif kömür tabakasından geçen suyun, klor derişimi ile aktif kömür tabakasının kalınlığı arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntıyla açıklanır.

$$\log C_{\text{ilk}} / C_{\text{son}} = k \cdot I$$

$C_{\text{ilk}}$ : Başlangıçtaki  $\text{Cl}_2$  derişimi

$I$  : Aktif kömür tabakasının kalınlığı

$C_{\text{son}}$ : Kömür tabakasından geçen suyun klor derişimi

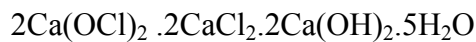
$k$  : Sabit (Kömür türüne göre ve sıcaklığa bağılı bir sabit)

**Klorlanmış sularda geriye kalan kokunun başlıca iki sebebi olabilir :**

1. Klor ve hipoklorit asidi kokusu veya klor bileşiklerinin kokusu
2. Organik maddelerin klorlu bileşiklerinin kokusu: Bazı hayvansal ve bitkisel maddelerin klor bileşikleri genellikle uçucu olduklarından havalandırma ile giderilebilirler. Fenol ve kresol gibi bazı maddelerin klor bileşikleri ise uçucu olmadıklarından havalandırma ile giderilemedikleri gibi, aşırı klor gönderilip yükseltgenme ile de uzaklaştırılmazlar. Bu nedenle, klorlanan suyun özellikleri, kimyasal içerikleri çok önemlidir. Çevre için son derece zararlı maddeleri içeren sular ortaya çıkabilir [9,13,17].

### II.3.5. Klor Bileşikleri ile Suyun Dezenfeksiyon Yöntemleri

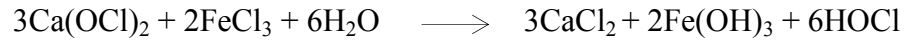
- a. Kireç kaymağı ile dezenfeksiyon: Kireç kaymağı, sönmüş kireç içinden  $\text{Cl}_2$  geçirilerek elde edilen bir bileşiktir. Kireç kaymağının bileşimi şu şekilde verilebilir.



Kireç kaymağı su çekici olup yaklaşık %65 etkin klor içerir ve bunu da zamanla kaybeder. İçindeki  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gibi çözünürlüğü fazla olmayan

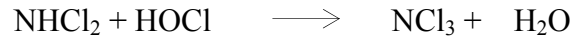
kalsiyum bileşiği nedeniyle suda çamur oluşturur. Suda disosie olarak hipoklorit ve havada bulunan CO<sub>2</sub> ile hipoklorit asidi (HOCl) ve bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) oluşturur. Kireç kaymağının kullanımı suda çamur oluşturması ve zamanla etkin klor miktarın azalması gibi nedenlerle sınırlıdır. Ham sularda m<sup>3</sup> su için 1-2 g, filtrasyon görmemiş sularda m<sup>3</sup> su için 4-5g kireç kaymağı gereklidir. Fazla kireç kaymağını uzaklaştırmak için ortama sodyum tiosulfat, hidrojen peroksit veya sodyum perborat katılır.

Kireç kaymağının bakteriyolojik etkisi bozunmasından oluşan aktif klorlardan ileri gelir. Kireç kaymağı amonyaklandırıldığında, yükseltgen özelliğinden ileri gelen ağartma özelliği kaybolur; ancak, bakteriyolojik etkisi artar. Kireç kaymağının FeCl<sub>3</sub> ile birlikte kullanıldığı arıtma tekniğine **Ferroklor Tekniği** denir. Bu teknikte bir taraftan dezenfeksiyon gerçekleşirken diğer taraftan sudaki kolloidal maddeler de Fe(OH)<sub>3</sub> ile birlikte kısmen uzaklaştırılır. Bu reaksiyon;



şeklindedir. Diğer bazı hipokloritler de çok sınırlı olarak dezenfektan olarak kullanılırlar.

- b. Kloraminler ile dezenfeksiyon : Klorun suda azot bileşikleri ile oluşturduğu en önemli tepkime, hipoklorit asidinin amonyak ile verdiği tepkimesidir.



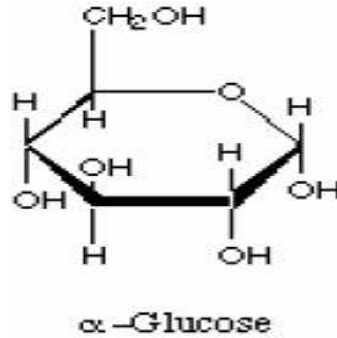
pH > 6-7 ve ( n Cl<sub>2</sub> / n NH<sub>3</sub> ) < 1 olduğu zaman monokloraminler başlıca ürün olarak ortaya çıkarlar.

İçme ve kullanma sularına sıra ile klor ve amonyak katmakla kloraminlerin oluşumu sağlanır. Bu teknikte, suya amonyanın sulu çözeltisi veya kloramin tuzları ve sonra da gaz klor katılır. NH<sub>3</sub>'ın Cl<sub>2</sub>'a oranı, bir kısım amonyaağa karşı 2-10 kısım Cl<sub>2</sub> arasında değişir. Oluşan kloraminlerin türü yukarıda belirtildiği gibi suyun pH'ına ve Cl<sub>2</sub> miktarına bağlıdır. pH = 5,0-8,5 arasında mono ve dikloramin; pH < 7 ise daha fazla dikloramin

oluşur. En iyi dezenfektan etkisi ise  $\text{pH} < 7$  olan sularda görülür. Kloraminler karşılık geldikleri daha aktif yükseltgeyici maddelerin bakteriyolojik etkilerine göre büyük bir dezenfektan özelliği gösterirler. Klor aminlerin etki süresi klordan uzundur (2 saatten fazla). Ancak, kloraminler ile dezenfeksiyondan faydalanılması sınırlıdır. Üstünlüğü etkisinin diğerlerine göre daha uzun süre devam etmesidir [9].

## II.4. GLÜKOZ

D-Glüks (D-glucopyranose),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , altı karbondan oluşmuş bir monosakkarittir ve pek çok meyve suyunda bulunur. Nişasta ve selüloz anhidroglukopinaroz ünitelerinin alfa ( $\alpha$ -) ve beta ( $\beta$ -) beta bağları ile bağlanarak uzun zincirli polimer oluşturması ile meydana gelir. İnsan diyetinin büyük bir bölümünü glüksün serbest veya polimerleşmiş hali oluşturur. Glüks ve glüks içeren şuruplar endüstriyel olarak nişastadan üretilmektedir. Bu işlem için genelde mısır nişastası kullanılır. Mısır nişastası haricinde arpa, buğday, pirinç, patates nişastası veya diğer nişastalar da kullanılabilir. Dünyada üretilen mısır nişastasının %70'i glüks içeren tatlandırıcılara dönüştürülmektedir [5].



Şekil II.3. Glüksün Yapısı [5]

## II.5. KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)

Organik maddelerin kimyasal olarak oksidasyonu için gerekli oksijen miktarının belirlenmesi, akarsu kirlenmesi ve endüstriyel atıkların incelenmesi çalışmalarında hızlı sonuç veren bir deney işlemi olduğundan çok faydalıdır. Yöntem tüm organik maddelerin kuvvetli yükseltgenlerle asidik ortamda

yükseltgenebileceklerinin kabulüne dayanmaktadır. “Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI)” suyun içerdiği organik ve anorganik bileşenleri kimyasal olarak en yüksek yükseltgenme basamağına kadar yükseltmek için gerekli olan yükseltgen miktarının oksijen cinsinden miktarı” şeklinde tanımlanır. Örneğin, sudaki organik madde içeriği ne kadar yüksekse KOI, o kadar yüksektir. Suların içerdiği organik ve anorganik maddeler asidli ortamda  $\text{KMnO}_4$  veya  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ile yükseltgenebilir.

KOI deneylerinde kullanılan yükseltgeme maddesi önceleri potasyum permanganat çözeltisi idi.  $1 \text{ m}^3$  sudaki organik ve anorganik maddelerin yükseltgenmesi için gerekli olan  $\text{KMnO}_4$  miktarına suyun permanganat değeri denir. Potasyum permanganat kuvvetli bir yükseltgen olduğu halde kuvvetli asidli ortamlarda bile tüm organik maddeleri karbondioksit kadar yükseltmeyebilir. Bu yüzden suda bulunan organik madde içeriği permanganat değerinden 1,5 ile 2,5 kat daha fazla olmasına rağmen gözlenmeyebilir. Bunun sonucu olarak permanganat kullanıldığında Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) değerlerinden yüksek olması gereken KOİ değerleri, BOİ değerlerinden düşük dahi çıkabilir. Yöntemin bu eksikliği daha uygun yükseltgeyici olarak asidik bikromat çözeltisini kullanmak sureti ile giderilmiştir.

Organik maddenin asidik ortamda potasyum bikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) ile reaksiyonu sonucunda organik maddenin %95'e varan bir kısmı son ürünlere, genellikle  $\text{CO}_2$ 'e kadar yükseltgenebilmektedir. Bu yöntemde asidik bikromat ile geri soğutucu altında kaynatma yönteminden faydalanılmaktadır.

Bir arıtma tesisinin çıkış suyunda KOİ tayinleri önemli bilgiler sağlar. Potasyum bikromat kuvvetli asidik ortamda ve yeterince yüksek sıcaklıklarda kuvvetli bir oksidasyon maddesidir.

Reaksiyonda harcanan potasyum bikromat miktarından organik maddenin yükseltgenmesi için gerekli olan oksijen kolaylıkla hesaplanabilir. Analiz sonucunda,  $1 \text{ m}^3$  ve  $1 \text{ dm}^3$  (L) sudaki organik maddenin ve/veya anorganik indirgenlerin asidik ortamda  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ile yükseltgenmesi için harcanan oksijen miktarı suyun kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) verir.

Sodyum oksalat veya glükoz gibi Standard maddeler kullanarak KOİ analizinin kontrolü yapılır.

$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  şeklinde gösterebileceğimiz C, H ve O den oluşan bir organik maddedeki karbonun oksidasyon basamağı  $-\frac{y-2z}{x}$  dir. Örneğin, glükoz ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )

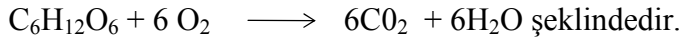
$$-\frac{12-2 \times 6}{6} = 0 \quad \quad \quad 21 \quad \quad \quad -\frac{0-2 \times 2}{1} = 4$$

C'unun oksidasyon sayısı ; CO<sub>2</sub> de ise 'dür. Glüközün, CO<sub>2</sub>'e tamamen yükseltgenmesi için 6x4= 24 elektronlu bir redoks gerekir. Bu 24 elektron  $\frac{24}{6} = 4$  adet Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> anyonu tarafından alınmaktadır. O halde, asidik ortamda, glüközün bikromat ile yükseltgenmesi aşağıdaki şekilde yazılabilir:



KOI glüköz için bu tepkime esas alınarak hesaplanır. Canlı atıkların büyük kısmı glüköz ya da onun polisakkaritleridir. Titrasyon yardımı ile ne kadar yükseltgen ihtiyacı olduğunu bulabiliriz.

Glüközün oksidlenmesine ait olan kaba denklem,



Bu reaksiyon uyarınca bir mol yani 180 gram glüközün tam yükseltgenmesi için 12x16= 192 gram Oksijen (O) gerekecektir [9].

KOI deneyinin en önemli avantajı ise, değerlendirme için gereken kısa zaman süresidir. Dolayısı ile bir çok durumda BOI deneyi yerine KOI deneyi kullanılır. Belli bir atık için BOI ile KOI arasında olan bağıntı deneysel olarak tespit edildikten sonra, KOI'den BOI'ye geçmek mümkündür [6].

KOI deneylerinin en önemli dezavantajlarından biri biyolojik olarak okside olan ve biyolojik olarak atıl olan organik maddelere farklı etki etmemesi; aralarında bir ayırım yapmamasıdır.

KOI deneyinde örnekler, cam veya polietilen şişelerde toplanmalıdır. Örnekler alınımından itibaren 5 gün içinde analiz edilmelidir. Eğer örneklerin saklanması gerekiyorsa; litreye 10 mL derişik sülfürik asid ekleyip 0-5 °C arasında saklayarak koruma yapılır [7].

İçme ve kullanma sularında, doğal sularda permanganat değeri için, permanganat ile yükseltgeme metodundan da yararlanır. Ancak, KOI tayininde daha önce anlatılan nedenlerden dolayı asidik ayarlı bikromat çözeltisi ile geri soğutucu altında ısıtma metodu kullanılmaktadır. Sülfat asidi ve potasyum bikromattan çözeltide asidik kromik asid elde edilir. Bu çözelti ile kaynatıldığında organik maddelerin çoğu parçalanır. Ayarlı bikromat çözeltisi ile yapılan bu denemede bikromatın fazlası, ayarlı demir(II) amonyum sülfat çözeltisi ile geri titre edilir. Titrasyonun son noktası bir redoks indikatörü olan ferroin indikatörü ile

belirlenmektedir. Ortamda  $Cr^{+6}$  kalmadığında, demir amonyum sülfattaki  $Fe^{2+}$  iyonları ferroin indikatörü ile koyu kiremit kırmızısı renkli bir kompleks oluşturmaktadır. Oksitlenebilen organik madde miktarına eşdeğer oksijen miktarı titrasyon sonuçlarına göre hesaplanır [7,8].

### **II.5.1. KOI Tayinini Bozan Etkenler**

Bütün organik bileşikler özellikle asidik koşullar altında ve kuvvetli yükseltgen maddeler karşısında yükseltgenir. Bununla birlikte, düz zincirli alifatik bileşikler, aromatik hidrokarbonlar ve piridin belli bir dereceye kadar okside edilemez. Düz zincirli bileşikler ortama gümüş sülfat katalizör olarak ilave edildiğinde etkin bir şekilde oksitlenebilirler. Bunun yanı sıra gümüş sülfat, klorür ve bromür gibi kimyasallar ile reaksiyona girerek çökelek verir. Bu da bunların deney sırasında oksitlenmeleri nedeni ile olabilecek hatayı ortadan kaldırır.

Ortamda bulunan klorür, hem  $Ag^{+}$ 'ü çöktürmesi, hem de bikromat ile redoks reaksiyonuna girmesi sebebiyle ortamda bulunması istenmeyen bir anyondur ve bir KOI analizinde girişim oluşturur. Bu girişimi ortadan kaldırmak için, klorür iyonu ile kompleks oluşturma özelliğine sahip olan bir Hg (II) bileşiği ( $HgSO_4$ ) analiz örneğine ilave edilir.

Kirli sulardaki nitrit iyonu konsantrasyonu, 1-2 mg/L düzeyinde olduğundan ve nadiren bu değeri aştığından nitritin KOI deneyi üzerindeki girişimi önemsizdir. Nitrit nedeni ile olabilecek girişimleri önlemek üzere ısıtma balonuna nitrit mg'ı başına 10 mg sulfamik asit ilave edilmelidir [8].

KOI deneylerinde, katalizör kullanılmazsa bazı organik maddeler (örneğin asetik asid) reaksiyona girmez, buna karşılık suya BOI vermeyen bazı biyolojik maddeler (örneğin selüloz) ayrışır. Ayrıca glükoz ve lignin tamamen okside olur. Bu nedenlerden dolayı, KOI değerleri daima BOI değerlerinden daha yüksektir. Mesela, odun hamuru artıklarında, yüksek lignin içeriği yüzünden, KOI ve BOI değerleri çok farklıdır.

Kuvvetli asidik ortamda kaynatma sonucunda organik amino azotu, amonyak azotuna dönüşür [6].

Azot içeren bileşiklerin karbon içeren kısımları da tayin edilebilmekle birlikte, amonyak veya proteinden açığa çıkan amonyağın denemenin yapıldığı konsantrasyonda (0,025 N) asidik bikromatla yükseltgenmesi gerçekleşmez. Daha derişik bikromat çözeltisi ile yapılan denemede ise pozitif hata gözlenir. Endüstriyel

atıksulardaki hidrojen peroksit, bikromat harcamasını azalttığundan KOI tayinini bozar [10,11,12].

Toksik madde içeren bazı atıkların organik yüklerinin belirlenmesi için, KOI veya toplam organik karbon (TOC) tayini uygulanabilecek başlıca yöntemlerdir. Atıkların toksik madde içermemesi ve sadece kolaylıkla kullanılabilir organik gıda maddelerini içermesi halinde bulunacak KOI sonucu, yaklaşık olarak BOI değerine eşit olacaktır [8].

# BÖLÜM III

## TEZ ÇALIŞMALARI

### III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI

#### III.1.1. Kullanılan Cihazlar

Çalışmalarımızda Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan cihazlardan faydalanılmıştır.

**III.1.1.1. Hassas Terazî:** METTLER AE 200 marka hassas terazî.

**III.1.1.2. Etüv:** M6040P marka etüv.

#### III.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

**III.1.2.1. Sülfat Asid ( $H_2SO_4$ ):** Merck (kod no: 1.00713).

**III.1.2.2. Potasyum İyodür (KI):** Merck (kod no: 1.05043).

**III.1.2.3. Gümüş Sülfat ( $Ag_2SO_4$ ):** Fluka (kod no: 85280).

**III.1.2.4. Civa Sülfat ( $HgSO_4$ ):** Merck (kod no: K.M.3.3).

**III.1.2.5. Potasyum Bikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ):** Kimetsan (kod no: KİM-PBK/01CP/021227).

**III.1.2.6. Nişasta :** Horasan Kimya (kod no: 21679).

**III.1.2.7. Glüköz ( $C_6H_{12}O_6$ ):** Sigma (kod no:G-5767).

**III.1.2.8. Demir(II) Amonyum Sülfat( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ):** Merck (kod no: 1.03792).

**III.1.2.9. Potasyum Klorür (KCl):** Merck (kod no: 508TA776035).

**III.1.2.10. 1,10–Fenantralin – Monohidrat:** Merck (kod no: 1.07225.0010).

**III.1.2.11. Kloroform ( $CHCl_3$ ):** Fluka (kod no: 25690).

### III.1.3. Kullanılan Çözeltiler

#### III.1.3.1. Ayarlı Sodyum Tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) Çözeltisi (0,1 N)

12,409 g sodyum tiyosülfat 1 L'lik balon jöje içinde az destile su yardımı ile çözülerek litreye tamamlandı ve üzerine 4 damla kloroform katıldı.

#### Sodyum tiyosülfat çözeltisinin ayarlanması

0.146 g civarında potasyum bikromat tartımları alınarak şilifli erlenlere konular ve her birinin üzerine; 1 mL derişik sülfürik asid, 10 mL saf su, 1 spatül potasyum iyodür ilave edilerek erlenler ağızları kapatıldıktan sonra 15 dakika süre ile karanlık bir ortamda bekletildi. Bu süre sonunda çözeltinin rengi koyu kahve renk olmaktadır.

Koyu kahve renkli çözelti ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile rengi açık sarı oluncaya dek titre edildi. Çözelti rengi açık sarı olunca titrasyon kesildi ve sarfiyatı kaydedildi. Bu çözelti üzerine nişasta çözeltisi ilave edildikten sonra ele geçen morumsu kahve renkli çözeltinin sodyum tiyosulfat çözeltisi ile titrasyonuna devam edildi. Çözelti rengi çok açık mavi olunca titrasyon kesildi ve titrasyon çözeltisindeki harcama kaydedildi.

$$T = \frac{E \times N \times F \times S}{1000}$$

T: Tartılan potasyum bikromat miktarı (g)

E: Potasyum bikromatın eşdeğer ağırlığı (g)

N: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

F: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin faktörü

S: Sodyum tiyosülfat çözeltisi sarfiyatı (mL)

Bu formüle göre yapılan hesaplamada çözeltinin volumetrik faktörü örneğin,

$$F = \frac{0,146 \text{ g} \times 1000}{294,6 \text{ g} \times 0,1 \text{ N} \times 30,6 \text{ mL}} = 0,9737 \text{ şeklinde bulunur.}$$

#### III.1.3.2. Derişik Sodyum Hipoklorit ( $\text{NaOCl}$ ) Çözeltisi

Piyasada bulunmayan katkısız sodyum hipoklorit çözeltisi (HİPO)'nun aktif klor içeriği zamanla değiştigiinden denemeler sırasında hem bu derişik hipo çözeltisinin, hem de bu çözeltiden hazırlanan seyreltik hipo çözeltilerinin aktif klor

içerikleri aşağıdaki yöntemi kullanarak titrasyonla bulundu. Denemelerde uyumsuzluk yaşanmaması için gerekiyorsa seyreltik hipo çözeltileri denemeler öncesinde istenen konsantrasyonda yeniden hazırlandı.

### **III.1.3.3. Seyreltik Sodyum Hipoklorit (NaOCl) Çözeltileri**

Hazır hipo çözeltisinin seyreltilmesi yolu ile NaOCl çözeltisinin hazırlanması; 10 mL derişik hipo çözeltisi (örneğin, %8,6 ağ./hacim aktif klor içerikli ana çözelti) önce 250 mL'ye seyreltildi (örneğin, %0,344 ağ./hacim aktif klor konsantrasyonuna sahip seyreltik çözelti) daha sonra 5 kat daha seyreltilerek (örneğin, %0,068 ağ./hacim aktif klor konsantrasyonlu çözelti) yapıldı.

### **Sodyum hipoklorit çözeltilerinin aktif klor içeriğinin tayini**

Bu tayin için 250 mL lik bir erlen içerisine sıra ile;

25 mL destile su, 1 mL analizlenecek sodyum hipoklorit çözeltisi ve 1 mL derişik sülfat asidi konulur.

Ele geçen karışıma 1 spatül dolusu katı potasyum iyodür ilave edilerek karıştırılır ve 15 dakika karanlık bir ortamda bekletilir. Bu süre sonunda çözeltinin rengi kiremit kırmızısı olur.

Kiremit kırmızısı renkli çözelti önceden ayarlanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile rengi açık sarı oluncaya dek titre edilir. Çözelti rengi açık sarı olunca titrasyon kesildi ve harcama kaydedilir. Bu çözelti üzerine nişasta çözeltisi ilave edilir; çözeltinin rengi morumsu kahve renge döner. Sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyona devam edilir. Çözelti renksiz olunca titrasyon kesilir ve harcama kaydedilir.

### **Hesaplama**

Tiyosülfat çözeltisi (0,1 N) Örnek sarfiyat: 1 mL

$$T_{kl} = \frac{35,46 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N} \times 0,9737 \times 1 \text{ mL}}{1000} = 0,00344 \text{ g aktif klor/1 mL hipo}$$

Seyrelmiş hipo çözeltisinin aktif klor içeriği % 0,344 (ağ./hacim) olarak bulunur.

### **III.1.3.4. Nişasta (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) Çözeltisi**

1 g çözümlü nişasta 50 mL destile suyla karıştırılır ve ısıtıcıda kaynatılır.

### **III.1.3.5. Ayarlı Potasyum Bikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) Çözeltisi (0,25 N)**

12,259 g potasyum bikromat (103 °C'da 2 saat kurutulmuş) tartılarak saf suyla balonjojede litreye seyreltilir.

### Potasyum bikromat çözeltisinin ayarlanması

5 mL potasyum bikromat çözeltisi şilifli erlene konur ve üzerine; 1 mL derişik sülfat asidi, 1 spatül potasyum iyodür ilave edilerek 15 dakika karanlık bir ortamda bekletilir. Bu süre sonunda çözeltinin rengi koyu kahvedir.

Koyu kahve olan çözelti ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile rengi açık sarı oluncaya dek titre edilir. Çözelti rengi açık sarı olunca titrasyon kesilir ve sarfiyatı kaydedilir. Bu çözelti üzerine nişasta çözeltisi ilave edilir, çözelti rengi morumsu kahve olur. Sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyona devam edilir. Çözelti rengi açık mavi olunca titrasyon kesilir ve sarfiyatı kaydedilir.

$$F = \frac{0,1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \times f \times S}{0,25 \text{ N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

F: Potasyum bikromat çözeltisinin faktörü

f: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin faktörü

S: Sodyum tiyosülfat çözeltisi sarfiyatı (mL)

Çalışmamız esnasında farklı zamanlarda 3 adet 1 L'lik potasyum bikromat çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilerin faktörleri aşağıda verilmiştir.

$$F(1): \frac{0,1\text{N} \times 0,9737 \times 14,2 \text{ mL}}{0,25 \text{ N} \times 5 \text{ ml}} = 1,106$$

$$F(2): \frac{0,1 \text{ N} \times 0,9737 \times 13,6}{0,25 \text{ N} \times 5 \text{ mL}} = 1,05$$

$$F(3): \frac{0,1 \text{ N} \times 0,9737 \times 14,7}{0,25 \text{ N} \times 5 \text{ mL}} = 1,14' \text{dür}$$

### III.1.3.6. Ayarlı Demir(II) Amonyum Sülfat (Mohr Tuzu) Çözeltisi ( 0,1N )

78 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  saf suda çözüldü; 40 mL derişik sülfat asidi eklendi; soğutuldu ve litreye seyreltildi. Bu çözelti günlük olarak ayarlanmış potasyum bikromata karşı ayarlandı.

### Mohr tuzu çözeltisinin ayarlanması

250 mL lik bir erlen içine 10 mL ayarlı potasyum bikromat çözeltisi ve dikkatle 30 mL derişik sülfat asidi konduktan sonra çözelti saf suyla yaklaşık 100 mL'e seyreltilir ve soğumaya bırakılır. Daha sonra 3 damla ferroin indikatörü ilave

edilerek, ayarlanacak Mohr tuzu çözeltisi ile titre edilir. Çözelti rengi kırmızı kiremit olunca titrasyon kesilir ve sarfiyatı kaydedilir.

$$F_{\text{Mohr}} = \frac{\text{mL}_{\text{potasyum bikromat}} \times 0.25 \text{ N}_{\text{potasyum bikromat}} \times f_{\text{bikromat}}}{\text{harcanan mL}_{\text{Mohr tuzu çözeltisi}} (S) \times 0.1 \text{ N}_{\text{Mohr tuzu çözeltisi}}}$$

S: Mohr tuzu çözeltisi sarfiyatı (mL)

f: Ayarlı potasyum bikromat çözeltisinin faktörü

F: Mohr tuzu çözeltisinin faktörü

Farklı zamanlarda 3 adet 2 litrelik Mohr tuzu çözeltisi hazırlandı. Mohr tuzu çözeltilerinin faktörleri aşağıdadır.

$$F(1): \frac{10 \text{ mL} \times 0,25 \text{ N} \times 1,106}{31,7 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N}} = 0,87$$

$$F(2): \frac{10 \text{ mL} \times 0,25 \text{ N} \times 1,05}{25,9 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N}} = 1,01$$

$$F(3): \frac{10 \text{ mL} \times 0,25 \text{ N} \times 1,14}{27,7 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N}} = 1,02$$

### III.1.3.7. Ferroin İndikatörü Çözeltisi

1,485 g 1,10-Fenantrolin monohidrat ve 0,695 g FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O suda çözülür ve 100 mL'e saf su ile seyreltilir.

### III.1.3.8. Potasyum Klorür Çözeltileri ( 0,1038 M KCl ve 0,01038 M KCl)

0,773 ve 0,0773 g saf potasyum klorür ayrı ayrı az suda çözülerek destile su ile 100 mL'lik balonjojelerde son hacme tamamlanır.

### III.1.3.9. Asidik Çözünürleştirme Çözeltisi

2,25 L derişik sülfat asidi içinde 22,0 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (veya 1 litre (yakl. 1,83 kg) derişik sülfat asidi içinde 9,77 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) çözülür (5,34 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### III.1.3.10. Ana Glüköz (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) Çözeltisi (10<sup>-3</sup>M):

1 L'lik balonjojeye 0,18 g glüköz tartıldı ve destile suyla son hacme tamamlanır.

## III.2. YAPILAN DENEYLER

Hazır hipo, glükoz ve KCl çözeltilerinin seyreltilmesi yolu ile hazırlanan çözeltilerle KOI denemeleri yapıldı.

### III.2.1. Sodyum Hipoklorit (% 0,344 ve % 0,068 aktif klor ; ağ./hacim) veya Potasyum Klorür( % 0,773 ve % 0,0773 KCl ağ./hacim) Çözeltileriyle Kimyasal Oksijen İhtiyacı Tayini

#### III.2.1.1. Çözünürleştirme Karışımlarına $Ag_2SO_4$ Eklenmesi

1 litre derişik sülfat asidi içinde 9,77 g  $Ag_2SO_4$  2 gün oda sıcaklığında bekleterek çözülmesiyle elde edilen yaklaşık çözeltiden alınan 10'ar veya 40'ar mL lik kısımlar 0,1 g veya 0,4 g  $Ag_2SO_4$  eklenmesi gereken çözeltilere konuldu.

#### III.2.1.2. Çözünürleştirme Karışımlarına $HgSO_4$ Eklenmesi

KOI Çözünürleştirme karışımlarına istenen miktarda (0,4 g)  $HgSO_4$  tartılarak katı halde eklendi.

#### III.2.1.3. Denemenin Yapılışı

Kimyasal Oksijen İhtiyacı analizleri için kullanılan Standard yöntemeye uygun olarak aşağıdaki analiz örnekleri hazırlanmıştır. Her bir analiz takımı (4 örnek) için bir adet şahit örneği kullanılmıştır.

**Şahit çözeltilinin hazırlanışı:** Şlifli bir erlene 20 mL analizlerde kullanılan saf su konularak diğer reaktifler eklendi.

**Seyrelmiş örnek çözeltilinin hazırlanışı:** Şlifli bir erlene istenen hacimde analiz örneği alınarak saf su ile toplam hacim olan 20 mL e tamamlanır.

Örnek : 5 mL sodyum hipoklorit çözeltisi (%0.344 aktif Cl ağ./hacim)'nden oluşan analiz örneği saf su ile 20 mL e tamamlanır.

Hazırlanan seyreltilmiş analiz örneği üzerine,sıra ile

- a. 0,4 g  $HgSO_4$ ;
- b. 10 mL potasyum bikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) ;
- c. 0.1 g gümüş sülfat ( $Ag_2SO_4$ ) içeren 10 mL asidik karışım;
- d. 20 mL derişik sülfat asidi ( $H_2SO_4$ ),

ilave edildi. 0,4 g gümüş sulfat ilavesi için (c) ve (d)'den toplam 40 mL eklendi.

Hazırlanan bu örnekler 2 saat geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Bu süre sonunda geri soğutucudan alınan örnekler soğutuldu ve çözeltiye 3 damla ferroin indikatörü ilave edildi.

Örneklerin Mohr tuzu çözeltisi ile titrasyonu yapıldı. Renk dönüşümü kırmızı kiremit olunca titrasyon kesildi ve sarfiyatlar kaydedildi.

#### **Titrasyonlara ait örnek sonuçlar**

Şahit için : 26.8 mL ;

Örnek için : 23,5 mL

Mohr tuzu çözeltisi harcanmıştır.

#### **Değişik içerikli örneklerin kimyasal oksijen ihtiyacının hesaplanması**

Bu hesaplama son hacim 20 mL olan farklı içerikli örneklerde kullanılacak hesaplamadır. Aşağıdaki formülde mL örnek = 20 mL dir.

$$\text{mg O /L (KOİ)} : \frac{(a - b)c \times f \times 8000}{\text{mL örnek}}$$

a: mL demir (II) amonyum sülfat çözeltisi ( şahit için harcanan)

b: mL demir (II) amonyum sülfat çözeltisi (numune için harcanan)

c: demir (II) amonyum sülfatın normalitesi

f: demir (II) amonyum sülfatın faktörü

$$\text{KOI} = \frac{(26,8-23,5)\text{mL} \times 0,1 \text{ N} \times 1,01 \times 8000}{20 \text{ mL}} = 133,32 \text{ mg O /L}$$

### **III.2.2. Glükoz Çözeltileri (0,18 g/L; 10<sup>-3</sup> M) ile Sodyum Hipoklorit (% 0,344 ve % 0,068 aktif klor ; ağı./hacim) veya Potasyum Klorür (% 0,773 ve % 0,0773 KCl ağı./hacim) Karışımlarının Kimyasal Oksijen İhtiyacının Analizlenmesi**

Kimyasal Oksijen İhtiyacı analizleri için kullanılan Standard yöntem uygun olarak aşağıdaki analiz örnekleri hazırlanmıştır. Her bir analiz takımı (4 örnek) için bir adet şahit örneği kullanılmıştır.

#### **III.2.2.1. Çözünürleştirme Karışımlarına Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Eklenmesi**

1 litre derişik sülfat asidi içinde 9,77 g  $Ag_2SO_4$  2 gün oda sıcaklığında bekleterek çözülmesiyle elde edilen yaklaşık çözülden alınan 10'ar veya 40 'ar mL lik kısımlar 0,1 g veya 0,4 g  $Ag_2SO_4$  eklenmesi gereken çözeltilere konuldu.

### III.2.2.2. Çözünürleştirme Karışımlarına $HgSO_4$ Eklenmesi

KOİ Çözünürleştirme karışımlarına istenen miktarda (0,4 g)  $HgSO_4$  tartılarak katı halde eklendi.

### III.2.2.3. Denemenin Yapılışı

Kimyasal Oksijen İhtiyacı analizleri için kullanılan Standard yöntem uygun olarak aşağıdaki analiz örnekleri hazırlanmıştır. Her bir analiz takımı (4 örnek) için bir adet şahit örneği kullanılmıştır.

**Şahit çözeltinin hazırlanışı:** Şifli bir erlene 20 mL analizlerde kullanılan saf su konularak diğer reaktifler eklendi.

**Seyrelmiş örnek çözeltinin hazırlanışı:** Şifli bir erlene istenen hacimde analiz örneği alınarak saf su ile toplam hacim olan 20 mL e tamamlanır.

Örnek : 5 mL glükoz çözeltisi ve 5 mL sodyum hipoklorit çözeltisi (%0.344 ağ./hacim)'nden oluşan analiz örneği saf su ile 20 mL e tamamlanır. Ayrıca, sadece glükoz içeren analiz örnekleri ile de çalışılmıştır.

Hazırlanan seyreltilmiş analiz örneği üzerine,sıra ile

- a. 0,4 g  $HgSO_4$ ;
- b. 10 mL potasyum bikromat ( $K_2Cr_2O_7$ )
- c. 0.1 g gümüş sülfat ( $Ag_2SO_4$ ) içeren 10 mL asidik karışım;
- d. 20 mL derişik sülfat asidi ( $H_2SO_4$ )

ilave edildi.

### Titrasyonlara ait örnek sonuçlar

Şahit için : 27,6 mL ;

Örnek için : 22,7 mL

Mohr tuzu çözeltisi harcanmıştır.

### Değişik içerikli örneklerin kimyasal oksijen ihtiyacının hesaplanması

Bu hesaplama son hacim 20 mL olan farklı içerikli örneklerde kullanılacak hesaplamadır. Aşağıdaki formülde mL örnek = 20 mL dir.

$$\text{mg O /L (KOİ)} : \frac{(a - b)c \times f \times 8000}{\text{mL örnek}}$$

- a: mL demir (II) amonyum sülfat çözeltisi ( şahit için harcanan)  
b: mL demir (II) amonyum sülfat çözeltisi (numune için harcanan)  
c: demir (II) amonyum sülfatın normalitesi  
f: demir (II) amonyum sülfatın faktörü

$$\text{KOI} = \frac{(27,6-23,4)\text{mL} \times 0,1 \text{ N} \times 1,02 \times 8000}{20 \text{ mL}} = 171,36 \text{ mg O /L}$$

# BÖLÜM IV

## SONUÇLAR

Tablo IV.1., klorür etkisini engellemek için eklenen reaktiflerin miktarına göre potasyum klorür (% 0,773 ve % 0,0773 ağ/h) ve sodyum hipoklorit (%0,344 ve % 0,068 ağ/h) çözeltilerinin ayrı ayrı KOI değerleri yanında ve bu engelleyicilerin bulunduğu ortamda glüköz (0,18 g/L;  $10^{-3}$  M) bulunması halinde elde edilen KOI (mg O<sub>2</sub> / L) değerlerini içermektedir. Bu tabloda parantez içinde koyu dizilmiş alt sıra değerleri glüköz içeren çözeltilere aittir.

Denemelerde kullanılan çözeltilerdeki iyonların konsantrasyonları ve mol miktarları Tablo IV.2.'de verilmiştir. Burada X, mmol karşılığı kullanılmıştır. (Z, katsayı olmak üzere;  $X_{\text{mmol Ag}} = Zx X_{\text{mmol Cl}}$  gibi).

Tablo IV.3. 'de analiz örneğine katılan yardımcı reaktifler (Ag ve Hg tuzları) varlığında gözlenen KOI değerlerinin *Teorik KOI Değerlerine* yakınlığı yüzde (%) olarak ifade edilmiştir. Teorik değerler, köşeli parantez içinde gösterilmiştir.

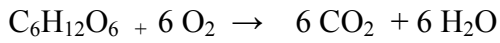
Glüköz içeren çözeltilerde gözlenen alt sıra değerleri, denel olarak gözlenen Klorür (veya hipo) çözeltilerinin KOI değerleri ile glüköz çözeltisinin teorik KOI değerinin toplamı olan yariteorik KOI değerine karşı irdelenmiştir. Yariteorik değerler ve bu değere gözlenen değer % cinsinden yakınlığı parantez içinde gösterilmiştir.

## IV. 1. TEK BİLEŞENLİ ÇÖZELTİLERİN KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI

### IV.1.1. Glükoz İçeren Çözeltilerin Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı, kuvvetli asidik ortamda bikromat çözeltileri ile yükseltgenebilen tüm bileşiklerin konsantrasyonları hakkında toplamsal bir fikir verir. Seçimli bir analiz yöntemi değildir.

Örneklerin destile su ile seyreltilmesi mevcut indirgen maddeleri etkilemez. Glükozun yükseltgenmesi aşağıdaki denklem ile gösterilebilir.



Glükoz    Oksijen  
(180 g)    (192 g)

Glükoz için teorik oksijen ihtiyacı  $192/180 = 1,07 \text{ mg } O_2 / \text{mg glükoz}$ 'dur.

Denemelerimizde kullandığımız glükoz çözeltisinin konsantrasyonu  $0,18 \text{ g /L}$  olup, KOI denemesinde kullanılan  $5 \text{ mL}$  çözeltide;

$$(0,18 \text{ g} \times 5 \text{ mL}) / (1000 \text{ mL}) = 9,0 \times 10^{-4} \text{ g glükoz}$$

bulunmaktadır. Bu çözelti için harcanacak oksijen miktarı ise,

$$(1,07 \text{ g } O_2 / \text{g glükoz}) \times (9,0 \times 10^{-4} \text{ g glükoz}) = 9,63 \times 10^{-4} \text{ g } O_2$$

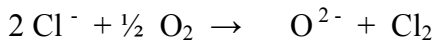
olarak bulunur. Glükoz,  $20 \text{ mL}$  'e seyrelmiş çözeltide bulunduğu göre, deneme sonuçları arasında karşılaştırma yapabilmek için kullanılan hesaplama ile gerekli düzenleme yapılırsa, bu çözeltinin KOI değeri,

$$(9,63 \times 10^{-4} \text{ g } O_2) \times (1000 \text{ mL}) / 20 \text{ mL} = 0,0481 \text{ g /L} \equiv 48,1 \text{ mg } O_2 / \text{L}$$

olarak bulunur.

### IV.1.2. Klorür Çözeltilerinin Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Klorürün yükseltgenmesi aşağıdaki denklem ile gösterilebilir.



2x 35,45    16

Klorür için teorik oksijen ihtiyacı  $16 / (2 \times 35,45) = 0,2256 \text{ mg } O_2 / \text{mg klorür}$ 'dür.

Örneğin , 5 ve 10 mL % 0,773 KCl çözeltilerinde,

$$(0,773 \text{ g KCl} \times 5 \text{ mL} \times 35,45 \text{ g Cl}) / (100 \text{ mL} \times 74,55 \text{ g KCl}) = 0,01838 \text{ g Cl} / 5 \text{ mL örnek}$$

$$(0,773 \text{ g KCl} \times 10 \text{ mL} \times 35,45 \text{ g Cl}) / (100 \text{ mL} \times 74,55 \text{ g KCl}) = 0,03675 \text{ g Cl} / 10 \text{ mL örnek}$$

bulunmaktadır.

5 mL örnek 20 mL e seyreltiildiğinden, Kimyasal Oksijen İhtiyaçları ise;

$$(0,01838 \text{ g Cl} / 20 \text{ mL örnek})(0,2256 \text{ g O}_2 / \text{g Cl}) (1000) / (20 \text{ mL}) = 207,32 \text{ mg O}_2 / \text{L}$$

$$(0,03675 \text{ g Cl} / 20 \text{ mL örnek})(0,2256 \text{ g O}_2 / \text{g Cl}) (1000) / (20 \text{ mL}) = 414,50 \text{ mg O}_2 / \text{L}$$

olarak hesaplanır. Tablolardaki diğer teorik oksijen ihtiyaçları da benzer şekilde hesaplanmıştır.

**IV.1. Klorür Etkisini Engellemek İçin Eklenen Reaktiflerin Miktarına Göre Potasyum Klorür (% 0,773 ve % 0,0773 ağ/h) ve Sodyum Hipoklorit (%0,344 ve % 0,068 ağ/h) Çözeltilerinin Aynı Aynı ve Ortamda Ek Olarak Glüköz (0,18 g/L; 10<sup>-3</sup> M) Varlığında KOI (mg O<sub>2</sub>/L) Değerleri \***

Örnek Hacmi (mL)		0,1 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4 g HgSO <sub>4</sub>	0,1 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 g HgSO <sub>4</sub>	0,4 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 g HgSO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HgSO <sub>4</sub> kullanmadan
NaOCl (%0,344) (KOI mg/L)	5 mL	133,32	135,7	6,8	27,8	107,8	142,68
		<b>(171,36)</b>	<b>(177,76)</b>	<b>(28,56)</b>	<b>(81,6)</b>	<b>(167,28)</b>	<b>(181,8)</b>
	10 mL	218,16	261	17,4	55,6	219,2	278,4
		<b>(265,2)</b>	<b>(274,72)</b>	<b>(36,72)</b>	<b>(102)</b>	<b>(236,64)</b>	<b>(278,76)</b>
NaOCl (%0,068) (KOI mg/L)	5 mL	40,4	34,8	0	6,9	20,8	38,28
		<b>(81,6)</b>	<b>(64,64)</b>	<b>(12,24)</b>	<b>(61,2)</b>	<b>(53,04)</b>	<b>(84,84)</b>
	10 mL	72,72	59,1	3,4	17,4	41,76	69,6
		<b>(118,32)</b>	<b>(113,12)</b>	<b>(20,4)</b>	<b>(69,36)</b>	<b>(89,76)</b>	<b>(121,2)</b>
KCl (%0,773) (KOI mg/L)	5 mL	167,04	181,8	0	16,1	145,4	232,56
							<b>(281,52)</b>
	10 mL	337,56	383,8	0	40,4	294,9	465,12
							<b>(501,82)</b>
KCl (%0,0773) (KOI mg/L)	5 mL	34,8	84,8	0	0	36,3	85,68
							<b>(122,4)</b>
	10 mL	48,72	121,2	0	4,04	52,5	126,48
							<b>(159,12)</b>
Glüköz (0,18 g /L; 10 <sup>-3</sup> M) (KOI mg/L)	5 mL	44,88	2856	48,96	48,96	44,88	44,88

**\*(Parantez içinde koyu dizilmiş alt sıra değerleri glüköz içeren çözeltilere aittir.)**

IV.2. Denemelerde Kullanılan Çözeltilerdeki İyon Konsantrasyonları ve Mol Miktarları (X= mmol)

Örnek Hacmi (mL)	0,1 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,64 mmol Ag <sup>+</sup> [Ag <sup>+</sup> ]= 0,0106	0,4 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,56 mmol Ag <sup>+</sup> [Ag <sup>+</sup> ]= 0,0365	0,4 g HgSO <sub>4</sub> 1,348 mmol Hg <sup>2+</sup> [Ag <sup>+</sup> ]= 0,00	0,1 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 g HgSO <sub>4</sub> 0,64 mmol Ag <sup>+</sup> 1,348 mmol Hg <sup>2+</sup> [Ag <sup>+</sup> ]= 0,0106	0,4 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 g HgSO <sub>4</sub> 2,56 mmol Ag <sup>+</sup> 1,348 mmol Hg <sup>2+</sup> Ag <sup>+</sup> =0,0365	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HgSO <sub>4</sub> kullanmadan	
	4,85x10 <sup>-4</sup> mol Cl <sup>-</sup>						
NaOCl (%0,344) (KOI mg/L)	5 mL	[Cl <sup>-</sup> ]= 8,08x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =1,32X <sub>Cl</sub>	6,92x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =5,27X <sub>Cl</sub>	8,08x10 <sup>-3</sup> X <sub>Hg</sub> =2,78X <sub>Cl</sub>	8,08x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =1,32X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =2,78X <sub>Cl</sub>	6,92x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =5,27X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =2,78X <sub>Cl</sub>	8,08x10 <sup>-3</sup>
	10 mL	[Cl <sup>-</sup> ]= 0,0161 X <sub>Ag</sub> =1,51X <sub>Cl</sub>	0,0138 X <sub>Ag</sub> =0,66X <sub>Cl</sub>	0,0161 X <sub>Hg</sub> =1,39X <sub>Cl</sub>	0,0161 X <sub>Ag</sub> =1,51X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =1,39X <sub>Cl</sub>	0,0138 X <sub>Ag</sub> =0,66X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =1,39X <sub>Cl</sub>	0,0161
NaOCl (%0,068) (KOI mg/L)	9,70x10 <sup>-4</sup> mol Cl <sup>-</sup> = Cl <sup>0</sup>						
	5 mL	[Cl <sup>-</sup> ]= 1,598x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =6,67X <sub>Cl</sub>	1,37x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =26,7X <sub>Cl</sub>	1,598x10 <sup>-3</sup> X <sub>Hg</sub> =14,05X <sub>Cl</sub>	1,598x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =6,67X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =14,05X <sub>Cl</sub>	1,37x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =26,7X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =14,05X <sub>Cl</sub>	1,598x10 <sup>-3</sup>
KCl (%0,773) (KOI mg/L)	1,918x10 <sup>-4</sup> mol Cl <sup>-</sup> = Cl <sup>0</sup>						
	10 mL	[Cl <sup>-</sup> ]= 3,196x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =3,34X <sub>Cl</sub>	2,74x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =13,34X <sub>Cl</sub>	3,196x10 <sup>-3</sup> X <sub>Hg</sub> =7,03X <sub>Cl</sub>	3,196x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =3,34X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =7,03X <sub>Cl</sub>	2,74x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =13,34X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =7,03X <sub>Cl</sub>	3,196x10 <sup>-3</sup>
KCl (%0,773) (KOI mg/L)	5,18x10 <sup>-4</sup> mol Cl <sup>-</sup>						
	5 mL	[Cl <sup>-</sup> ]= 8,63x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =1,23X <sub>Cl</sub>	7,40x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =4,94X <sub>Cl</sub>	8,63x10 <sup>-3</sup> X <sub>Hg</sub> =2,6X <sub>Cl</sub>	8,63x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =1,23X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =2,6X <sub>Cl</sub>	7,40x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =4,94X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =2,6X <sub>Cl</sub>	0,518 mmol Cl <sup>-</sup> 8,63x10 <sup>-3</sup> M Cl
KCl (%0,773) (KOI mg/L)	1,036x10 <sup>-3</sup> mol Cl <sup>-</sup>						
	10 mL	[Cl <sup>-</sup> ]= 0,0172 X <sub>Ag</sub> =1,61X <sub>Cl</sub>	0,0148 X <sub>Ag</sub> =2,47X <sub>Cl</sub>	0,0172 X <sub>Hg</sub> =1,30X <sub>Cl</sub>	0,0172 X <sub>Ag</sub> =1,61X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =1,30X <sub>Cl</sub>	0,0148 X <sub>Ag</sub> =2,47X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =1,30X <sub>Cl</sub>	1,036 mmol Cl <sup>-</sup> 0,0148 M Cl
KCl (%0,773) (KOI mg/L)	5,18x10 <sup>-5</sup> mol Cl <sup>-</sup>						
	5 mL	[Cl <sup>-</sup> ]= 8,63x10 <sup>-4</sup> X <sub>Ag</sub> =12,3X <sub>Cl</sub>	7,40x10 <sup>-4</sup> X <sub>Ag</sub> =49,4X <sub>Cl</sub>	8,63x10 <sup>-4</sup> X <sub>Hg</sub> =26,0X <sub>Cl</sub>	8,63x10 <sup>-4</sup> X <sub>Ag</sub> =12,3X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =26,0X <sub>Cl</sub>	7,40x10 <sup>-4</sup> X <sub>Ag</sub> =49,4X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =26,0X <sub>Cl</sub>	5,18x10 <sup>-5</sup> mol Cl <sup>-</sup> 8,63x10 <sup>-4</sup> M Cl
KCl (%0,773) (KOI mg/L)	1,036x10 <sup>-4</sup> mol Cl <sup>-</sup>						
	10 mL	[Cl <sup>-</sup> ]= 1,73x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =6,17X <sub>Cl</sub>	1,48x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =1,32X <sub>Cl</sub> 24,7	1,726x10 <sup>-3</sup> X <sub>Hg</sub> =13,0X <sub>Cl</sub>	1,726x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =6,17X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =13,0X <sub>Cl</sub>	1,48x10 <sup>-3</sup> X <sub>Ag</sub> =24,7X <sub>Cl</sub> X <sub>Hg</sub> =13,0X <sub>Cl</sub>	0,1036 mmol Cl <sup>-</sup> 1,726x10 <sup>-3</sup> M Cl

IV.3. Analiz Örneğine Katılan Yardımcı Reaktifler Varlığında Gözlenen KOI Değerlerinin Teorik KOI Değerlerine Yakınlığı (%)\*

Örnek Hacmi (mL)		0,1 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4 g HgSO <sub>4</sub>	0,1 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 g HgSO <sub>4</sub>	0,4 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 g HgSO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HgSO <sub>4</sub> kullanmadan
NaOCl (%0,344) (KOI mg/L)	5 mL	133,32 (%68,74)	135,7 (%69,97)	6,8 (% 3,50)	27,8 (%14,33)	107,8 (%55,58)	142,68 [193,93]
		<b>(171,36)</b> <b>(181,42;</b> <b>%94,45)</b>	<b>(177,76)</b> <b>(183,8;</b> <b>%96,71)</b>	<b>(28,56)</b> <b>(54,9;</b> <b>%52,02)</b>	<b>(81,6)</b> <b>(75,9;</b> <b>%107,5)</b>	<b>(167,28)</b> <b>(155,9;</b> <b>%107,3)</b>	<b>(181,8)</b> <b>(190,78;</b> <b>%95,29)</b>
	10 mL	218,16 (%56,24)	261 (%67,29)	17,4 (%4,48)	55,6 (%14,33)	219,2 (%56,51)	278,4 [387,87]
		<b>(265,2)</b> <b>(266,26;</b> <b>%99,62)</b>	<b>(274,72)</b> <b>(309,1;</b> <b>%88,87)</b>	<b>(36,72)</b> <b>(65,5;</b> <b>%56,06)</b>	<b>(102)</b> <b>(103,7;</b> <b>%98,36)</b>	<b>(236,64)</b> <b>(267,3;</b> <b>%88,5)</b>	<b>(278,76)</b> <b>(326,5;</b> <b>%85,38)</b>
NaOCl (% 0,068) (KOI mg/L)	5 mL	40,4 (%105,4)	34,8 (%90,76)	0 (%0)	6,9 (%17,99)	20,8 (%54,25)	38,28 [38,34]
		<b>(81,6)</b> <b>(88,5;</b> <b>%92,20)</b>	<b>(64,64)</b> <b>(82,9;</b> <b>%77,97)</b>	<b>(12,24)</b> <b>(48,1;</b> <b>%25,44)</b>	<b>(61,2)</b> <b>(55,0;</b> <b>%111,3)</b>	<b>(53,04)</b> <b>(68,9;</b> <b>%77,0)</b>	<b>(84,84)</b> <b>(86,38;</b> <b>%98,22)</b>
	10 mL	72,72 (%94,8)	59,1 (%77,05)	3,4 (% 4,43)	17,4 (%22,68)	41,76 (%54,44)	69,6 [76,70]
		<b>(118,32)</b> <b>(120,82;</b> <b>%97,93)</b>	<b>(113,12)</b> <b>(107,2;</b> <b>%105,5)</b>	<b>(20,4)</b> <b>(51,5;</b> <b>%39,61)</b>	<b>(69,36)</b> <b>(65,5;</b> <b>%105,9)</b>	<b>(89,76)</b> <b>(89,86;</b> <b>%99,89)</b>	<b>(121,2)</b> <b>(117,7;</b> <b>%102,9)</b>
KCl (% 0,773) (KOI mg/L)	5 mL	167,04 (%80,57)	181,8 (%87,69)	0 (%0)	16,1 (%7,76)	145,4 (%70,13)	232,56 [207,3]
		<b>(281,52)</b> <b>(280,66;</b> <b>%100,3)</b>					
	10 mL	337,56 (%81,40)	383,8 (%92,59)	0 (%0)	40,4 (%9,75)	294,9 (%71,14)	465,12 [414,5]
		<b>(501,82)</b> <b>(513,22;</b> <b>%97,77)</b>					
KCl (% 0,0773) (KOI mg/L)	5 mL	34,8 (%167)	84,8 (%409,0)	(%0)	0 (%0)	36,3 (%175)	85,68 [20,73]
		<b>(122,4)</b> <b>(133,78;</b> <b>%91,49)</b>					
	10 mL	48,72 (%117)	121,2 (%292,4)	0 (%0)	4,04 (%9,75)	52,5 (%126,6)	126,48 [41,45]
		<b>(159,12)</b> <b>(174,58;</b> <b>%91,14)</b>					
Glüköz (0,18 g /L; 10 <sup>-3</sup> M) (KOI mg/L)	5 mL	44,88 (%93,30)	28,56 (%59,38)	48,96 (%101,8)	48,96 (%101,8)	44,88 (%93,30)	44,88 [48,1]

\*Glüköz içeren çözeltilerde gözlenen değerleri, denel olarak gözlenen Klorür (veya hipo) çözeltilerinin KOI değerleri ile glüköz çözeltisinin teorik KOI değerinin toplamı olan yarıteorik KOI değerine karşı irdelenmiştir. Teorik değerler, köşeli parantez içinde gösterilmiştir.)

### IV.1.3. Standard Yöntemin Özellikleri

Standard metod olarak önerilen açıkta kaynatmalı aşağıdaki metoda göre, klorürsüz ortamda 200 mg O<sub>2</sub>/L KOI 'de standard sapma ± 13 mg/L (% 6,5 RSS) ve 100 mg Cl<sup>-</sup>/L 'lik ortamda 160 mg O<sub>2</sub> /L KOI'de standard sapma ± 14 mg/L (% 10,8 RSS) bulunmaktadır [18].

Aşağıda standard yöntem olarak verilen işlemlerin sırası ve reaktifler bulunmaktadır [18].

Standard yöntem A. KOI > 50 mg O<sub>2</sub> /L olan örnekler için :

1. 50,0 mL örnek;
2. 1,0 g HgSO<sub>4</sub> (katı);
3. 5,0 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaktifi (5,5 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>≡≈10,0 g /L);
4. 15,0 mL K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( 0,0417 M);
5. 70 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaktifi (5,5 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>≡≈10,0 g /L);

Bu karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatılır ve ferroin indikatörlüğünde Mohr Tuzu çözeltisi ile (0,25 M) titre edilir (Renk: mavi-yeşil'den kırmızı kahve'ye dönmelidir).

Standard yöntem B. KOI < 50 mg O<sub>2</sub> /L olan örnekler için :

Yöntemin A Yöntemi'nden farkı, sadece K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( 0,00417 M) ve Mohr Tuzu ( 0,025 M) konsantrasyonlarının düşük olmasıdır.

### IV.1.4. Araştırmada Kullanılan Reaktiflerin Standard Yöntemle Uyumlu Hale Getirilmesi

#### IV.1.4. 1. Denemelerde Kullanılan Reaktiflerin Hacim ve Konsantrasyonları

Önceki bölümde verilen Standard Yöntem'deki reaktif hacim ve konsantrasyonlarına göre, denemelerimizde kullandığımız hacim ve konsantrasyonlar düzenlenmiştir.

- a. HgSO<sub>4</sub> miktarı : Örneklerimizin hacmi 20,0 mL olarak seçildiğinden her örneğe 0,4 g katı HgSO<sub>4</sub> kullanılmıştır.
- b. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı : Standard yöntemde kullanılan Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı 20 mL örnek hacmi için 0,1 g ve 0,4 g olacak şekilde asidik Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden hesaplanan hacimlerde ( 10 mL ve 40 mL) çözelti olarak ayarlanmıştır. Standard yöntemin 20 mL örnek hacmi için her örneğe eklenen Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı , (75 mL)(10,00 g)(20 mL örnek)/(1000 mL)(50 mL örnek) = 0,3000

g dır. Bu miktarı dikkate alarak denemelerimizde örneklere 0,1 veya 0,4 g lık  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  eklemeleri yapılmıştır.

- c.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  çözeltisi hacmi : Denemelerimizde kullanılan 0,0417 M  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  çözeltisi hacmi standard yöntemde önerilen hacim ile uyumludur.

# BÖLÜM V

## TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

### V.1. KLORÜR ETKİSİNİN İRDELENMESİ

#### V.1.1. Genel İrdemeler

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI) denemeleri, birim hacimdeki su veya atıksuyun içerdiği indirgen maddelerin asidik ortamda yükseltgenmesi için gerekli olan oksijen miktarının belirlenmesi amacı ile yapılır.

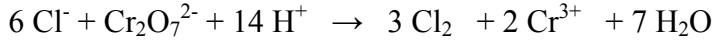
İçme ve kullanma sularında su şehir şebekesine verilmeden önce klorlanır veya dezenfektan olarak kullanılan diğer kimyasallarla (klordioksit, ozon vb) muamele edilir.

Atıksuların biyolojik olarak arıtılmasının son işlemi de klorlama işlemidir. Bu şekilde biyolojik kirlenmenin önüne geçilmeye çalışılır.

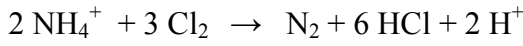
Atıksuların alıcı ortama verilmesinden önce veya içme/kullanma suları şehir şebekesine verilmeden önce analizleri yapılır. Bu analizlerden biri, özellikle içme/kullanma suları için uygulanan “artık-bakiyye-klor” analizidir. Arıtılmış atıksuların alıcı ortama verilmesi sırasında artık klor ile pek ilgilenilmez ise de, basit ve hızlı bir analiz yöntemi olması nedeniyle kimyasal oksijen ihtiyacının analizi, biyolojik oksijen ihtiyacı analizlerine nazaran tercih edilir. Bu şekilde arıtma verimi kontrol altında tutulur.

Her iki halde de, ortamda mevcut artık klorun veya klorürün veya ikisinin birlikte KOI analizine hangi boyutlarda etki yaptığını bilmekte ve gerekli düzeltmeyi yapmakta fayda görülmüştür.

Klorür iyonunun KOI sonuçlarını aşağıdaki reaksiyona göre etkimesinin önüne geçmek için analiz ortamına cıva(II) sülfat- HgSO<sub>4</sub> eklenmesi geçerli olan bir yoldur. Bu sırada klorür miktarına bağlı olarak, çözünürlüğü az olan cıva(II) klorür'ün ve nihayet oldukça kararlı olan kloro cıva komplekslerinin örneğin HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>'nin oluşması, bikromat ile etkileşen Cl<sup>-</sup> miktarını çok düşüreceğinden analiz hatası kabul edilebilir düzeyde kalmaktadır [19-28].



Böylece, KOI analizine başlamadan önce örneklerden Klorür iyonunun uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi halde, pozitif hatalara yol açılmaktadır. Ayrıca, ortamda eğer serbest amonyak veya amonyum iyonu varsa bikromat yükseltgemesi ile açığa çıkan klor, reaksiyona girerek elementel azot yanında yeniden klorür vermektedir. Bu durumda pozitif hata daha da büyümektedir [35]:

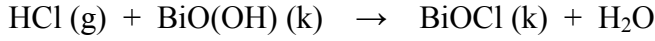


HgSO<sub>4</sub> ile yukarıda verilen reaksiyona göre, asidik bikromata karşı reaksiyon vermeyen bir kompleks oluşmaktadır.

Bazı araştırmacılar, klorürün bikromatla yükseltgenme potansiyelini düşürmek için ortama Cr(III) iyonları eklemiş; bazıları ortamdaki klorür iyonlarının miktarına göre hesaplama düzeltme yapmıştır [32,33].

Cıvanın zararlarını dikkate alan bazı araştırmacılar, KOI değerlerinin yüksek olması halinde yüksek klorür konsantrasyonlarının tolere edilebildiğini; düşük KOI düzeylerinin düşük klorür konsantrasyonlarını tolere edilebildiğini söyleyerek, 200 mg/L 'lik KOI'e sahip bir örnekte yaklaşık %10 luk bir güven aralığı için klorür konsantrasyonunun 10 mg Cl/L nin altına indirilmesinin gerekliliğini belirtmişlerdir [20, 22].

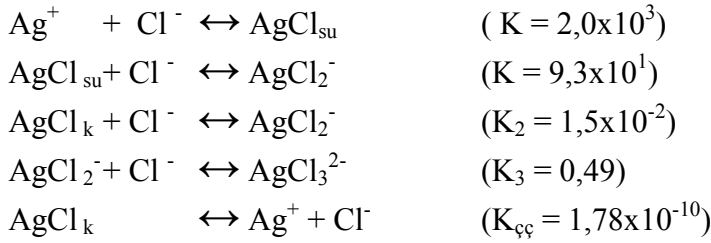
Araştırmacı bir grup, asidik ortamda örnekten açığa çıkan gaz hidrojen klorür'ü (HCl) sıcakta 2 saat sürükleyip bir BiO(OH) adsorbandan geçirerek tutmuştur [34,35]:



Önerilen yöntemle analiz çözeltisinde her zaman aynı miktarda ve konsantrasyonda klorür kalmıştır.

Klorür etkisini önlemek için bir diğer yöntem ortama gümüş tuzlarının konulmasıdır [29,31].

Gümüş(I) iyonlarının bir çok organik bileşiğin bikromat ile etkin bir şekilde okside edilmesini katalizlemek üzere KOI tayininde kullanıldığı bilinmektedir.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ın derişik sülfat asidindeki %1 lik çözeltisinden 1,00 mL konulmasının klorür giderici herhangi bir önemli etkisinin olmadığı gözlenmiştir [34].  $\text{Ag(I)}$  ilavesi ölçülen KOI değerlerinin tekrarlanabilirliğini iyileştirmektedir. Araştırmacılar,  $\text{Ag(I)}$  ilavesinin klorür uzaklaştırmasını takiben yapılmasını önermektedirler.



$\text{Ag(I)}$  'in klorür, bromür veya iyodürle verdiği çökeltiler bikromat tarafından kısmen okside edildiği söylenmektedir. Ayrıca, cıva(II) sülfat ilavesinin, KOI sonuçlarını tam olarak koruyamadığı, Klorür konsantrasyonunun 2000 mg/L 'nin altında olmasından bahsederek 50 mL örnek için 1 g  $\text{HgSO}_4$  önerilmektedir.  $\text{HgSO}_4$  :  $\text{Cl}^-$  ağırlıkça oranının 10 : 1 olması istenmektedir [18].

## V.1.2. Araştırma Sonuçları

### V.1.2.1. Ortamda Sadece Klorür İyonları İçeren Çözeltilerin KOI Değeri

**2.1.a.** Denemelerde genel yaklaşım: KCl ile yapılan tüm denemelerde  $\text{Ag}^+$  veya  $\text{Hg}^{2+}$  konsantrasyonları klorür  $\text{Cl}^-$  konsantrasyonundan büyüktür.  $\text{Hg}^{2+}$  konsantrasyonu klorür konsantrasyonunun 1,3-26 katı;  $\text{Ag}^+$  konsantrasyonları 1,2 ile 50 katı arasında değişmektedir. Dolayısıyla, tüm örneklerde  $\text{AgCl}$  çökmesi kaçınılmazdır.  $\text{Hg}^{2+}$  büyük çoğunlukla  $\text{HgCl}_2$  halindedir. Örneğin, 10 mL % 0,773 KCl konulmuş 60 mL oksidasyon çözeltisinde  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının konsantrasyonlarının çarpımı,  $\text{AgCl}$  ün çözünürlük çarpımından çok büyüktür:

$$[\text{Cl}^-] = 0,0172 \text{ mol/L} \quad [\text{Ag}^+] = 0,0106 \text{ mol/L} \quad (\text{Tablo IV.2.})$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,82 \times 10^{-4} \gg K_{\text{AgCl}\text{çç}}(1,78 \times 10^{-10})$$

*Diğer tüm karışımlarda benzer sonuçlar gözlenmiştir.*

#### **2.1.b. Derişik klorür çözeltilerinin KOI değerleri**

**2.1.b.1.** 0,518 mmol Cl<sup>-</sup> içeren çözeltilinin teorik KOI değeri 207,3 iken bulunan değer 232,56 mg O<sub>2</sub>/L dir. (+) hata % 12,18 dir.

**2.1.b.2.** 1,036 mmol Cl<sup>-</sup> içeren çözeltilinin teorik KOI değeri 414,53 mg O<sub>2</sub>/L iken bulunan değer 465,12 mg O<sub>2</sub>/L dir. (+) hata, % 12,20 dir.

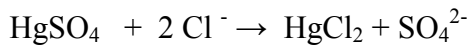
#### **2.1.c. Seyreltik klorür çözeltilerinin KOI değerleri**

**2.1.c.1.** 0,0518 mmol Cl<sup>-</sup> içeren çözeltilinin teorik KOI değeri 20,73 iken bulunan değer 85,68 mg O<sub>2</sub>/L dir. (+) hata % 313,0 dür.

**2.1.c.2.** 0,1036 mmol Cl<sup>-</sup> içeren çözeltilinin teorik KOI değeri 41,45 mg O<sub>2</sub>/L iken bulunan değer 126,48 mg O<sub>2</sub>/L dir. (+) hata, % 205,0 dir.

#### **2.1.d. Tek başına HgSO<sub>4</sub> kullanımı halinde KOI üzerine etkinin incelenmesi**

Tek başına HgSO<sub>4</sub> kullanımı klorürün KOI üzerindeki etkisini tamamen yok edebilmektedir. Denenen Hg<sup>2+</sup>/Cl mol oranları, 1,3-26 arasında değişmektedir (Tablo IV.2.). Bu oran ağırlıkça , örneğin  $X_{\text{mmolHg}} = 1,30X_{\text{mmolCl}}$  ifadesinden ; 35,45 g Cl  $\equiv$  1,3 molHgSO<sub>4</sub>  $\equiv$  1,3 x296,65 g/molHgSO<sub>4</sub> olarak bulunur. Buna göre ağırlıkça oran; 1,3x296,65 g/mol / 35,45 g/mol = 10,90 olarak bulunur. Kullandığımız oran aralığı, geniş bir aralıktır ve 10,9:1 – 167,0:1 dir. Standard yöntemde önerilen oran 10:1 'dir Bu işlemde geçerli olan reaksiyon denklemi,



şeklindedir.

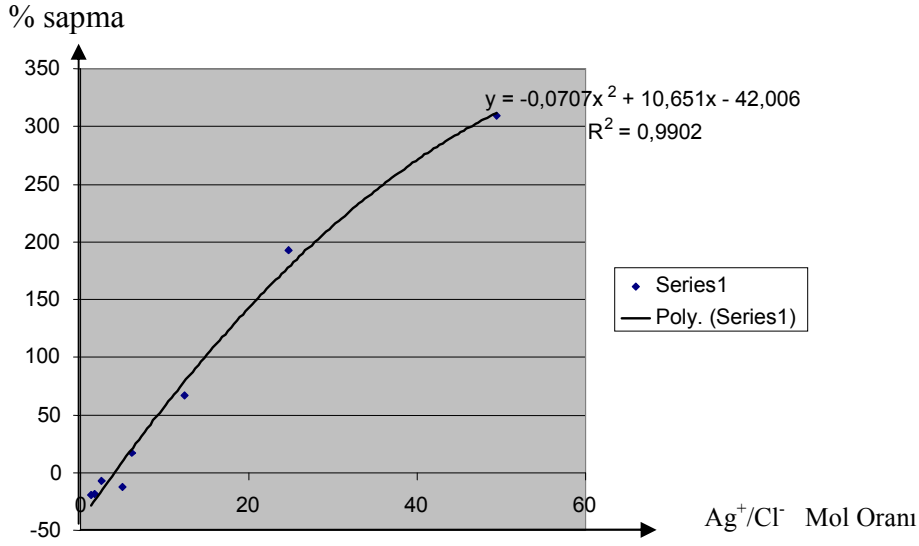
Yukarıdaki oranlarda HgSO<sub>4</sub> ilavesi ile KOI üzerine klorür etkisi tamamen giderilebilmektedir.

#### **2.1.e. Tek başına Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmesinin klorürlü çözeltilinin KOI değeri üzerine etkisinin incelenmesi**

Tek başına Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmesinin klorürden kaynaklanan KOI nin engellenmesine önemli bir katkısının olmadığı gözlenmiştir. Aksine, Ag<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> mol oranına göre (+) veya (-) hata oluşmaktadır (Tablo V.1. Şekil V.1).

**Tablo V.1.** Ag<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> Mol Oranına Göre Teorik KOI 'den Sapma (%)

Mol Ag <sup>+</sup> /mol Cl <sup>-</sup>	Sapma (%)
1,23	-19,43
1,61	-18,60
2,47	- 7,41
4,94	-12,30
6,17	+17,00
12,30	+67,00
24,70	+192,40
49,40	+309,00



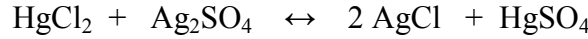
**Şekil V.1.** Ag<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> Mol Oranına Göre Teorik KOI 'den % Sapmaların Değişimi

### 2.1.f. Klorürlü çözeltilere HgSO<sub>4</sub> yanında ek olarak Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konulmasının KOI üzerine etkisinin incelenmesi

**2.1.f.1.** 0,1 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığı zaman 13,0 ve altındaki Hg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> mol oranlarında teorik KOI'nin yaklaşık % 10 u kadar (+) KOI katkısı gözlenmekte; 26 katı Hg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> mol oranında ise bu olumsuz katkı engellenmekte; sıfır olmaktadır.

**2.1.f.2.** 0,4 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığı zaman ise HgSO<sub>4</sub> ün klorür etkisini engelleyici özelliği tamamen kaybolmaktadır. Gözlenen sonuçlara göre, cıva sülfat olmaksızın yani tek başına 0,4 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmasına nazaran bu ikili karışımın KOI üzerine klorür etkisini gidericiliği *çok değişkendir* ve ilk klorür konsantrasyonuna bağlıdır.

Bu sonucun nedeni muhtemelen,



denge içinde oluşan AgCl ün kısmen ve kontrol edilemeyen bir tarzda bikromat tarafından yükseltgeniyor olmasıdır.

### **V.1.2.2. Glüköz Çözeltisinin KOI Değerine Ortama HgSO<sub>4</sub> ve/veya Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İlave Edilmesinin Etkisinin İncelenmesi**

#### **2.2.a. HgSO<sub>4</sub> ve/veya Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklemesinin yapılmadığı durum**

Klorür etkisini engellediği ileri sürülen bu iki tuzun yükseltgeme karışımına ilave edilmemesi halinde (5 mmol glüköz/20 mL) çözeltisinin teorik KOI değerinin (48,1 mg O<sub>2</sub>/L) % 6,70 altında bir KOI değeri (44,88 mg O<sub>2</sub>/L) bulunmuştur.

#### **2.2.b. Yalnızca HgSO<sub>4</sub> ilavesinin yapıldığı durum**

Yükseltgeme karışımına 0,4 g HgSO<sub>4</sub> ilavesinin % 1,8 (+) pozitif hataya yolaçtığı görülmüştür. 0,4 g HgSO<sub>4</sub> ilavesinin glüközün KOI analizine HgSO<sub>4</sub> kullanılmamasına nazaran faydalı olduğu görülmüştür (Tablo IV.3).

#### **2.2.c. Yalnızca Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesinin yapıldığı durum**

Eklenen gümüş sülfat miktarı, glüköz mol miktarının yaklaşık 10 katı iken, glüközlu çözeltinin KOI değeri etkilenmemektedir. Ancak 36 katı gümüş sülfat eklendiğinde çok fazla olumsuz etki gözlenmiş ve KOI, teorik değerinin %40 altına düşmüştür.

### **V.1.2.3. Ortamda Klorür İyonları Varlığının Glüköz Çözeltisinin KOI Değerine Etkisi**

#### **2.3.a. Yüksek klorür içeriği yanında glüköz bulunması halinde KOI değerinin incelenmesi**

**2.3.a.1.** Cl<sup>-</sup> yanında ortamda 5 mmol glüköz bulunması halinde, 0,518 mmol Cl<sup>-</sup> lü ortamda KOI, 281,52 mg O<sub>2</sub>/L olarak bulunmuştur. Bu değer, Cl<sup>-</sup> ve glüköz çözeltilerinin denel veya teorik ayrı ayrı KOI değerlerinin toplamına yakındır:

**1.a.** 232,56 + 44,88(denel sonuç) = 277,44 mg O<sub>2</sub>/L (Bu hesaplama , (+) % 1,47 hataya yol açıyor.)

**1.b.** 232,56 + 48,1(teorik sonuç) = 280,66 mg O<sub>2</sub>/L (Bu hesaplama , (+)

% 0,3 hataya yol açıyor.)

**2.3.a.2.** 1,036 mmol Cl<sup>-</sup> içeren ortamda KOI 501,82 mg O<sub>2</sub>/L olarak bulunmuştur. Bu değer, Cl<sup>-</sup> ve glukoz çözeltilerinin denel veya teorik ayrı ayrı KOI değerlerinin toplamına yakındır:

**2.a.** 465,12 + 44,88(denel sonuç) = 510,00 mg O<sub>2</sub>/L (Bu hesaplama , (-) %1,60 hataya yol açıyor.)

**2.b.** 232,56 + 48,1(teorik sonuç) = 280,66 mg O<sub>2</sub>/L (Bu hesaplama , (-) % 2,23 hataya yol açıyor.)

**2.3.b.** Düşük klorür içeriği yanında glukoz bulunması halinde KOI değerinin incelenmesi

**2.3.b.1.** 0,0518 mmol Cl<sup>-</sup> lü ortamda 5 mmol glukoz bulunması halinde, KOI, 122,4 mg O<sub>2</sub>/L olarak bulunmuştur. Bu değer, Cl<sup>-</sup> ve glukoz çözeltilerinin ayrı ayrı KOI değerlerinin toplamına yakındır:

**1.a.** 85,68 + 44,88 = 130,56 mg O<sub>2</sub>/L (Bu hesaplama , (-) % 6,25 hataya yol açıyor.)

**1.b.** 85,68 + 48,1 = 133,78 mg O<sub>2</sub>/L (Bu hesaplama , (-) % 8,5 hataya yol açıyor.)

**2.3.b.2.** 0,1036 mmol Cl<sup>-</sup> içeren ortamda KOI 159,12 mg O<sub>2</sub>/L olarak bulunmuştur. Bu değer, Cl<sup>-</sup> ve glukoz çözeltilerinin ayrı ayrı KOI değerlerinin toplamına yakındır:

**2.a.** 126,48 + 44,88(denel sonuç) = 171,36 mg O<sub>2</sub>/L (Bu hesaplama , (-) %7,14 hataya yol açıyor.)

**2.b.** 126,48 + 48,1(teorik sonuç) = 174,58 mg O<sub>2</sub>/L (Bu hesaplama , (-) % 8,86 hataya yol açıyor.)

#### **V.1.2.4. Artık Klor İçeren Çözeltilerde KOI Tayini**

Klorür (Cl<sup>-</sup>) iyonları yanında elementel klor (Cl<sub>2</sub>) veya hipoklorit asidi HOCl içeren çözeltilerde yapılan KOI analizlerinin sonuçları aşağıda verilmiştir.

**2.4.a** Ortama yalnızca Hg<sup>2+</sup> iyonlarının katılmasının etkisi

Ortama 0,4 g HgSO<sub>4</sub> ilavesi ile Hg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> molar oranını 14,05 seçerek yapılan denemelerde elde edilen KOI analiz sonucuna göre, Cl<sup>-</sup> (ve varsa Cl<sup>0</sup>) etkisi engellenmektedir. Ortamda artık klorun olmadığı durumlarda (sadece KCl çözeltilerinde) 1,30 - 26,0 Hg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> molar oranlarında klorür etkisi tamamen engellenmesine rağmen, artık klor varlığında (hipolu çözeltilerde), Hg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>

molar oranının 14 den küçük olması halinde engelleme % 95,5-96,5 oranında olabilmektedir (Tablo IV.3.).

#### 2.4.b. Ortama $Ag^+$ iyonlarının katılmasının etkisi

Ortama yalnızca  $Ag^+$  iyonları konulmasının KOI üzerine etkileri denel sonuçlarla irdelenmiştir.  $Ag^+/Cl^-$  molar oranları ile gerçek KOI'den sapma yüzdeleri arasındaki ilişki Tablo V.2. de verilmiştir. Bu sonuçlara göre  $Ag^+/Cl^-$  molar oranları ile gerçek değerden % sapma arasında bir ilişki yoktur. Ortamda aktif klor olması, klorür oksidasyonunun tamamlanmasının aktif klor varlığından etkilendiğini göstermektedir.

**Tablo.V.2.**  $Ag^+$  İyonları Varlığında Hipolu Çözeltide Gerçek KOI'den Sapma (%)

<u>Mol <math>Ag^+</math>/mol <math>Cl^-</math></u>	<u>Sapma (%)</u>
0,66	-32,71
1,32	-31,26
1,51	-43,76
3,34	-5,20
5,27	-30,03
6,67	+5,04
13,34	-22,95
26,70	-9,24

#### 2.4.c. Ortama $Hg^{2+}$ ve $Ag^+$ iyonlarının birlikte katılmasının KOI üzerine etkisi

$HgSO_4$  ilavesine ek olarak analiz çözeltisine  $Ag_2SO_4$  konulması halinde,  $Ag^+$ 'in klorürün KOI'e olan katkısını arttırdığı gözlenmiştir. Bu etki, 0,4 g  $Ag_2SO_4$  ilavesinde daha fazla olmaktadır. Sadece  $Cl^-$  içeren  $Hg^{2+}/Cl^-$  (13,0) ve  $Ag^+/Cl^-$  (24,7) oranına sahip çözeltideki (Tablo IV.3.:KCl %0,0773, 10 mL verisi) pozitif klor katkısının + %26,6 olduğu dikkate alınır, yakın oranlara sahip olan bir ortamda (Tablo IV.3.:NaOCl %0,068, 5 mL verisi) artık klor varlığının daha fazla  $Ag^+$  ilavesini gerektirdiği gibi bir yorumun, başka olumsuzlukları ve kontrolsuzlukları beraberinde getireceği için değerlendirilemeyeceği düşünülmüştür.

### V.1.2.5. Glükozlu Ortamda Aktif Klor ve Klorürün Varlığının KOI Üzerine Etkisinin İncelenmesi

#### 2.5.a. Yalnızca $Ag^+$ varlığında KOI verilerinin incelenmesi

Glükozlu ortamda aktif klor ve klorürün birlikte bulunması halinde analiz sonucunda bulunan KOI değerleri, mevcut klorürün aynı şartlar altındaki denel KOI değerinin çözeltide mevcut glükoz miktarına göre hesaplanan teorik KOI değeri ile toplanmasından elde edilen yarıteorik KOI değerinden % cinsinden sapma şeklinde irdelenmiştir (Tablo V.3.).

**Tablo.V.3.** Ag<sup>+</sup> İyonları Varlığında Hipolu Glükoz Çözeltisinde Gerçek KOI'den Sapma(%)

<u>Mol Ag<sup>+</sup>/mol Cl<sup>-</sup></u>	<u>Sapma (%)</u>
0,66	-11,13
1,32	- 5,55
1,51	- 0,38
3,34	- 2,07
5,27	- 3,29
6,67	- 7,80
13,34	+ 5,50
26,70	-22,03

#### 2.5.b. Yalnızca Hg<sup>2+</sup> varlığında KOI verilerinin incelenmesi

Glükoz, aktif klor ve klorür içeren çözeltiye yalnızca HgSO<sub>4</sub> ilavesinin KOI değerine etkisi incelendiğinde ilişkinin olumsuzluğu açıkça görülmektedir (Tablo V.4). Ortamda glükoz olması halinde artık klorun etkisi analizi güvenilir yapmaktadır. Hg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> molar oranının 14,05 olduğu, klorür etkisinin en az olduğu durumda glükozdan kaynaklandığı düşünülen KOI, 12,24 mg O<sub>2</sub> /L dir ve % 74,56 hata vermektedir.

**Tablo.V.4.** Hg<sup>2+</sup> İyonları Varlığında Hipolu Glükoz Çözeltisinde Gerçek KOI'den Sapma(%)

<u>Mol Hg<sup>2+</sup>/mol Cl<sup>-</sup></u>	<u>Sapma (%)</u>
1,39	-43,94
2,78	-47,98
7,03	-74,56
14,05	-60,30

#### 2.5.c. Ortamda Ag<sup>+</sup> ve Hg<sup>2+</sup> varlığında KOI verilerinin incelenmesi

Aktif klor ve klorür içeren glükoz örneğine HgSO<sub>4</sub> yanında Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konulduğunda, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına göre farklı etkiler olduğu ve 0,1 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklendiğinde ele geçen dizinin hata aralığı (-1,64 - +%11,13) geniş olmakla beraber, %-23,0- +%7,3 aralığında hata veren 0,4 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmesi ile oluşan diziden daha fazla kullanılabilir olduğu ortaya çıkmıştır.

Glüköz içeren çözeltilerde artık klor varlığında  $Hg^{2+}/Cl^-$  molar oranının 14,05;  $Ag^+/Cl^-$  molar oranının 6,67 veya 26,7 olduğu durumlar karşılaştırılırsa,  $Ag^+/Cl^-$  molar oranının 6,67 olduğu durumun +%11,3 hatalı KOI verdiği; diğerinin - %23 hatalı KOI verdiği görülmektedir.

## V.2. İRDELEME VE SONUÇ

Denemelerimizde aktif klor ve klorür içeren çözeltilerin KOI analizleri sırasında aktif klorun varlığının sonuçların çok değişken olmasına yol açtığı ortaya çıkmıştır. Bu durum muhtemelen hipoklorit asidinin, KOI'e yol açan indirgenlerin özellikle organik indirgenlerin tam olmayan ve şartlara göre tamamlılığı değişen oksidasyon reaksiyonları vermesinden ve gerek hipoklorit asidinin kendisinin bozunmasından ve gerekse indirgenmesinden oluşan klorür iyonu konsantrasyonlarının değişken olmasından ileri gelmektedir. Hipoklorit asidi, hem asidik hem de bazik çözeltilerde,



reaksiyonuna göre bozunmaktadır. Bozunma hızı nötral çözeltide minimumdur. 100°C da birkaç saat içinde bozunmasının %5-25 oranında olduğu bilinmektedir. Organik bileşiklerin hipoklorit iyonu veya hipoklorit asidi ile oksidasyonunun tam olmamasının sebebi, oda sıcaklığında reaksiyon hızının çok yavaş olmasıdır. Ayrıca, aktif klor içeren çözeltilerin büyük çoğunluğunda KOI değeri beklenenden küçüktür. Bu durum, titrasyonda kullanılan Mohr tuzu çözeltisindeki  $Fe^{2+}$  iyonlarının ortamda indirgenmeksizin kalmış olan aktif klor ile reaksiyona girmesi nedeni ile titrasyonda daha fazla harcama yapılmasından ileri gelir.

Bulgularımıza göre, organik bir bileşiğin klorür ile birlikte ortamda bulunması halinde,

**a.**  $HgSO_4$  veya  $Ag_2SO_4$  konulmaması durumunda;

**a.1.** Klorür içeriğinin  $>0,025$  mol/20mL (0,89 g Cl/20 mL) olması halinde Cl ve organik madde için heriki denel sonucun toplanması veya bir denel ile bir teorik verinin toplanması analizde kabul edilemeyecek büyük bir hataya yol açmamaktadır.

**a.2.**  $[Cl^-] < 0,025$  mol/20mL (0,89 g Cl/20 mL) ise, Cl ve organik madde için her iki denel sonucun toplanması veya bir denel ile bir teorik verinin toplanması analizde oldukça büyük bir hataya (%7-8) yol açmaktadır.

**b.** Ortama  $HgSO_4$  veya  $Ag_2SO_4$  'ın herhangi birinin konulmaması halinde, klorürlü KOI analizindeki pozitif hatalar klorür konsantrasyonu düştükçe artmaktadır. Dolayısıyla, seyreltik klorürlü çözeltilerin analizinde her iki reaktifi de birlikte kullanmakta fayda vardır.

Sonuç olarak, klorürlü ortamda klorür etkisinin en aza indirilmesi için  $HgSO_4$  ilavesi ağırlıkça  $HgSO_4 / Cl^-$  oranı 10 dan büyük olacak şekilde yapılmalıdır ve literatürün [29,31] aksine,  $Ag^+$  ilavesinden klorürü maskeleyen görevi beklemeksizin sadece organik maddelerin tam oksidasyonunu sağlayacak katalizör görevi beklenmelidir ve  $Ag^+$  ilavesi de o ölçüde düşük tutulmalıdır. Dolayısı ile standard yöntemde her konsantrasyondaki klorür için önerilen 0,3 g gümüş sülfat ilavesinin aşırı olduğu ve değişken (+) hatalara yol açacağı söylenebilir.

Şekil V.1'den ele geçtiği şekilde, eklenen  $Ag_2SO_4$  miktarının  $Ag^+/Cl^-$  mol oranının 5-5,5 ;  $HgSO_4$  miktarının  $Hg^{2+}/Cl^-$  mol oranının 25,0 olarak seçilmesi sonucunda hesaplanmasının iki reaktifin birlikte kullanılması halinde uygun olduğu bulunmuştur.

Aktif klor içeren çözeltilerin KOI analizine başlamadan önce alınan belirli hacimdeki örneğe pH 5-6'a ayarladıktan sonra belirli hacimde ayarlı Fe(II) çözeltisi eklemek ve sonra bu çözeltide klorür tayini yaparak uygun  $HgSO_4$  ve  $Ag_2SO_4$  miktarlarını hesaplayarak KOI denemesinin yapılması ve son hesaplarda gerekli düzeltmeleri yapmak şeklinde standard yöntemin yeniden düzenlenmesinde fayda olduğu sonucuna varılmıştır.

# KAYNAKLAR

- [1] Tünay, O.: “Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler”, İ.T.Ü. ,İstanbul, Türkiye (1996), 17,18,57-65.
- [2] Oğur R.,Güler Ç.: “Halk Sağlığı”, Hacettepe Ü. Tıp Fakültesi(TSK Hekimlik Bülteni)”, Ankara, Türkiye (2004), 187.
- [3] [http://www.mak-el.com.tr/data/bilgi\\_kosesi.htm](http://www.mak-el.com.tr/data/bilgi_kosesi.htm). (Erişim Tarihi: Mart 2006)
- [4] <http://www.kimyaevi.org/su.asp>. (Erişim Tarihi: Nisan 2006)
- [5] Uludağ, Y. : “İmmobilize Glukomilaz ile Maltodekstrinden Glüköz Üretimi”, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstütüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstütüsü,Tez,Gebze, Türkiye, (2000), 19.
- [6] Uzman, S.: “Çevre Sularının Kirlenme Derecesini Ölçmeye Mahsus Deneyler”, Yeterlilik Çalışması, İstanbul,Türkiye, (1976), 49.
- [7] <http://www.ins.itu.edu.tr/cevre/labor.htm>. (Erişim Tarihi: Mart 2006)
- [8] Demircioğlu, R.: “Çevre Kimyası Laboratuvarı ”,Atatürk Ü.,Erzurum, Türkiye (1997),10,11.
- [9] Soylak, M., Doğan, M.: “Su Kimyası”, Hacettepe Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü , Erciyes Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü , Erciyes Ü. Yayınları,Kayseri,Türkiye, (2000),137-187.
- [10] L.S.Clescerl , A.E.Andrew , D.E.Greenberg.: “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water”, Amer. Public Health Assoc., (1998), 5220- B, Washington D.C.
- [11] Kim, B.R.: “ Effect of Ammonia on COD Analysis” J.Water Pollution Control Federation , 61 (1989) (5) 614,617.
- [12] Talınlı, I and Anderson, G.K.:“Interference of Hydrojen Peroxide on the Standard Cod test”, Water Research 26 (1) (1992) 107,110.
- [13] E.R.Blatchley III, R.W.Johnson , E.Alleman and W.F. Mccoy.:“Effective

- Henry's Low Constants For Free Chlorine and Free Bromine*", *Water Research* 26 (1) (1992) 99,106.
- [14] J.C.Morris.: "*The acid ionization constant of HOCl*", *Physical Chemistry* 70 (12) (1966) 3798,3805.
- [15] D.F. Lawler and P.C. Singer.: "*Analyzing Disinfection Kinetics and Reactor Design: A conceptual approach versus the SWTR*", *J.Amer. Water Works Assoc.*, 85 (11) (1993) 67,76.
- [16] J.N. Jensen and J.D. Johnson.: "*Specificity of the DPD and Amperometric Titration Methods for Free Available Chlorine : A review*", *J. Amer. Water Works Assoc.*, 81(12) (1989) 59,68.
- [17] J.L. Derrigan, Y.Lin and J.N. Jensen.: "*Comparison of free and total chlorine measurements in municipal Waste Waters* ", *Water Environ, Research* 65 (3) (1993) 205,211.
- [18] L.S.Clescerl , A.E.Andrew , D.E.Greenberg.: "*Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*", *American Public Health Assoc.*, (1998) 4500-CI-F, Washington D.C.
- [19] C.R. Gibbs.: "*Introduction to Chemical Oxygen Demand, Technical Information Series*", Booklet No.8,Hach Company,Loveland (1993).
- [20] L.S.Clescerl , A.E.Andrew , D.E.Greenberg.: "*Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*", 19th Ed.,Amer. Public Health Assoc., Washington D.C (1995).
- [21] R.H. Himebaugh, M. J. Smith.: "*Semi-Micro tube method for chemical oxygen demand*", *Anal. Chem.*, 51(1979) 1085.
- [22] R.A.Dobbs, R.T. Williams.: "*Elimination of Chloride Interference in the Chemical Oxygen Demand*", *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1064.
- [23] A.M. Jirka, M. J. Carter. : "*Micro semiautomated analysis of surface and waste waters for chemical oxygen demand*", *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1397.
- [24] E. Canelli, D.G. Mitchell, R. W. Pause.: "*An improved determination of chemical oxygen demand in water and wastes by a simplified acid dichromate digestion*", *Water Res.*,10 (1976) 351.
- [25] B.M. Jones, R. H. Sakaji, C.G. Daughton.: "*Comparison of the microcolorimetric and macrotitrimetric methods for chemical oxygen demand of oil shale wastewaters*", *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2334.
- [26] P. K. Dasgupta, K. Petersen.: "*Kinetic Approach to the Measurement of*

- Chemical Oxygen Demand With An Automated Micro Batch Analyzer*”, Anal. Chem., 62 (1990) 395-402 .
- [27] S. Belkin, A. Brenner, A. Abeliovich.: “ *Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand—I. Bromides are unneutralizable by mercuric sulfate complexation.* ”, Water Res., 26 (1992) 1577.
- [28] S. Belkin, A. Brenner, A. Abeliovich.: “ *Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand—II. Organic carbon to halogen ratios determine halogen interference*”, Water Res., 26 (1992) 1583.
- [29] A. Lloyd.: “ *Simplified procedure for the determination of chemical oxygen demand using silver nitrate to suppress chloride interference*”, Analyst 107 (1982) 1316.
- [30] D. Ballinger, A. Lloyd, A. Morrish.: “ *Determination of chemical oxygen demand of wastewaters without the use of mercury salts*”, Analyst 107 (1982) 1047.
- [31] K. E. De Casseres, D.G. Best, B. D. May.: “ *Determination of COD by a Mercury-Free Open-Tube Method*”, Water Pollut. Control, 83 (1984) 416-419.
- [32] K.C. Thompson, D. Mendham, D. Best, K.E. deCasseres.: “ *Communication. Simple method for minimising the effect of chloride on the chemical oxygen demand test without the use of mercury salts*”, Analyst 111 (1986) 483.
- [33] F. J. Baumann.: “ *Dichromate reflux chemical oxygen demand. Proposed method for chloride correction in highly saline*”, Anal. Chem., 46 (1974) 1336.
- [34] B. Vaidya, S. W. Watson, S. J. Coldiron, M. D. Porter.: “*Reduction of chloride ion interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents*”, Anal. Chimica Acta 357 (1997) 167-175.
- [35] V.R. Wagner, W. Ruck. Z.: Wasser Abwasser Forsch., 14 (1981) 145.

## ÖZGEÇMİŞ

01.10.1979 tarihinde Bayburt'ta doğdum. Orta ve Lise öğrenimimi İstanbul Turhan Feyzioğlu Lisesinde tamamladım. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum. 2003 Güz yarı yılında Marmara Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım. Bir süre ortaöğretimde vekil öğretmenlik görevinde bulundum. Halen 2002 yılından beri Sultanbeyli Belediyesinde iş hayatım devam etmektedir.

**Fatih ERASLAN**