

## SU VE ATIK SUDA KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI ANALİZLERİNDE UYGULANAN ISO 6060 VE ISO 15705 METODLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Dr. Kimyager Zekeriya YERLİKAYA-Matriks Kimya Ltd.

### Giriş

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) su ve atıksularda organik kirlilik seviyesinin tespitinde en önemli test parametresidir. Alıcı ortamda organik ve anorganik atıkların oksidasyonu, su hayatı için önemli olan çözülmüş oksijen miktarında azalmaya yol açar. Bu nedenle, KOİ testi evsel ve endüstriyel atık sularda oksijen tüketen kirleticilerin analizinde, laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. KOİ, mg/L olarak, numunenin litresi başına tüketilen mg olarak O<sub>2</sub> miktarıdır.

Su numunesi, gümüş sülfat katalizörünün varlığında, potasyum dikromatın asidik çözeltisiyle oksitlenmektedir. Klorür, cıva sülfat ile maskelenmektedir. Oksitlenebilir bileşikler; potasyum dikromat ile tepkimeye girerek dikromat iyonlarını ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) yeşil ( $Cr^{3+}$ ) iyonlarına indirger. Açık riflaks yönteminde KOİ değerleri titrasyonla belirlenirken, kapalı tüp yönteminde spektrofotometrik olarak, 0–150 mg/L aralığında, tepkime sonrasında geriye kalan  $Cr^{6+}$  miktarı, 0–1500 mg/L ve 0–15000 mg/L aralıklarında ise, oluşan  $Cr^{3+}$  miktarına bağlı absorbans verilerinden tespit edilmektedir.

Son yıllarda artan çevre hassasiyetine ve bu konu ile ilgili mevzuatların daha sıkı uygulanmasına paralel olarak, atık su deşarj eden tesislerde bu tür parametrelerin analizinde kullanılacak ve seçilecek olan yöntemlerin;

—Çevre ve çevre teknolojileri ile uyumlu,

—Ekonomik,

—Uygulaması kolay,

—Uygulayıcı sağlığı açısından daha az risk taşıması önemli hale gelmiştir. Bu çerçevede, bilinçli uygulamalara katkı sağlamak amacıyla aşağıda KOİ analizinde sık kullanılan iki standart metodun karşılaştırılmasına ait bazı bilgiler verilmiştir.

### 1) Çevre Etkisi ve Uygulayıcı Güvenliği:

—Kapalı tüp metodu, açık riflaks (ISO 6060) metoduna göre 5 kat daha az cıva kullanır. Cıva çok zehirli ve çevreyi kirletici bir maddedir. Bu tür maddelerin kullanımının en aza indirilmesi çevrenin korunması açısından oldukça önemlidir. Tüm zararlı maddelerin kapalı ortamda bulunması nedeniyle de, bu tür maddelerin buharlarının solunması ve temas riski düşünüldüğünde uygulayıcı güvenliği açısından test kit yöntemi daha uygundur.

—Yine aynı şekilde ortamdaki diğer maddeler, cıvaya göre nispeten daha az toksik/zararlı olmakla birlikte ISO 15705 metodunda, ISO 6060 metoduna göre daha az kullanılmakta ve çevre atık sorunu açısından kapalı yöntemi daha da önemli kılmaktadır. Bu aynı zamanda neden bu yönetime ihtiyaç duyulduğunu da ifade etmektedir.

—Kapalı metotta kullanılan tüplerin geri dönüşümü ve dolayısıyla içindeki gümüş ve cıvanın geri kazanımı mümkün olabilmektedir.

## 2) İnatçı/Uçucu Organik Maddeler;

Kapalı tüp ortamı metoduyla, açık rifleks metodunun (ISO 6060) karşılaştırma deneylerine yönelik yapılan bir araştırmaya ait sonuçlar Tablo 1 de görülmektedir. Bu verilere göre; organik maddelerin oksidasyonu tepkimesinin tamamlanmasına dair sonuçlarda, kapalı metot değerlerinin, ISO 6060 metoduyla elde edilen değerlerden yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bunun bir nedeni, kapalı tüp metodunda oksidasyon tepkimelerinin gerçekleşme oranının daha yüksek olmasıdır. Diğer ve belkide en önemli bir nedeni de, açık yöntemde ortamda bulunan organik maddelerden bir kısmının, özellikle uçucu grubda yer alanların işlem sırasındaki kaçınılmaz kaybının, kapalı yöntemde olmaması ve bunların tepkimeye girebilmesidir.

Tablo.1<sup>[5]</sup>. İnatçı ve/veya Uçucu Organik Bileşiklerin Okunmasında KOİ Metot Karşılaştırma Verileri

Bileşik	KOİ değerleri mg/L			
	Teorik	ISO 6060 (S)	Kapalı Tüp (ST)	(S/ST)x100
Fenol	238	230	240	95,8
Sodyum Asetat	470	450	462	97,4
Asetat	221	200	207	96,6
Etanol	197	170	180	94,4
Dekstroz	107	100	113	88,8
Metanol	150	130	139	93,5
Okzalik Asit	127	120	128	93,8
Sodyum Sitrat	490	470	496	94,8
Glutamik Asit	98	90	98	91,8
Glisin	64	60	62	96,8
Benzoik Asit	197	190	202	94,1
Pridin	223	<5	<3	...*
3-Picolin	239	64	77	83,1*
Tetrahidrofuran	244	250	242	103,3
Ortalama				95
Std sapma				3,1

\*Sonuçlar Std sapma ve ortalama hesabına dahil edilmemiştir.

ISO 15705<sup>[2]</sup> verilerine göre (Tablo.2), teorik olarak 800 mg/L KOİ değerine sahip, Sodyum Asetat ortamıyla yapılan deneysel çalışmada, ISO 6060 yöntemi ile karşılaştırıldığında ISO 15705 metoduyla daha başarılı sonuçlar alındığı gözlenmiş ve bu sonuçlar yukarıda daha ayrıntılı olarak verilen çalışmayla örtüşmektedir. Rakamsal olarak KOİ değeri ISO 6060 da 730 olmasına karşın, ISO 15705de 753 olarak bulunmuştur. Endüstriyel atık su numuneleri üzerinde yapılan analizlerde de benzer sonuçların alınması; kapalı ortam ile uçucu maddelerin ortamdaki uzaklaşmasına engel olduğu ve inatçı organik maddelerin oksidasyonu tepkimelerinde daha başarılı sonuçlar alındığına dair yapılan yorumları desteklemektedir.

## 3) Doğruluk ve Hassasiyet:

Standard metoddaki kapalı tüp yönteminin ISO 6060 yöntemiyle karşılaştırma verileri incelendiğinde (Tablo2), referans KHP standartları üzerinde, 35 laboratuvarın katılımıyla yapılan çalışmada; metot performans parametreleri olan; doğruluk, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlikde, ISO 15705

Tablo.2. ISO 6060 ve ISO 15705 KOİ Metotları Karşılaştırma Verileri

Numune Matriksi	Değer	ISO 6060	Test kitleri	ISO 6060	Test kitleri	ISO 6060	Test kitleri	ISO 6060	Test kitleri
	$X_{ref}$	X	X	R	R	CVr	CVr	CVR	CVR
Atıksu arıtma tesisleri çıkış suyu I		48,3	46,2	-	-	8,56	8,40	14,98	16,16
KHP 20	20	23,8	21,1	118,9	105,4	11,99	17,17	19,30	20,52
Endüstriyel Atıksu I		347,3	365,2	-	-	2,26	2,49	5,68	4,54
KHP 850	850	852,9	851,1	100,3	100,1	2,56	1,21	3,23	1,75
KHP 20+ Klorür 1000	20	30,3	30,3	151,4	151,4	15,30	13,94	29,61	28,00
Endüstriyel atıksu II		526,3	558,8	-	-	4,73	1,81	8,73	6,98
KHP 120	120	121,5	122,1	101,3	101,7	1,38	2,90	8,36	4,12
Endüstriyel atıksu III		99,3	105,0	-	-	3,25	6,76	5,09	7,27
KHP 20+ Klorür 2000	20	40,3	36,3	201,3	181,7	12,10	15,63	50,76	28,96
Sodyum Asetat 130	130	118,3	124,0	91,0	95,4	4,71	3,29	11,38	5,17
Atıksu arıtma tesisleri çıkış suyu II		143,7	145,6	-	-	4,48	3,94	5,18	7,11
Sodyum Asetat 800	800	730,1	753,2	91,3	94,2	5,31	1,58	10,93	6,13

### Kısaltmalar

$X_{ref}$ : Referans değer

**X:** Sonuç      **R** Geri kazanım

**CVr:** Tekrarlanabilirlik varyasyon katsayısı

**CVR** Tekrar üretilebilirlik varyasyon katsayısı

### 4) Klorür Girişimleri:

Tablo 2 verilerine göre, 1000 mg/L Klorür derişimine sahip ortamlarda, her iki metodun başarıyla uygulanabildiği görülmektedir. ISO 6060 metodunun 1000 mg/L klorür derişimine sahip ortamlarda metodun kullanımına izin verdiği düşünülürse[3], çok önemli bir farka işaret etmemekle beraber, 2000 mg/L Klorür derişimlerinde, test kitleri daha başarılı sonuçlar vermiştir.

### 5) Uygulama Kolaylığı ve Ekonomiklik:

ISO 15705 metot uygulamasında, 2-3 ml lik numunenin test tüplerine alınıp KOİ değerlerinin okunması arasında tüm işlemler için gereken zaman, örneğin aynı anda 25 test için, maksimum 180 dk dır. Dolayısıyla testin işgücü maliyeti oldukça düşüktür.

### Sonuç

Son yıllarda, artan çevre bilinci, çevre sorunlarının çözümü için yasal düzenlemeleri beraberinde getirmiştir. Çevreyi korumaya yönelik uygulamaların daha bilinçli gerçekleştirilmesi önem kazanmıştır. Bilim dünyasındaki gelişmeler; hem çevre ve çalışan sağlığını koruma hem de gereksiz işgücü kaybına dayalı aşırı maliyetlerin düşmesi açısından, laboratuvar uygulamalarına önemli katkılar sağlamıştır. Daha çevreci ve ISO standartlarına uygun, uygulama kolaylığı getiren bu tür metotların; ilgili gelişmeler yönünde, çevre analizleri yapan laboratuvarlarca tercih edilmesi, ülkemizdeki çevre bilincine önemli katkılar sağlayacaktır.

### KAYNAKLAR

[1]Jirka A.M. And Carter M.J., Analytical Chemistry, Vol.4, No.8, July 1975, 1397-1401

[2]INTERNATIONAL STANDARD ISO 15705:2002 (E).

[3]INTERNATIONAL STANDARD ISO 6060:1989 (E) s.4.