



Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) *Chemical Oxygen Demand (COD)*

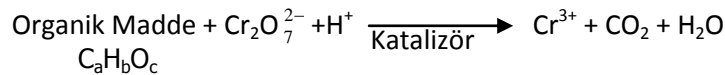
A. METODUN KAYNAĞI: Standard Methods, 1989, 5220 D.

B. METODUN ÖZETİ-UYGULANABİLİRLİĞİ VE GENEL BİLGİLER

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) sudaki yükseltgenbilir maddelerin kimyasal yolla oksitlenmeleri için gerekli oksijen miktarıdır. Evsel ve endüstriyel atıksuların (özellikle endüstriyel) kirlilik derecesini belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden biri kimyasal oksijen ihtiyacıdır. BOİ' den farklı olarak organik maddenin biyokimyasal reaksiyonlarla değil redoks reaksiyonlarıyla oksitlenmesi esasına dayanır. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler karbondioksit ve su; azotlu organik maddeler ise amonyak haline dönüşür. Elektron transferinin olmadığı reaksiyonlara giren maddelerin KOİ' sinden söz edilemez. KOİ' nin BOİ' ye en önemli üstünlüğü kısa sürede yürütülüp, sonuçlandırılmasıdır. BOİ' nin en az 5 gün sürmesine karşın KOİ' yi 3 saatte belirleyip değerlendirmek mümkündür.

Bir suya ait KOİ tayini sonucu, BOİ' den farklı olarak biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerdiğinden, KOİ her zaman BOİ' den büyük elde edilir. KOİ, nehir ve endüstriyel atıkların incelenmesi çalışmalarında önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Atıkların toksik madde içermemesi ve sadece kolaylıkla ayrışabilecek organik maddeleri içermesi halinde bulunan KOİ değeri, yaklaşık olarak nihai BOİ (karbonlu) değerine eşit çıkar.

BOİ' den farklı olarak deneyde harcanan oksijen kimyasal reaksiyonlar tarafından ortaya çıkarılır. Reaksiyon kuvvetli, yükseltgen bileşiklerin, asit ortamda, organikleri karbondioksit ve su gibi son ürünlere kadar oksitleyebilme özelliklerine dayandırılır. Genellikle kullanılan yükseltgen madde, potasyum di kromattır. Potasyum di kromattaki +6 değerli krom, +3 değerli krom haline indirgenirken organik maddedeki karbon, karbondioksit haline oksitlenir.

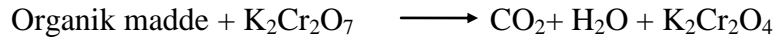


Bu deney, biyolojik hayat için zehirli maddeleri içeren ev ve endüstri orjinli artık suların organik madde konsantrasyonunun ölçülmesi için uygundur. Kimyasal olarak oksitlenebilecek bileşikler, biyolojik olarak oksitlenebileceklerden daha fazla olduğundan bir atık maddenin



KOI' si, BOI' sinden genel olarak daha büyüktür. Birçok kullanılmış su numunelerinde BOI ve KOI arasında korelasyon kurmak mümkündür.

Atık su numunesi H₂SO₄ ve standardize edilmiş K₂Cr₂O₇'in fazlası ile geri döngülü olarak 2-3 saat kaynatılır. Atık suda bulunan çoğu organik maddeler K₂Cr₂O₇ ile aşağıdaki reaksiyona girerler.



Bu esnada stokiyometrik olarak numune içindeki yükseltgenbilir maddeye eşdeğer miktarda K₂Cr₂O₇ kullanılır ve geriye kalan K₂Cr₂O₇, standard demir-2-amonyum sülfat ile titre edilerek bulunur. Harcanan K₂Cr₂O₇ oksitlenen organik madde miktarını gösterir. Oksitlenme derecesi organik maddelerin türüne ve konsantrasyonuna, K₂Cr₂O₇ ve H₂SO₄'in konsantrasyonuna, reaksiyon sıcaklığına ve zamanına bağlıdır. Bu nedenle şartların tam olarak sağlanması gerekir.

***KOİ testi özetle, sulardaki karbonlu maddelerin karbondioksit dönüşüne kadar ilave edilecek oksijeni ifade etmektedir. Testte oksijen yerine yüksek oksitleyici özellikte oksidant kimyasal kullanılır. Oksidasyonun hızlandırılması ve tamamlanması için kuvvetli asidik ve yükseltilmiş sıcaklık şartlarında, katalizörlerin de mevcudiyetinde reaksiyon gerçekleştirilir. Testte elde edilen bilgi ise, sudaki kirletici maddedeki karbonu gidermek için harcanan oksidant miktarıdır. Harcanan oksidant miktarı, oksijen ihtiyacı yani oksijen olarak ifade edilir. Sonuçta testle elde edilen oksijen ihtiyacı atıksuyun içindeki karbon miktarının (konsantrasyon) dolaylı bir ölçüsü olur.

C.GİRİŞİMLER VE GİDERİLMELERİ:

Uçucu düz zincirli alifatik organik bileşikler buhar fazında oldukları için oksitleyici sıvı ile temas edemezler. Bu nedenle kısmen oksitlenirler (düz zincirli asitler, alkoller ve aminoasitler); veya bazı organik bileşikler ise hiç oksitlenmezler (benzen,piridin,toluen gibi). Kısmen oksitlenebilen bileşikler Ag₂SO₄'ın katalizörlüğünde etkili bir şekilde oksitlenirler. Ag₂SO₄'ın klorür, bromür, iyodürle kısmen okside olabilen çökelekler vermesine rağmen halojenlerin sebep olduğu bu zorluk refluxing işleminden önce HgSO₄ ile kompleks



oluşturularak büyük bir oranda giderilir. 1g HgSO₄ 50 ml numune için kullanılırsa da, klorürü 2000 mg/l'den daha az olduğu bilinen numuneler için HgSO₄ miktarı azaltılabilir. (10 : 1, HgSO₄ : Cl⁻) 2000 mg/l'den daha fazla klorür içeren numunelerde bu test yapılamaz. Klorür iyonu K₂Cr₂O₇ ile reaksiyona girdiği için HgSO₄ kullanılarak iyonlaşmayan HgCl₂ şekline dönüştürülür

Nitrit iyonu konsantrasyonu sularda nadiren 1-2 mg/l'yi aştığı için sebep olduğu girişimler ihmal edilebilir (1.1 mg O₂ / mg NO₂-N). Nitritin sebep olduğu önemli girişimleri elimine etmek için numunedeki 1mg NO₂-N'a karşılık 10 mg sülfamik asit eklenir. Aynı işlemler blank için de yapılır.

S⁻², SO₃⁻², NO₂⁻, Fe⁺² gibi inorganik maddelerin de K₂Cr₂O₇ ile oksitlenmesi atıksuyun içerdiği organik maddelerin olduğundan daha fazla ölçülmesine neden olur. Bu iyonları çok fazla içeren numuneler için, stokiyometrik olarak KOİ değerinde düzeltme yapılabilir.

E- KULLANILAN REAKTİFLERİN VE STANDARDLARIN HAZIRLANMASI:

1-Parçalama Çözeltisi (Potasyum Dikromat - Civa Sülfat Çözeltisi) 33,3 g Civa Sülfat HgSO₄ 700 ml saf su ve 167 ml derişik H₂SO₄ (1,84 g/ ml) içinde çözülür. Soğutulmuş çözeltiye 10,216 g K₂Cr₂O₇ (105°C de 2 saat kurutulmuş) ilave edilir. Bu çözelti saf su ile 1 litre' ye tamamlanır.

2-Sülfirik Asit - Gümüş Sülfat Karışım Çözeltisi :10,12 g Gümüş Sülfat (Ag₂SO₄) 1 L H₂SO₄ (1,84 g / ml) içerisinde çözülür. Çözelti kullanmadan 1 gün önce hazırlanmalı ve renkli şişede saklanmalıdır.

3-Potasyum Hidrojen Ftalat (KHP) (HOOC₆H₄COOK) Stok KOİ Çözeltisi: 120°C'de sabit tartıma getirilmiş 0.425 g KHP saf suda çözülerek 500 mL' ye tamamlanır.

Teorik olarak 1mg KHP = 1.176 mg O₂ / mg. Bu çözelti 1000 mg O₂ / l'nin teorik KOİ'na sahiptir. Buzdolabında saklandığında 3 ay dayanıklıdır.

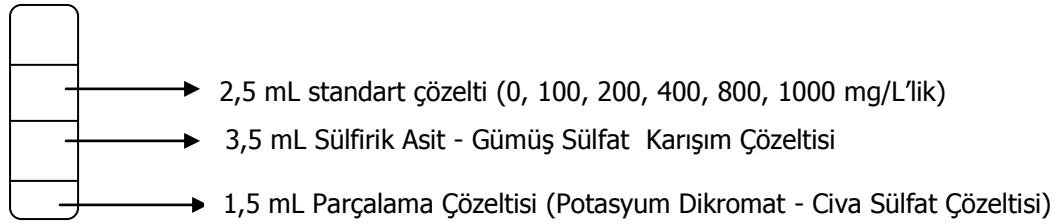
4-KOİ standartlarının hazırlanması: Stok KOİ çözeltisinden, 10 mL'lik tüplere KOİ 100-1000 aralığında olacak şekilde seyreltmeler yapılarak standartlar hazırlanır.



Tablo 1. KOİ Standartlarının Hazırlanması

(1000 mg/L)Stok Çözelti Miktarı	0 mL	1 mL	2 mL	4mL	8 mL	10 mL
Saf Miktarı	10 mL	9 mL	8 mL	6 mL	2 mL	0 mL
Toplam Hacim	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL
KOİ Konsantrasyonu (mg/L)	0 (ŞAHİT)	100	200	400	800	1000

Hazırlanan standart çözeltiler aşağıdaki şekilde reaktiflerle karıştırılıp 148 C⁰'de 2 saat ısınmaya bırakılır.



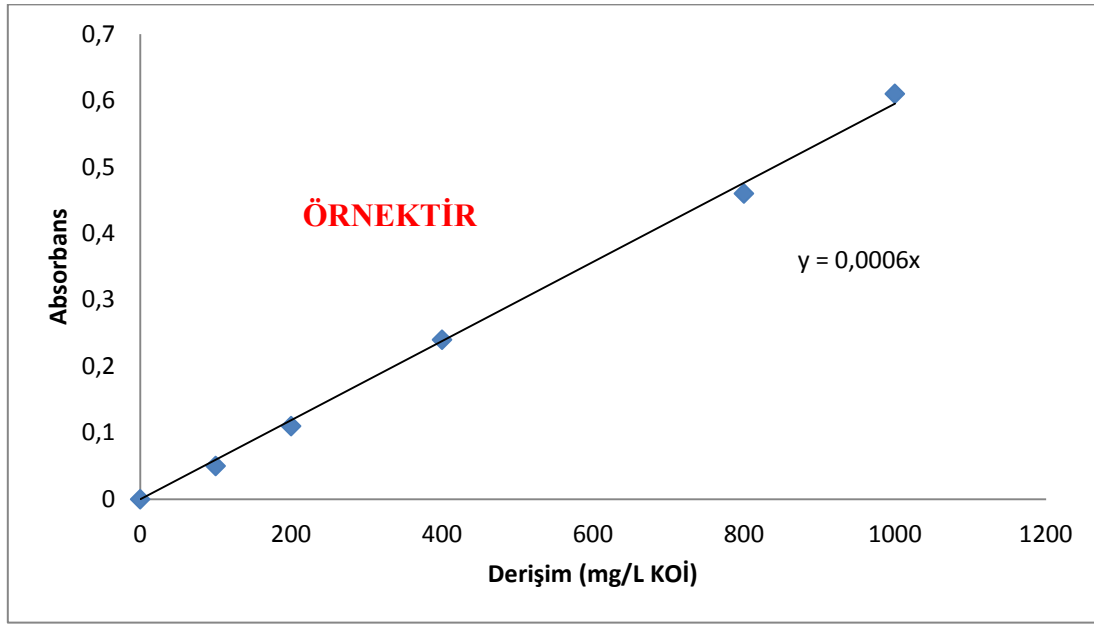
2 saat sonunda hazır olan standartlar 600 nm dalga boyunda spektrofotometrede absorbanları okunur. Derişime karşılık absorban değerlerinden yararlanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilir. Elde edilen eğri yardımıyla KOİ konsantrasyonu bilinmeyen numundeki KOİ konsantrasyonu bulunabilir.

F- NUMUNE HAZIRLANMASI:

KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L üzerinde olduğu düşünülen numuneler seyreltilerek okunur. Ayrıca numunede nitrat girişimi olacağı düşünülüyorsa numuneye sülfamik asit reaktifi ilave edilir.

H- SONUÇLAR VE HESAPLAMA:

Elde edilen kalibrasyon eğrisi denklemi yardımıyla KOİ'si bilinmeyen numunenin KOİ değeri bulunur.



Şekil 1. Örnekteki KOİ değerinin bulunması için kalibrasyon grafiği

KOİ'si bilinmeyen örneğin absorbans değeri spektrofotometrede okunur. Okunan değer, $y = 0,0006x$ denkleminde yerine koyularak KOİ konsantrasyonu belirlenir. Eğer numunede seyreltme yapılmış ise sonuçlar seyreltme faktörü ile çarpılır.

NOT: Yukarıdaki grafik ve denklem örnek amaçlıdır. Gerçekte ölçülecek değerler farklı çıkabilir.

KAYNAKLAR

Peker, İ., Çevre mühendisliği Kimyası, BİRSEN YAYINEVİ. ISBN: 9755114955, İstanbul, 2007.

Samsunlu, A., Çevre Mühendisliği Kimyası, BİRSEN YAYINEVİ. ISBN: 975-511-427-0, İstanbul 2005.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.