



**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ**  
**ÇEVRE KİMYASI LABORATUVARI DERSİ**  
**DENEY FÖYLERİ**

## **LABORATUVAR DENEY ÇALIŞMALARINDA DİKKAT EDİLMESİ GEREKEN HUSUSLAR**

Laboratuvar çalışmalarının güvenilirliği, kullanılan deney metotlarının hassaslığı kadar çalışanların dikkat ve itinalarına da bağlıdır. Bu yüzden çalışmalar esnasında aşağıdaki kurallara uyulması çalışanların kendisi ve çevresindeki arkadaşları için olduğu kadar yapılan deneyin hassasiyeti bakımından da son derece önemlidir. Bu nedenle laboratuvar deneyleri esnasında aşağıdaki kurallara uyulmasına azami derecede dikkat edilmesi gerekmektedir.

### **1. Kişisel Tedbirler**

- i.* Her türlü laboratuvar çalışması esnasında mutlaka beyaz ve temiz bir önlük giyilecektir. Böylece çalışma esnasında olabilecek sıçrama ve bulaşmalardan elbiselerin zarar görmesi önlenmiş olacaktır. **Laboratuvar önlüğü ve gözlüğü olmayan öğrenciler laboratuvar çalışmalarına kesinlikle alınmayacaklardır.**
- ii.* Laboratuvar çalışmaları sırasında ve laboratuvara giriş-çıkış esnasında koridorlarda son derece sessiz olunacak, etrafı rahatsız edecek gürültü ve aşırı hareketlerden kesinlikle kaçınılacaktır.
- iii.* Palto, pardösü, ceket, şapka gibi giyim eşyaları ile çanta ve kitaplar laboratuvar çalışması yapılan masaların üzerine bırakılmayacak, bunlar için ayrılan yerlere konacaktır.
- iv.* Laboratuvarda yiyecek yenmeyeceği gibi sigara içmek, sakız çiğnemek kesinlikle yasaktır. Lüzumsuz hareket ve davranışlardan kaçınılmalıdır.
- v.* Laboratuvara gelmeden önce o gün yapılacak deney föyü iyice okunmalı ve deneye hazırlıklı gelinmelidir.

### **2. Çalışma Esnasında Dikkat Edilecek Hususlar**

- i.* Çalışma esnasında temizlik ve düzene azami derecede dikkat edilecektir. Kullanılan malzemenin cam kalemi ile ne oldukları, hangi gruba ait oldukları ve deney günü yazılacaktır.
- ii.* Deneyde kullanılacak cam v.s. malzemeler deneyden önce **öğretim elemanı** tarafından masalarda hazır bulundurulacaktır. İlave olarak gerekecek alet ve

malzemeler **öğretim elemanından** istenecek, masa ve dolaplar karıştırılmayacaktır. Yerlerinden alınan malzeme ve reaktif şişeleri kullanıldıktan sonra **öğretim elemanına** teslim edilecektir.

- iii.* Seyreltme yaparken özellikle **asitler su üzerine ilave edilirler**. Kesinlikle **asit üzerine su ilave edilmez**. Aksi takdirde ani sıçrama ve patlamalara yol açabilir.
- iv.* Çalışma esnasında masa üzerine asit dökülmesi halinde kâğıt havlu ile asit emdirilir. Takiben karbonat dökülür ve yıkanır. Şayet asit seyreltik ise sadece su ile yıkanıp kurulur. Bazların dökülmesi halinde seyreltik asetik asitle nötralleştirilir.
- v.* Yüze veya gözlere herhangi bir kimyasal madde sıçrayacak olursa hemen bol suyla yıkanmalıdır. Hatta mümkünse bütün yüz musluğun altına sokularak uzun süre yıkanmalı ve bu arada hemen deney sorumlularına haber verilmelidir.
- vi.* Deneyde kullanılan cam eşyalar masaların uç kısımlarına konulmamalıdır.
- vii.* Kuvvetli asit ve bazlar pipetle çekilirken ağızla emilmez. Aksi halde ağza kaçan bu gibi maddeler büyük zararlar verebilirler. Buna benzer bir durumda ağız su ile çalkalanarak uzun süre yıkanmalı ve deney sorumlularına haber verilerek ağza kaçan asit ise zayıf bir bazla, baz ise zayıf bir asitle ağızın çalkalanması sağlanmalıdır.
- viii.* Deneysel çalışma sırasında laboratuvar içinde gezinmek, aletleri kurcalamak yasaktır. Deney sorumlularından izin alınmaksızın deney yapılan kısmın dışına çıkılmamalıdır.

### **3. Cihazlar ile Çalışırken Dikkat Edilecek Hususlar**

- i.* Çalışma şekli bilinmeyen hiçbir elektrikli cihaz kullanılmamalıdır.
- ii.* Çalışmakta olan bir cihazın kontrol ve ayar düğmeleri ile kesinlikle oynanmamalıdır.
- iii.* Gaz tüplerine çok dikkat edilmeli ve deney sorumlularından habersiz dokunulmamalıdır.

### **4. Laboratuvar Çalışması Bittiğinde Uyulması Gereken Hususlar**

- i.* Deneysel çalışma bittiğinde deneyde kullanılan bütün malzemeler önce deterjanla yıkanmalı, sonra birkaç kez su ile çalkalanmalıdır. Daha sonra distile su ile

durulanmalı ve eski yerlerine konulmalıdır. Kırılmış herhangi bir cam eşya, ilgili grup tarafından bir sonraki haftaya kadar temin edilmelidir.

- ii.* Çalışma yapılan masalar, ait olduğu grup tarafından temiz bir bezle silinerek bir sonraki çalışmaya hazır halde bırakılmalıdır.
- iii.* Deney sonunda eller sabunla iyice yıkanmalıdır.
- iv.* Deney bittikten sonra laboratuvarında kesinlikle önlük bırakılmayacaktır.
- v.* Yapılan deney, föydeki bilgilere ilaveten laboratuvarında anlatılanlarla birlikte deney raporu yazım planına uygun olarak hazırlanacak ve ilgili deney sorumlularına teslim edilecektir.
- vi.* Söz konusu raporlar kontrol edilerek notlandırılacaktır.

## **LABORATUVAR MALZEMELERİNİN TANITILMASI VE KULLANILMASI**

Laboratuvar çalışmalarını yürütecek öğretim eleman(lar)ı tarafından laboratuvar da kullanılacak genel malzemelerin tanıtılması, aşağıdaki hususlar dikkate alınarak gerçekleştirilecektir.

- Öncelikle laboratuvar güvenliği hakkındaki açıklamalara dikkat çekilmelidir
- Tanıtılacak her laboratuvar malzemesinden her çalışma grubu masasında en az bir tane bulunması temin edilmelidir.
- Malzeme tanıtılırken adını yanında malzemenin hangi amaçla kullanıldığı kısaca anlatılmalıdır. Malzeme tanıtımı sırasında öğrencilerin malzemeyi tanıması için yeterli bir süre verilmelidir.
- Malzemelerin ne işe yaradığının yanında en doğru şekilde nasıl kullanılacağı hakkında da bilgi verilmelidir (örneğin pipetin, büretin, puarın nasıl kullanılacağı gösterilmelidir).
- Kullanılan malzemelerin kullanımlarından sonra temizliklerinin nasıl yapılacağı izah edilmelidir.
- Deney esnasında öğrencilere verilen malzemelerden öğrencilerin kendilerinin sorumlu olduğu, deneylerin aksamaması için kırılan bir malzemenin kırılan kişi tarafından en kısa sürede temin edilmesi gerektiği vurgulanmalıdır.
- Öğrencilere her hafta ilgili deney raporunun hazırlanması gerektiği, raporların hangi formatta hazırlanması gerektiği, raporların yazımı sırasında hangi hususlara dikkat edileceği anlatılmalıdır.

# KLORÜR TAYİNİ

## Giriş

Bir çözeltideki analitin, analit ile eşdeğer oranda reaksiyona girebilen standart çözeltinin hacminin belirlenmesi yoluyla tayin edildiği yöntem **volumetrik analiz** olarak adlandırılır. Başka bir deyişle, **volumetrik analiz**, standart çözeltinin, konsantrasyonu bilinmeyen çözeltiye reaksiyon tamamlanıncaya kadar (**eşdeğerlik noktasına** ulaşınca) kadar) eklenmesi yani titrasyon ile gerçekleştirilir. Örneğin, NaCl'nin AgNO<sub>3</sub> ile titrasyonunda, 1 mol Cl<sup>-</sup> için 1 mol Ag<sup>+</sup> harcandığında eşdeğerlik noktasına ulaşılmış olur. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün NaOH ile titrasyonunda, 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> için 2 mol NaOH harcandığında eşdeğerlik noktasına ulaşılmış olur.

**Analit**, bir numune veya çözeltideki konsantrasyonu tayin edilecek bileşendir. **Standart çözelti** ise konsantrasyonu tam olarak bilinen çözeltidir. Standart çözeltilerin konsantrasyonu bir defa belirlendikten sonra uzun süre değişmeden kalabilmeli, analit ile reaksiyonu hızlı olmalı, analit ile seçici olarak reaksiyona girmelidir. Titrasyon, eşdeğerlik noktasına ulaşıldığında sonlandırılır. Eşdeğerlik noktası, doğrudan tespit edilemeyebilir. Bunun için çeşitli, fiziksel ve kimyasal belirteçler (**indikatörler**) ile reaksiyon ortamındaki değişimler gözlenir. İndikatörlerle gözlenen değişimler, renk değişimi, bulanıklık değişimi, elektriksel özelliklerin değişimi, diğer fiziksel özelliklerin değişimi vb.'dir. Eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasındaki fark, **titrasyon hatası** olarak adlandırılır. Volumetrik analizde, titrant ile titre edilecek çözelti arasındaki reaksiyon belirli bir stokiometrik oran ile belirtilebilmeli, hızlı ve tam olmalıdır. Volumetrik analiz yöntemine örnek olarak, **asit-baz titrasyonları, çöktürme titrimetrisi, kompleksometrik titrasyonlar ve yükseltgenme-indirgenme titrasyonları** örnek olarak verilebilir.

Eğer bir titrant, sürekli aynı maddenin tayini için kullanılacak ise (örneğin klorür tayini için AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin kullanılması gibi), bu durumda titrantın konsantrasyonu, 1 mL'si 1 mg analite eşdeğer olacak şekilde hazırlanabilir.

## Deneyin amacı ve önemi

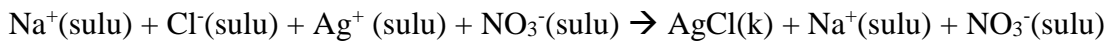
Volumetrik analiz yöntemi ile sulardaki klorür konsantrasyonunu tayin etmektir. Klorür (Cl<sup>-</sup>), tüm tabii ve kullanılmış sulara yaygın bir şekilde bulunan bir iyondur. Yeraltı sularına çözünme yolu ile veya tuzlu su-tatlı su girişimi ile karışabilmektedir. Sudaki klorür içeriği, NaCl'den kaynaklanıyor ise 250 mg/L'lik klorür konsantrasyonu suda tuzluluk oluşturmaya yeterlidir. Evsel kullanılmış sulardaki (evsel atık su) klorür içeriği, içme sularına göre daha fazladır. İnsanların beslenme sırasında aldıkları NaCl'ün büyük bir kısmı, idrar ve dışkı yolu ile vücuttan atılmaktadır. Bu özellikten yararlanılarak, klorür bir çok çevre mühendisliği araştırmalarında izleyici olarak kullanılmaktadır. Sulardaki klorürün tayini için 4 farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; Arjantometrik yöntem, Civa nitrat yöntemi, Potansiyometrik yöntem, Ferrisiyanür yöntemidir.

Kimyasal reaksiyonların çoğu çözelti ortamında gerçekleşir ve en çok kullanılan çözücü de sudur. Örneğin, 1 mol NaCl içeren bir çözelti ile 1 mol AgNO<sub>3</sub> içeren bir çözelti karıştırılırsa 1 mol beyaz bir katı madde olan AgCl çökerek ayrılır. Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan katı maddelere **çökelek** adı verilir. Reaksiyonun diğer ürünü 1 mol NaNO<sub>3</sub>'tür.

### Reaksiyon denklemi

$\text{NaCl}(\text{sulu}) + \text{AgNO}_3(\text{sulu}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{k}) + \text{NaNO}_3(\text{sulu})$  şeklindedir.

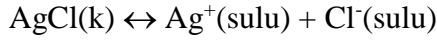
Bu tür reaksiyonlara **karşılıklı yer değiştirme reaksiyonları** adı verilir. Yukarıda yazılan denklem reaksiyonun **molekül denklemidir**. Yukarıdaki örnekte, reaksiyon çözelti ortamında gerçekleştiğine göre **iyon denklemi** yazmak daha doğru olacaktır. Yani, NaCl ve AgNO<sub>3</sub> çözeltileri karıştırılırsa AgCl çöker ve bu reaksiyonun iyon denklemi;



şeklinde olacaktır. Fakat, denklemde Na<sup>+</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının bir değişikliğe uğramadığı görülür. Bu tür iyonlara **izleyici iyon** adı verilir. Buna göre, gerçekten yürüyen reaksiyon yazılacak olursa;



Az çözünen bir tuzun sulu çözeltide doymuş bir çözeltisi hazırlandığı zaman; tuzun ayrılmış iyonları ve çözünmeyen katı arasında dinamik bir denge kurulur. Örneğin;



dengesi için

$$K = \frac{[\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(k)}]}$$

bağıntısı yazılabilir. Saf bir katının konsantrasyonu, miktarından bağımsız yani sabit olduğundan;

$$K \cdot [\text{AgCl}] = K_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-]$$

Bağıntısı elde edilir ve **K<sub>çç</sub>**'ye **çözünürlük çarpımı sabiti** adı verilir. **K<sub>çç</sub>** sabiti, **doymuş bir çözeltide**, iyonlar derişiminin (katsayılar kadar kuvvetleri alınmış) çarpımına yani **iyonlar çarpımına** eşittir. Çözünürlüğe, sıcaklık, ortak iyon, yabancı iyon vb. faktörler etki etmektedir.

Bu şekilde sınırlı çözünürlüğe sahip iyonik bileşiklerin oluştuğu reaksiyonlara dayanan titrasyon işlemine **çöktürme titrimetrisi** adı verilir. En önemli çöktürücü reaktif, halojenürlerin, halojenür benzeri anyonların ve bazı iki değerlikli anyonların tayininde kullanılan  $\text{AgNO}_3$ 'tür.  $\text{AgNO}_3$ 'e dayanan titrimetrik metotlara **arjantometrik titrasyonlar** adı verilir. Örneğin tek bir anyon için titrasyon eğrileri, kuvvetli asitler ve kuvvetli bazlarla ilgili titrasyon eğrilerine benzer şekilde oluşturulur. Klorür, bromür ve siyanür tayininde **kromat iyonu indikatör olarak kullanılır**. İndikatör, eşdeğerlik noktası bölgesinde,  $\text{Ag}^+$  iyonu ile tuğla kırmızısı renginde  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  çökeleği vermek üzere reaksiyona girer.





## Deneyde kullanılan kimyasallar

**Potasyum kromat ( $K_2CrO_4$ ) indikatörü:** 50 g ( $K_2CrO_4$ ) bir miktar distile suda çözülür. Belirli bir kırmızı çökelek oluşuncaya kadar  $AgNO_3$  çözeltisi ilave edilir ve 12 saat bekletilir. Çözelti filtlenerek, 1 L'ye tamamlanır.

**0.0141 N  $AgNO_3$  standart çözeltisi:** 2.395 g  $AgNO_3$  distile suda çözülür ve 1 L'ye tamamlanır.

## Numunede girişim yapabilecek unsurlar var ise, bu girişimlerin giderilmesi için kimyasal çözeltiler:

- √  $Al(OH)_3$  süspansiyonu: Alüminyum Hidroksit Süspansiyonu: 125 g alüminyum potasyum sülfat ( $AlK(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ) veya alüminyum amonyum sülfat ( $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ) 1 L distile suda çözülür.  $60^\circ C$  sıcaklığa kadar ısıtılıp yavaş yavaş 55 mL derişik amonyum hidroksit ( $NH_4OH$ ) ilave edilir. 1 saat bekletilir. Daha sonra karışım büyük bir şişeye aktarılır ve çökelek klorür içermeyene kadar distile su ile yıkanır. Taze olarak hazırlandığında süspansiyon yaklaşık 1 L hacim kapsar.
- √ Fenolftalein İndikatör Çözeltisi
- √ Sodyum Hidroksit ( $NaOH$ ), 1 N
- √ Sülfürik Asit ( $H_2SO_4$ ), 1 N
- √ Hidrojen Peroksit ( $H_2O_2$ ), % 30'luk

## Deneyin yapılışı

100 mL numune veya 100 mL'ye seyreltilmiş numune alınır.

- Eğer numune renkli ise, 3 mL  $Al(OH)_3$  süspansiyonu ilave edilir, karıştırılır, dinlendirilir, filtrelenir ve yıkanır. Filtrat ve yıkama suları birleştirilir.
- Eğer numunede sülfür, sülfid veya tiyosülfat mevcut ise, 1 mL  $H_2O_2$  ilave edilir ve 1 dakika karıştırılır.

pH'ı 7–10 civarında olan numuneler doğrudan titre edilir. pH'ları bu aralıkta olmayan numunelerin pH'ları  $NaOH$  veya  $H_2SO_4$  ile ayarlanır.

Numuneye 1 mL  $K_2CrO_4$  indikatör çözeltisi ilave edilir (sarı renk oluşur).

0.0141 N  $AgNO_3$  çözeltisi ile tuğla kırmızısı rengin meydana geldiği son noktaya kadar titre edilir. Şahit numune ile aynı titrasyon işlemi tekrarlanır.

### **Sonuç**

Hazırlanan 0.0141 N  $AgNO_3$  çözeltisinin 1 mL'si 0.5 mg  $Cl^-$ 'e eşdeğerdir. Aşağıdaki formül kullanılarak numunedeki  $Cl^-$  konsantrasyonu tayin edilir.

$Cl^-$  (mg/L) = [(Numune için yapılan sarfiyat-Şahit numune için yapılan sarfiyat) x (0.5 mg  $Cl^-$ /1 mL sarfiyat)/100 mL numune]x1000 mL/1 L

**NaCl cinsinden sonuç (mg/L) =  $Cl^-$  (mg/L) x (58.5 mg NaCl/35.5 mg  $Cl^-$ )**

## UV-Visible SPEKTROFOTOMETRE İLE Cr(VI) TAYİNİ

### Giriş

Işın, uzayda elektromanyetik dalgalar halinde çok büyük bir hızla yayılan bir enerji şeklidir. Bu enerji şeklinin en kolay hissedilen formları, görülen ışınlar (ışık) ve ısı ışınlarıdır. Gama ışınları, ultraviyole ışınları (UV), mikrodalgalar ve radyo frekansları varlıkları daha zor anlaşılabilen ışınlardır. UV ışınlarının dalga boyları 200-400 nm, görünür bölge ışınlarının dalga boyları ise 400-800 nm arasındadır.

Şeffaf bir ortamdan geçen elektromanyetik ışımının bazı frekanslarının şiddetinin seçimli olarak o ortamda bulunan bir kimyasal tür tarafından azaltılmasına *absorpsiyon* adı verilir. Elektromanyetik ışımaya, şeffaf ortamdan geçerken, ışımının bir kısmı dağılır, bir kısmı yansır bir kısmı da absorplanır. Bu durum aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir.

$$I_0 = I + I_a + I_d + I_y$$

Burada  $I_0$ : şeffaf ortama gelen ışın demetinin şiddeti,  $I$ : çözültiden çıkan ışın demetinin şiddeti,  $I_a$ ,  $I_d$ ,  $I_y$  ise sırasıyla absorplanan, dağılan ve yansıyan ışın şiddetini ifade etmektedir. Bunlardan  $I_d$  ve  $I_y$  ihmal edilecek kadar az olduğundan yukarıdaki eşitlik  $I_0 = I + I_a$  şeklinde ifade edilebilir. Bu bağıntı ile ilk ilgilenen bilim adamları Beer ve Lambert-Bouger olmuştur. Beer ve Lambert-Bouger'e göre, monokromatik bir ışın için, absorbans ( $A$ ), ışımının çözülti içinde aldığı yol ( $b$ ) ve absorplayıcı türün konsantrasyonu ( $C$ ) ile doğru orantılıdır. Bu ilişki aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$A = \log (I_0/I) = a.b.C$$

Burada  $a$ , *absorptivite* adı verilen bir sabittir. Absorptivitenin birimi,  $b$  ve  $C$ 'nin birimlerine bağlıdır.  $b$  cm ve  $C$  de g/L cinsinden verilir ise  $a$ 'nın birimi, L/(g.cm)'dir.  $b$  cm ve  $C$  de mol/L cinsinden verilir ise *absorptivite* yerine *molar absorpstivite* terimi kullanılır ve  $\epsilon$  ile gösterilir ( $A = \epsilon.b.C$ ). Geçirgenlik, bir ışın demetinin çözültiden geçen kısmının çözültiye gelen kısmına oranı olarak ifade edilir ve  $T=I/I_0$  ifadesi ile hesaplanır. Absorbans ( $A$ ) ve geçirgenlik ( $T$ ) arasında,  $A = \log (1/T)$  bağıntısı vardır.

## Deneyin amacı

1,5-difenil karbazit ile Cr(VI)'nın oluşturduğu kompleksin 540 nm dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyona dayanarak UV-vis spektrofotometre ile sudaki Cr(VI) konsantrasyonunu tayin etmektir.

## Kullanılan Araç ve Gereçler

- Genel laboratuvar malzemeleri
- UV-visible spektrofotometre

## Kullanılan çözeltiler ve kimyasallar

- 1,5-difenil karbazit çözeltisi: 0.25 g 1,5-difenil karbazit 50 mL asetonda çözülerek renkli şişede saklanır.
- Cr(VI) standart çözeltileri: UV-vis spektrofotometrenin kalibrasyonu için 5 ppm'lik Cr(VI) çözeltisinden sırasıyla 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 ve 1.0 ppm'lik Cr(VI) standart çözeltileri hazırlanır.
- (1:1, v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi (d=1.84 g/mL'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten hazırlanır) ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%85'lik, d=1.685 g/mL).

## Deneyin yapılışı

0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 ve 1.0 ppm'lik Cr(VI) standart çözeltileri hazırlamak için 5 ppm'lik Cr(VI) standart çözeltisinden sırasıyla 2, 6, 10, 14, 18 ve 20 mL alınır ve 100 mL'lik balon jojeye boşaltılır. Üzerine sırasıyla, 2 mL (1:1, v:v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 5 damla H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltilerinden ilave edilerek hacim distile su ile 100 mL'ye tamamlanır. Çözeltilerin üzerine 2 mL 1,5-difenil karbazit çözeltisinden ilave edilerek 5 dakika beklenir. 540 nm dalga boyunda UV-vis spektrofotometrede her bir standart çözeltinin absorbans değeri okunur. Okunan absorbans değerleri kaydedilir. Her bir standart çözelti konsantrasyonuna karşı okunan absorbans değeri ile kalibrasyon doğrusu oluşturulur ve bu doğrunun denklemi belirlenir.

Kalibrasyon çözeltilerine uygulanan ön işlemler, Cr(VI) konsantrasyonu bilinmeyen numuneye de uygulanır ve renk oluşumu sağlanır. 540 nm’de numunenin absorbans değeri okunarak, kalibrasyon denklemi ile Cr(VI) konsantrasyonu tayin edilir.

### **Sorular**

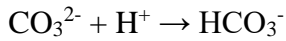
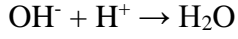
1. Absorpsiyon nedir?
2. Şeffaf bir ortamdan geçen bir elektromanyetik ışın nasıl değişimlere uğrar?
3. UV-visible spektrofotometre ile sudaki Cr(VI) tayininin esası nedir?

## ALKALİNİTE TAYİNİ

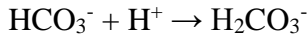
### Giriş

Suyun alkalinitesi, o suyun asitleri nötralize edebilme kapasitesi olarak tanımlanır. Alkalinite, sudaki karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) ve hidroksit ( $\text{OH}^-$ ) iyonlarından kaynaklanır. Sulardaki alkaliniteyi tayin etmek için, standart bir asit çözeltisi ile uygun indikatör veya elektrot yardımıyla, belirlenen bir pH dönüşüm noktasına kadar titrasyon yapılır. Titrasyonda indikatör kullanılması durumunda, alkalinite, kullanılan indikatör (fenol ftalein ve metil oranj) cinsine göre iki genel tür ile **mg CaCO<sub>3</sub>/L** birimi ile ifade edilir.

**Fenolftalein alkalinitesi:** Sudaki  $\text{OH}^-$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonları var ise, suyun pH'ı 10'un üzerindedir. Titrasyon sırasında fenolftaleinin dönüm noktası olan pH 8.3'e gelindiğinde su numunesinde aşağıdaki tepkimeler gerçekleşmiştir:



**Metil oranj alkalinitesi:** pH 8.3'ten, pH 4.5'e yani metil oranjın dönüm noktasına kadar gerçekleşen titrasyon sonucunda aşağıdaki tepkimeye göre  $\text{HCO}_3^-$  iyonu karbonik asite dönüşür.



Suyun alkalinitesi, esas olarak bikarbonat, karbonat ve hidroksit iyonları konsantrasyonlarının toplamı ile ifade edilir. Sulardaki amonyak, borat, fosfat, silikat ve organik anyonlar gibi diğer tamponlayıcı maddeler doğal sularda çok az bulduklarından, bunların alkaliniteye katkısı genellikle ihmal edilir.

Çevre Mühendisliğinde alkalinite verileri; koagülasyon, suyun tamponlama kapasitesi ve korozyon kontrolü gibi konularda özellikle önemlidir.

### Deneyin amacı

Sudaki alkalinite tür ve miktarını tayin etmektir.

### *Kullanılan Araç ve Gereçler*

- Genel laboratuvar cam malzemeleri

### *Kullanılan Kimyasallar*

- 0.1 N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi: %98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten 2.8 mL alınır ve 1 L'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 mL'si 5 mg CaCO<sub>3</sub>'e eşdeğerdir.
- 0.02 N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi: 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden 200 mL alınır ve 1 L'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 mL'si 1 mg CaCO<sub>3</sub>'e eşdeğerdir.
- Metil oranj indikatörü: 0.1 g metil oranj 200 mL saf suda çözülür.
- Fenolftalein indikatörü: 1 g fenol ftalein 100 mL alkolde çözüldükten sonra üzerine 100 mL saf su ilave edilir.

### **Deneyin yapılışı**

#### **İndikatörler yanında titrasyon ile alkalinite tayini**

Uygun miktarda alınan numunenin üzerine 2-3 damla fenol ftalein indikatörü ilave edilerek, 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile numune rengi pembeden renksiz dönmeye kadar titre edilir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sarfiyatı fenol ftalein alkalinitesi olarak kaydedilir. Eğer fenol ftalein indikatörü ilave edildiğinde numunede renk değişimi olmuyor ise, numunede fenol ftalein alkalinitesi yok demektir. Aynı numune üzerine 2-3 damla metil oranj indikatörü ilave ederek bürette kalan yerden titrasyona devam edilir. Numune rengi turuncudan kırmızıya döndüğü anda titrasyon bitirilir. Büretten okunan toplam sarfiyat toplam alkalinite hesabında kullanılır.

#### **pH metre yardımıyla titrasyon**

Numune içine pH elektrodu daldırılır. 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile yukarıda ifade edilen dönüm noktalarına kadar titrasyona devam edilir ve sonuç kaydedilir.

*Alkalinite değerinin 20 mg CaCO<sub>3</sub>/L den daha az olan numuneler için, 0.02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> standart çözeltisi ile titrasyon yapılır.*

#### **Sonuç**

Hazırlanan 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin 1 mL'si 5 mg CaCO<sub>3</sub>'e eşdeğerdir. Aşağıdaki formül kullanılarak numunedeki alkalinite türleri bulunur.

**Fenolftalein alkalinitesi (mg CaCO<sub>3</sub>/L) = [Fenolftalein dönüm noktasına kadar yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sarfiyatı (mL) x (5 mg CaCO<sub>3</sub>/1 mL sarfiyat)/ .... mL numune]x1000 mL/1 L**

**Metil oranj alkalinitesi (mg CaCO<sub>3</sub>/L) = [Metil oranj dönüm noktasına kadar yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sarfiyatı (mL) x (5 mg CaCO<sub>3</sub>/1 mL sarfiyat)/..... mL numune]x1000 mL/1 L**

## SERTLİK TAYİNİ

### Giriş

Bir suyun sertliği, genel olarak suyun içinde çözülmüş olan kalsiyum veya magnezyum iyonlarından kaynaklanır ve suyun sabunu çökeltme kapasitesi olarak ifade edilebilir. Ca(II) ve Mg(II) dışında suda bulunabilen diğer çok değerlikli metal iyonları da sertlik oluşturmalarına rağmen, bu sertlik Ca(II) ve Mg(II) iyonlarının oluşturduğu sertlik yanında ihmal edilebilir.

Sertlik, Ca(II) ve Mg(II) iyonlarının, CaCO<sub>3</sub> cinsinden toplam konsantrasyonları olarak da ifade edilebilir. Kalsiyum bikarbonat (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ve magnezyum bikarbonat (Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) geçici sertliği oluştururken, bu iyonların klorürlü, nitratlı, sülfatlı türleri ise kalıcı sertliği oluşturmaktadır. Her iki tür sertliğin toplamı ise toplam sertlik olarak isimlendirilebilir. Geçici sertlik bikarbonatlardan kaynaklandığı için, suların kaynatılması ile giderilebilir. Buna karşılık, kalıcı sertlik suların kaynatılması ile giderilemez. Sertlik genellikle “mg CaCO<sub>3</sub>/L” birimi ile ifade edilir.

Doğal sulardaki sertlik, suyun jeolojik formasyon ile teması sonucu oluşur. Yağmur suları çözülmüş halde atmosfer gazlarını içerebileceğinden pH’sı düşer. Bu türdeki sular, yere düştüğünde jeolojik yapıdaki (toprak ve kayalardaki) bazı bileşenleri çözer. Ancak, yağmur suyunun pH’ı, sularda sertlik oluşturan maddelerin hepsini çözüp bünyesine alması için yeterli değildir. Sertlik oluşturan +2 değerlikli iyonların (özellikle Ca(II) ve Mg(II)) büyük bir kısmının suya geçmesi için gerekli olan asidik şartlar, topraktaki bakteri faaliyetleri sonucu oluşan CO<sub>2</sub> gazının suda çözünmesinden kaynaklanmaktadır.

Sulardaki sertlik, (i) hesap yöntemi ve (ii) titrant olarak EDTA’nın kullanıldığı volumetrik analiz yöntemleri ile tayin edilebilir. Hesap yöntemi, bütün sulara uygulanabilir. Bu yöntemin esası, su içinde sertliği oluşturan metal iyonlarının konsantrasyonlarının “CaCO<sub>3</sub>” türünden tayin edilip toplanmasıdır. Sonuç, mg CaCO<sub>3</sub>/L olarak belirtilebilir. Volumetrik tayinde, etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) veya bunun sodyum tuzları titrant olarak kullanılmaktadır. pH’ı 10’a ayarlanan ve içerisinde kalsiyum ve magnezyum bulunan numuneye Eriochrome Black T indikatörü ilave edilirse çözelti kırmızı bir renk alır. Bu çözelti EDTA ile titre edilirse, Ca(II) ve Mg(II) iyonları EDTA ile suda çözünebilir kompleks meydana getirir. Reaksiyonun tamamlandığı son titrasyon noktasında renk, kırmızı renkten maviye döner.



Sert sular, çok miktarda sabun tüketimine ve sıcak su borularında, ısıtıcılarda ve kazanlarda kireç birikimine sebep olmaktadır.

### **Deneyin amacı**

Sulardaki toplam sertliğin volumetrik olarak tayin edilmesidir.

### **Deneyde kullanılan kimyasallar**

*EDTA çözeltisi (0.01 M):* 3.75 g EDTA tartılır. Çözeltinin pH'ını yaklaşık 10.5 civarına ayarlamak için 17 mL 1 M NaOH ile birlikte çözülerek balon jode 1 L'ye distile su ile tamamlanır.

*EDTA'nın ayarlanması için standart çözelti (200 mg/L):* 0.2 g saf CaCO<sub>3</sub> tartılır. Platin kapsüle konur. Saf HCl ile 3 defa asitlendirilir, uçurulur, distile su ile yıkanarak 1 L'ye tamamlanır.

*NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl tampon çözeltisi:* 65 g NH<sub>4</sub>Cl ve 400 mL amonyak içerisinde çözülür ve distile su ile 1 L'ye tamamlanır.

*Eriochrome Black T indikatörü:* 0.2 g Eriochrome Black T ve 80 g NaCl bir havanda pudra haline getirilir, koyu renkli bir şişede muhafaza edilir.

*EDTA çözeltisinin (0.01 M) ayarlanması:* Standart sert sudan 3 adet 100 mL'lik numune erlene alınarak kalsiyum sertlik tayini yöntemine göre yaklaşık çözeltinin sarfiyatları belirlenir.

### **Deneyin Yapılışı**

Bir behere 25 mL numune alınır. Numune pH'ının 10'a gelmesi için üzerine 1 mL tampon çözelti ilave edilir. Bir spatül ucu kadar toz indikatör numuneye ilave edilir. Sonra sarı-kırmızımsı renk mavi renge dönüncüye kadar 0.01 M EDTA çözeltisi ile titrasyon işlemi yapılır.

*Hesaplama işlemi aşağıdaki eşitlik kullanılarak yapılır:*

$$\text{Toplam sertlik (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{A \cdot B \cdot 1000}{V}$$

A = 0.01 M EDTA çözeltisinin sarfiyatı, mL

B = 1 mL EDTA çözeltisinin mg CaCO<sub>3</sub> türünden eşdeğeri,

V = Numune hacmi, mL

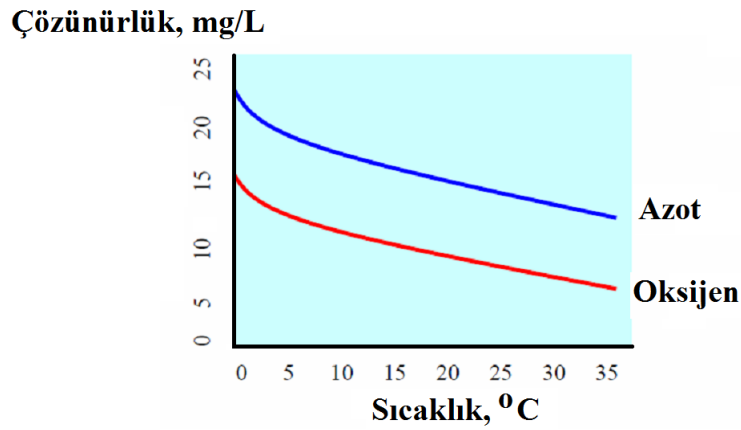
### **Sorular**

1. Sulardaki sertliğin tayini için kullanılan yöntemler nelerdir?
2. EDTA çözeltisinin titrant olarak kullanıldığı volumetrik yöntem ile sertlik tayininde pH'ın önemi nedir?
3. Sulardaki sertlik tayininin Çevre Mühendisliği açısından önemi nedir?
4. Sulardaki sertliğin sebep olduğu olumsuzluklar nelerdir?

## ÇÖZÜNMÜŞ OKSİJEN TAYİNİ

### Giriş

Atmosferdeki tüm gazlar suda belli bir seviyeye kadar çözünebilirler. Azot ve oksijen suda zayıf çözünen gazlardır. Su ile kimyasal reaksiyona girmedikleri için çözünlükleri doğrudan kısmi basınçları ile orantılıdır. Bu sebepten dolayı, verilen sıcaklıkta doymun halde bulunan miktarlarını hesaplamak için *Henry Kanunu* kullanılabilir. Azot ve oksijenin her ikisinin çözünlüğü de doğal sular için ilgilenilen değerin üzerindeki sıcaklıklar ile önemli oranda değişir. Şekil 1.'de 760 mm-Hg (1 atm) basıncındaki havayla dengede olunması durumunda, azot ve oksijenin saf sudaki çözünlüklerinin sıcaklık ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil 1. 760 mm-Hg basınçta hava ile doymuş saf suda oksijen ve azotun çözünlüklerinin sıcaklık ile değişimi.

Tuzlu sulardaki çözünlük daha düşüktür. Tatlı sularda 1 atm basınç altında atmosferik oksijenin çözünlüğü 0 °C'de 14.6 mg/L iken 35 °C'de 7 mg/L'ye kadar azalmaktadır. Biyolojik oksidasyonun hızı sıcaklıkla arttığından dolayı oksijen ihtiyacı da buna bağlı olarak artmaktadır. Bu sebepten dolayı, oksijenin suda en az çözünebilir olduğu sıcaklıklar önem taşımaktadır. Doğal sulardaki çözülmüş oksijenin yetersizliği ile ilgili kritik şartların çoğu, sıcaklığın yüksek ve oksijen çözünlüğünün minimum olduğu yaz aylarında meydana gelmektedir.

Sularda çözülmüş oksijen konsantrasyonu, sulardaki biyolojik değişimlerin *aerobik* veya *anaerobik* mikroorganizmaların hangisi tarafından gerçekleştirileceğini belirleyen önemli bir faktördür. Aerobik mikroorganizmalar, serbest oksijeni organik maddelerin oksidasyonu için kullanıp zararsız son ürünler oluştururken, anaerobik mikroorganizmaların

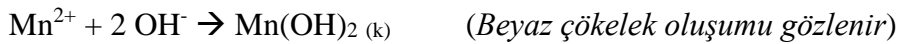
organik maddeleri kullanmaları için çözülmüş oksijene ihtiyaçları yoktur. Anaerobik şartlarda, genellikle sülfat gibi belirli inorganiklerin indirgenmesi aracılığıyla organik maddelerin ayrışma reaksiyonları gerçekleşir ve meydana gelen son ürünler genellikle rahatsız edicidir. Bunun için doğada, aerobik mikroorganizmalar için uygun koşulların sağlanması önemlidir. Aksi takdirde anaerobik mikroorganizmalar baskın hale gelecek ve bu durum rahatsız edici şartların oluşmasına yol açacaktır.

Çözülmüş oksijen ölçümleri, BOİ testinin de temelini oluşturduğundan dolayı, bu ölçümler evsel ve endüstriyel atıksuların kirlilik miktarlarının belirlenmesi ve değerlendirilmesi için önem taşımaktadır.

Çözülmüş oksijen tayininde, (i) Winkler yöntemi (iyodometrik metot ve onun modifikasyonları) ve (ii) çözülmüş oksijen elektrotları kullanılmaktadır. Hangi yöntemin kullanılacağı, numunedeki girişim yapan maddelere, dedeksiyon limitine ve laboratuvar imkanlarına bağlıdır.

### **Winkler yöntemi**

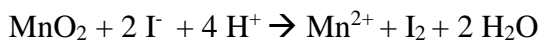
Winkler yönteminde, analiz edilen numunede çözülmüş oksijen mevcut değil ise, numuneye  $MnSO_4$  ve  $(NaOH + KI)$  çözeltilerinden ilave edildiğinde beyaz  $Mn(OH)_2$  çökeleği oluşur.



Analiz edilen numunede çözülmüş oksijen mevcut ise,  $Mn^{2+}$ 'nin bir kısmı,  $Mn^{4+}$ 'e yükseltgenir ve kahverengi renkte  $MnO_2$  çökeleği oluşur.



Analiz edilen numunedeki tüm oksijenin reaksiyona girebilmesi için numuneyi yeterli bir süre (20 s kadar) salladıktan sonra oluşan  $MnO_2$  flokları çökmeye bırakılır. Üstte berrak bir sıvı ve altta çökelek ayrılır. Daha sonra numuneye sülfürik asit ilave edilerek, asidik şartlarda  $MnO_2$ 'nin  $I^-$ 'ü oksitleyerek, serbest  $I_2$ 'nin oluşması sağlanır.



Numune şişesinin ağzı kapatıldıktan sonra reaksiyonun tamamlanması ve oluşan iyodun numunede homojen bir şekilde dağılması amacıyla numune şişesi 10 s kadar sallanmalıdır. Daha sonra numunenin 200 mL'lik kısmı standart tiyosülfat çözeltisi (0.025 N) ile titre edilir. *Titrasyonda sarf edilen tiyosülfat çözeltisinin her 1 mL'si numunedeki 1 mg/L çözülmüş oksijen konsantrasyonuna eşdeğerdir.*

Numunede bulunabilen  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  gibi yükseltgen özellikteki bileşenler,  $\text{I}^-$ 'ü,  $\text{I}_2$ 'ye yükseltgerler. Bu durum, çözülmüş oksijen konsantrasyonu için doğru olan değerden daha yüksek sonuçların elde edilmesine neden olur.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  gibi indirgen bileşenler ise  $\text{I}_2$ 'yi,  $\text{I}^-$ 'a indirgerler ve daha düşük sonuçların elde edilmesine sebep olurlar. Bu tür girişimleri önlemek için modifiye edilmiş Winkler yöntemleri kullanılmaktadır.

### **Deneyin amacı**

Winkler yöntemi ile sudaki çözülmüş oksijen konsantrasyonunun tayin edilmesidir.

### **Kullanılan kimyasallar ve çözeltiler**

**Mangan sülfat çözeltisi:** 480 g  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  veya 400 g  $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  veya 364 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bir miktar saf suda çözülür ve çözelti hacmi 1 L'ye tamamlanır.

**Alkali-iyodür-azotür çözeltisi:** 500 g NaOH ve 135 g NaI saf suda çözülür ve hacim 1 L'ye tamamlanır. Bu çözeltiliye, 10 g  $\text{NaN}_3$ 'ün 40 mL saf su çözünmesiyle hazırlanmış çözeltisi ilave edilir.

**Sülfürik asit çözeltisi:** %98'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi.

**Nişasta çözeltisi:** 2 g nisasta, koruyucu olarak 0.2 g salisilik asit ilave edilerek 100 mL sıcak saf suya ilave edilir ve iyice karıştırılır.

**Sodyum tiyosülfat stok çözeltisi (0.10 N):** 6.205 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  saf suda çözülür. Bu çözeltiliye, 1.5 mL 6 N NaOH veya 0.4 g katı NaOH ilave edilir, çözülür ve hacmi 1 L'ye tamamlanır.

**Standart sodyum tiyosülfat çözeltisi (0.025 N):** 0.10 N stok sodyum tiyosülfat çözeltisinden 250 mL alınarak hacmi 1 L'ye tamamlanır. 0.025 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin her 1 mL'si, 0.2 mg çözülmüş oksijene eşdeğerdir. Bu çözeltinin standardizasyonu, 200 mL'sinde {poyasyum bi-iyodat (20 mL 0.025 N), KI (2 g) ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 mL, 6 N)} içeren çözeltiliye karşı

yapılır. İndikatör olarak nişastanın kullanıldığı titrasyonda yaklaşık 20 mL 0.025 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  harcanmalıdır. Harcanan tiyosülfat çözeltisi miktarına göre çözeltinin faktörü hesaplanır.

### **Deneyin Yapılışı**

300 mL'lik çözünmüş oksijen şişesi, su numunesi ile tamamen doldurulur. Şişenin içinde hava kabarcığı kalmamalıdır. Şişenin kapağı açılarak mangan sülfat çözeltisinden 1 mL ilave edilir. Daha sonra, alkali-iyodür-azotür çözeltisinden 1 mL alınarak, şişenin dibinden bir pipet yardımı ile ilave edilir. Şişenin kapağı kapatılarak 15-20 defa alt-üst edilerek karıştırma işlemi yapılır. Çökelek oluştuğunda şişenin kapağı açılarak derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinden 1 mL ilave edilir ve kapak tekrar kapatılır, ters-düz edilerek karıştırılır. Böylece, daha önce oluşmuş çökeleğin tamamen çözünmesi sağlanır. Çökelek çözüldükten sonra şişedeki çözeltiden 200 mL alınarak, 0.025 N tiyosülfat çözeltisi ile açık sarı renge kadar titre edilir. Daha sonra, indikatör olarak iki damla nişasta çözeltisinden ilave edilir. Oluşan mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir ve tiyosülfat sarfiyatı kaydedilir. 0.025 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin her 1 mL'sinin, 0.2 mg çözünmüş oksijene eşdeğer olduğu ve 200 mL numune hacmi dikkate alınarak numunedeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu mg/L biriminde tayin edilir.

### **Sorular**

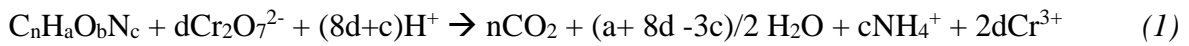
1. Çözünmüş oksijen tayini ne için önemlidir?
2. Aerobik ve anaerobik şartlar ne demektir?
3. Çözünmüş oksijen tayini için hangi yöntemler kullanılmaktadır?
4. Winkler yöntemi ile çözünmüş oksijen tayini hangi temel prensiplere dayanmaktadır.
5. Winkler yöntemi ile çözünmüş oksijen tayininde girişim yapan maddeler nelerdir?

## KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ) TAYİNİ

### Giriş

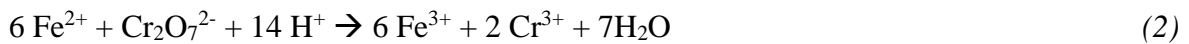
Kimyasal oksijen ihtiyacı deneyi, evsel ve endüstriyel atıksuların organik kirlilik derecesini belirlemede kullanılmaktadır. Bu deneyde, birkaç istisna dışında, asidik şartlar altında organik maddeler kuvvetli oksitleyiciler ile oksitlenirler. KOİ'nin belirlenmesi sırasında, numunedeki organik maddeler, biyolojik olarak bozunabilirliğine bakılmaksızın, kimyasal olarak oksitlenerek karbondioksit ve suya dönüştürülür. Buna bağlı olarak, bir atıksu numunesi için KOİ değeri her zaman BOİ değerinden büyüktür. Biyolojik olarak bozunmaya dayanıklı organik maddeleri içeren atıksu numuneleri için KOİ ve BOİ değerleri arasındaki fark daha da fazla olacaktır.

KOİ deneyinin en önemli avantajı, kısa sürede yapılmasıdır. BOİ deneyi için 5 gün gerekirken, KOİ deneyi yaklaşık 3 saat içinde tamamlanabilmektedir. Bu avantajından dolayı, KOİ deneyi çoğu zaman BOİ deneyi yerine kullanılmaktadır. KOİ deneyinde, organik maddeleri tamamen oksitleme kapasitesinden dolayı en yaygın kullanılan kimyasal oksitleyici potasyum dikromattır. Kuvvetli asidik çözeltilerde dikromat iyonu oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptir. Oksidasyon reaksiyonu eşitlik (1)'de verilmiştir.



$d = (2n/3 + a/6 - b/3 - c/2)$ 'ye eşittir.

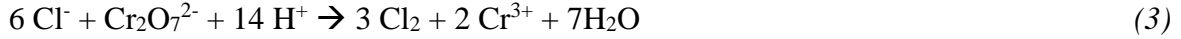
KOİ deneyinde, oksitleyicinin fazla miktarda kullanılması gerektiğinden, organik maddelerin oksitlenmesinde kullanılan miktarı belirlemek için, reaksiyon tamamlandıktan sonra geriye kalan (bakiye) oksitleyici miktarının tayin edilmesi gerekir. Bu amaç için indirgen maddeler kullanılmaktadır. Bakiye potasyum dikromatın ölçülmesinin oldukça kolay olması önemli bir diğer avantajıdır. Bakiye dikromat miktarının tayini için indirgen olarak  $Fe^{2+}$  oldukça etkilidir. Bunun için demir amonyum sülfat (DAS) çözeltisi kullanılmaktadır. Demir amonyum sülfat ve dikromat arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının eşdeğerlik noktalarında, yükseltgenme-indirgenme potansiyelinde oldukça belirgin bir değişiklik gözlenir. Bu değişikliği gözleyecek

bir enstrüman yok ise uygun bir indikatör de kullanılabilir.  $Fe^{2+}$  tarafından  $Cr^{6+}$ 'nın indirgenmesinde ferroin indikatörü kullanılmaktadır.

Dikromat ile aynı ortamda bulunması durumunda indirgen özellik gösteren bazı iyonlar, KOİ deneyi sırasında oksitlenirler (eşitlik 3) ve KOİ sonucunun hatalı (olduğundan daha yüksek) çıkmasına sebep olurlar. Atıksu numunelerinde yüksek konsantrasyonda bulunabilen klorür iyonu bu tür iyonlar arasında en sık karşılaşılan iyondur.



Deney sırasında, numuneye civa sülfat ilave edilerek klorür girişimi önlenabilir. Civa iyonu klorür iyonu ile civa klorür kompleksini oluşturur (eşitlik 4). Civa klorür kompleksi oldukça zayıf iyonize olur. Başka bir ifade ile, fazla civa iyonları varlığında, klorür iyonu konsantrasyonu çok küçük olduğu için dikromat ile okside olmaz ve girişim yapma özelliği ortadan kaldırılmış olur.



KOİ deneyi, endüstriyel atıksuların analizinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. BOİ sonucu ile birlikte kullanıldığında, KOİ sonucu atıksu numunelerinde biyolojik olarak parçalanmaya dirençli organik maddelerin belirlenmesine de imkan sağlar. Kısa sürede sonuç alındığı için, arıtma tesislerinin işletilmeleri sırasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

### **Kullanılan Kimyasallar**

*Potasyum dikromat çözeltisi (0.0417 M):* 103 °C'de iki saat süreyle kurutulmuş olan  $K_2Cr_2O_7$ 'den 12.259 g tartılarak bir miktar saf suda çözülür ve hacim 1 L'ye tamamlanır.

*$Ag_2SO_4 + H_2SO_4$  çözeltisi:* 1 kg derişik sülfürik asit içinde 5.5 g  $Ag_2SO_4$  çözülür. Gümüş sülfatın asit içerisinde tamamen çözünmesi için 1-2 gün bekletilmesi gerekir.

*Ferroin indikatörü:* 1.485 g fenantrolin monohidrat ve 695 mg  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  bir miktar saf suda çözülür ve hacim 100 mL'ye tamamlanır.

*Demir amonyum sülfat çözeltisi (DAS) (0.25 M):* 98 g  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  bir miktar saf suda çözülür. Üzerine çalkalayarak kontrollü bir şekilde 20 mL derişik sülfürik asit eklenir, soğutulur ve hacim 1 L'ye tamamlanır.



*DAS standardizasyonu:* Standart  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinden 10 mL alınarak 100 mL'ye seyreltilir. Üzerine derişik  $H_2SO_4$ 'ten 30 mL ilave edilir ve soğumaya bırakılır. 2-3 damla ferroin indikatörü kullanılarak yapılan titrasyonda, harcanan  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi hacminden DAS çözeltisinin konsantrasyonu tayin edilir.

DAS Konsantrasyonu (M) = (mL sarfiyat) x 0.0417 \* 0.25/titrasyonda kullanılan DAS hacmi (mL)

### **Deneyin Yapılışı**

50 mL numune bir pipet yardımıyla 250 mL'lik şilifli bir erlene alınır. Numunedeki KOİ'nin yüksek olduğu tahmin ediliyorsa, uygun bir oranda numunenin seyreltmesi yapılarak deneye başlanır. Erlene, 1.0 g civa sülfat ( $HgSO_4$ ) konulur. Erlen, musluk altında soğutma işlemi yapılarak içine ( $H_2SO_4+Ag_2SO_4$ ) çözeltisinden 5 mL ilave edilir.  $HgSO_4$  tamamı çözülmelidir. Erlene, bir pipet yardımıyla standart  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinden 25 mL ilave edilir ve karıştırılır. Sonrasında, erlen, geri soğutucuya takılır.  $H_2SO_4+Ag_2SO_4$  çözeltisinden 70 mL alınarak soğutucunun üst ağzından yavaşça boşaltılır. Isıtıcı açılır ve kontrollü olarak 5 dakika içinde en yüksek dereceye getirilir. Geri soğutucu yardımıyla, numune 2 saat süreyle kaynatılır. Reaksiyon sonunda, soğutucunun içi, şilifli erlenin içine yıkanır ve soğumaya bırakılır. Yıkama işlemi sonunda hacim değişeceğinden, toplam hacim belli bir değere tamamlanır. Soğuyan numune üzerine 2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilerek, standart DAS çözeltisi ile mavi-yeşilden, kırmızımsı kahverengi renk dönüşümüne ulaşana kadar titrasyon gerçekleştirilir. KOİ sonucu aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$KOİ \text{ (mg/L)} = (A-B) \times N \times 8000/V$$

Burada;

A: Şahit numunenin demir amonyum sülfat sarfiyatı, mL

B: Numunenin demir amonyum sülfat sarfiyatı, mL

N: Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi'dir.

### **Kaynaklar**

*C. N. Sawyer, P. L. McCarty, G. F. Parkin, (Çeviri Editörü: İ. Toröz), Çevre Mühendisliği ve Bilimi için Kimya, ISBN: 978-605-133-495-0.*

*APHA, AWWA, WEF, 1999, Standard methods for the examination of water and wastewater.*