

KALINTI KLOR TAYİNİ

DENEYİN AMACI: Sularda klorun önemi ve iyodometrik yöntemle su numunelerinde klor derişimlerinin belirlenmesi

TEORİ:

İçme ve kullanma sularının ve arıtma tesisi çıkış sularında patojenik mikroorganizmaların giderilmesini sağlama amacıyla dezenfeksiyon yapılır. Dezenfeksiyon için çeşitli yöntemler kullanılır;

1- Fiziksel yöntemler

- *Ultraviyole ışık ile dezenfeksiyon:* UV radyasyonu suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etki etmez. Suda tat ve koku oluşturmaz, amonyaktan etkilenmez, temas süresi kısadır. UV ışımalarının yüksek dozları zararlı etki yapmaz. Ancak pahalı ekipman ve aşırı elektrik gereksinimi sistemin en önemli dezavantajıdır. UV radyasyonu özellikle 200-295 nm arasında mikroorganizmalar için öldürücüdür.

- *Isı ile dezenfeksiyon:* Mikroorganizmaların ısı dayanıklılığına bağlı olarak yok edilmesi esasına dayanır. her mikroorganizmanın ısı direnci farklıdır. Bu yöntem genellikle evlerde veya gıda endüstrisinde kesikli sistemlerde kullanılabilir. Pahalı bir yöntem olduğu için büyük ölçekli uygulamalar için uygun değildir.

2-Kimyasal Yöntemler

- *Alkali ve asitler ile dezenfeksiyon:* Çok fazla kullanılmayan bir yöntemdir. Suyun içindeki OH⁻ ve H⁺ iyonlarının derişimi ile ilgilidir. pH<3 ve pH>11'de etkisi fark edilir boyuttadır. Suyun kireç-soda ile yumuşatılmasında, kirecin ilavesi bazı mikroorganizmaları bu mekanizma ile yokeder. Dezenfeksiyon için bu yöntemin kullanılması durumunda temas süresi uzundur.

- *Yüzey aktif kimyasal maddeler ile dezenfeksiyon:* katyonik deterjanlar, anyonik olanlara göre mikroorganizmalar için oldukça fazla öldürücüdürler. Özellikle kuvaterner amonyum tuzları dezenfeksiyon için iyi sonuç vermeye birlikte, doz aşımı halinde zehirleyici etkileri vardır.

- *Metal iyonları ile dezenfeksiyon:* Hg, Au, Ag, Pb, ve Cu canlı organizmalar için dezenfektan olarak kullanılabilirler. Bunlardan gümüş az miktarda kullanıldığında insanlar için en az zararlı olanıdır. Metal ile dezenfeksiyon önemli dezavantajları nedeniyle ancak zorunlu hallerde kullanılabilir. Dezenfeksiyon verimi düşük pH ve düşük sıcaklıkta azalır.

- *Ozon ile dezenfeksiyon:* Ozon üç adet oksijenden oluşan özel bir oksidasyon ürünüdür. Açık mavimsi renkli, keskin kokulu stabil olmayan bir gazdır. Bu nedenle ozon kullanılmadan hemen önce üretilir. Ozon sadece dezenfeksiyon için değil, aynı zamanda suyun rengini ve kokusunu gidermek üzere oksidasyon maddesi olarak kullanılır. Ozon suya görünüş, koku ve içilebilirlik açısından bir zarar vermez.

- *Potasyum permanganat ile dezenfeksiyon:* permanganat kuvvetli bir oksidasyon maddesidir. Genellikle içme sularının arıtımında renk ve koku kontrolü ve anorganik bileşiklerin (demir, manganez ve hidrojen sülfür) giderilmesi için kullanılır. Dezenfeksiyon hızı ozon ve klora göre daha yavaştır. Dezenfeksiyon amacı ile çok fazla kullanılmaz.

- *Halojenler ile dezenfeksiyon (klor, brom , iyot):* brom iyi bir germisidal etkiye sahiptir. Yüzme havuzlarının dezenfeksiyonunda kullanılabilir. Ancak ekipman ve ekonomi problemleri

olduğundan çok fazla tercih edilmez. Dezenfeksiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılan halojen klordur.

Tam bir su arıtımının mümkün olmadığı durumlarda iyodinasyon işlemi de kullanılabilir. İyotun etkili ve hızlı dezenfektan özelliğinin yanı sıra 1 ppm'e kadar koku ve renk de oluşturmaz. Ancak klorla oranla 10-15 kat daha pahalı olduğundan ve troid üzerine olası etkilerinden dolayı geniş ölçüde kullanımı yoktur.

Klor kimyası ve klor ile dezenfeksiyon

Klor normal basınç ve ısı altında sarımsı yeşil bir gaz olup, havadan ağırdır. Çok keskin bir kokusu vardır. Sadece asal gazlar ve oksijen ile tepkimeye girmez. Klor gazı suya ilave edildiğinde ardışık iki reaksiyon görülür; hidroliz ve iyonizasyon .



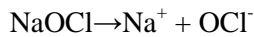
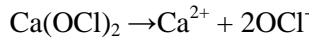
HOCl (hipokloröz asidi) kuvvetli dezenfektan, OCl⁻ ise zayıf dezenfektandır. Bu nedenle birinci reaksiyonun sağa ikinci reaksiyonun da sola doğru olması istenir. Seyreltik çözeltilerde pH>4'de denge sağa doğru kayar.

pH'a bağlı olarak HOCl yüzdeleri

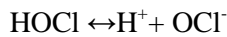
pH	5	6	7	8	9	10	11
%HOCl	100	96	75	23	3	<1	<1

Serbest kalıntı klor, HOCl ve OCl⁻ nin toplamı olarak tanımlanabilir. genellikle klorlama veriminin bir ölçüsü olarak kullanılır. Su temini sistemlerinde çıkış suyunda 0,5-1 gr/m³ arasında serbest kalıntı klor elde edilmesi esastır. Yukarıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü gibi klor suda HOCl, OCl⁻ ve Cl⁻ şeklinde bulunur. Bu üç türün toplamı kalıntı kloru verir. Serbest kalıntı klor, su içinde dezenfeksiyon işleminden arta kalan ve suyu daha sonraki bulaşmalardan koruyan yararlanılabilir klor miktarıdır. Bu üç türün dezenfektan özelliği farklı olduğundan su içinde bulunma oranları çok önemlidir. HOCl'nin bulunma yüzdesi pH'ın bir fonksiyonudur.

Hipokloritler; sodyum hipoklorit veya yüksek kaliteli kuru kalsiyum hipoklorit şeklinde kullanılırlar. Büyük miktarlarda dezenfektana gerek duyulduğunda sodyum hipoklorit, küçük miktarlarda gerekli olduğunda ise kalsiyum hipoklorit kullanılır. Her ikisi de suda çözüldüklerinde hipoklorit iyonu oluşturmak üzere çözünürler.



Oluşan hipokloritler aşağıdaki denge bağıntısına göre, suyun pH'sına bağlı olarak ortamda bulunurlar



$$K_2 = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} = 2.7 \times 10^{-8} \quad (20 \text{ }^\circ\text{C'de})$$

Klor ve hipoklorit suda bulunan amonyak, demir, mangan ve NO_2^- ile tepkimeye girebilir. Ayrıca doymamış bağlara sahip olan organik maddelerle de tepkimeye girebilir. Humik maddelerle tepkimeye girerek THM (trihalometan) lar oluşmasına neden olurlar. THM'ler kanserojen maddelerdir. Bu yüzden içme sularında kirletici seviyesi $100 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir. Klorlama sırasında oluşan tehlikeli yan ürünlerin en aza indirilebilmesi için başka dezenfeksiyon yöntemleri ön işlem olarak önerilmektedir. Ancak klorun uygulamasındaki kolaylık ve maliyetinin düşük olması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sularda kalıcı dezenfeksiyonu tespit edebilmek için, dezenfeksiyon işleminden sonra arta kalan bağlı veya serbest klorun miktarını belirlemek gereklidir. Toplam kalıntı klorun tayin edilmesi genellikle, tespit için kullanılan maddenin oksitlenebilmesi esasına dayanır.

Toplam kalıntı (bakiye) klor tayin yöntemleri;

- Nişasta-iyodür yöntemi (iyodometrik yöntem)
- Ortotolidin yöntemi

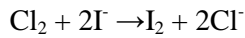
Serbest ve bileşik klor tayin yöntemleri;

- Amperometrik titrasyon yöntemi
- DPD yöntemi

Bir su için bakiye dezenfektan miktarının belirlenmesi hem dezenfeksiyon ünitesinin dizaynında kullanılır, hem de gereksiz kimyasal kullanımını engeller.

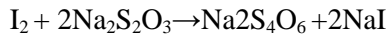
İyodometrik yöntem;

Yöntemin esası bakiye klor tarafından iyot iyonunun (I⁻). serbest iyota yükseltgenmesi (I₂) olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla ortamdaki; +2 ve daha yüksek değerlikli iyonlar, mangan ve nitritler başta olmak üzere diğer yükseltgen maddeler pozitif girişime neden olabilirler.

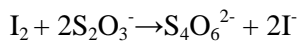


I_2 + nişasta → mavi renk

Ortamda nişasta varken iyodür mavi bir renk verir. Oluşan serbest iyotun miktarı bir indirgen madde ile ($Na_2S_2O_3$) titre edilerek belirlenebilir. Mavi renk kaybolduğunda titrasyona son verilir.



veya



Kullanılan araç ve gereçler

- 1 L'lik balon jöjeler
- 250 mL'lik balon jöjeler
- 250 mL'lik erlenler
- Büret

Kullanılan Reaktifler

- Asetik asit (derişik)

- Potasyum iyodür (KI) kristalleri

- Standart Sodyum Tiyosülfat, 0,1 N: 25 g. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 L saf suda çözülür. İki hafta saklama süresinden sonra, ya potasyum bi iyodat veya potasyum di kromata karşı standartlaştırılır. Bu bekletme süresi hazırlanan tiyosülfatın tamamının oksidasyonu için gereklidir. Bakteriyel kirlenmeyi en aza indirmek için kaynatılmış distile su kullanılır ve içine birkaç damla kloroform ilave edilir.

0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aşağıdaki yöntemlerden biri ile standartlaştırılır;

- Bi iyodat yöntemi: 3,249 g. İyi kalitede susuz potasyum bi iyodat ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) veya 103°C 'de 1 saat kurutulmuş, 3,567 g. KIO_3 , 1000 mL saf suda çözülür 0,1 N çözelti elde edilir. Bu çözelti cam şişede depolanır.

80 mL distile suya, sabit karıştırma şartlarında, 1 mL derişik H_2SO_4 , 10 mL 0,1 N Bi iyodat ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) ve 1 g. KI eklenir. Serbest iyotun rengi olan sarı renk oluşuncaya kadar, 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile hemen titre edilir. 1 mL nişasta indikatör çözeltisi ilave edilir. Nişastanın iyotla oluşturduğu mavi renk kaybolana kadar titrasyona devam edilir.

- Dikromat yöntemi: 4.904 g. Susuz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1000 mL distile suda çözülür ve 0,1 N dikromat çözeltisi elde edilir. Kapalı şişede depolanır. İyodat yöntemindeki işlemler tekrarlanır, sadece $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ yerine 10 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ilave edilir. Tiyosülfatla titre edilmeden önce 6 dk. karanlıkta karıştırılır.

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ normalitesi} = \frac{1}{\text{harcanan Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ hacmi (mL)}}$$

- Standart Tiyosülfat Titrant çözeltisi: Standart 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinden seyreltilerek 0.01 N veya 0.025 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi hazırlanır. 4 g. Sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve 10 mg. Civa iyodür (HgI_2) ilave edilerek 1 L'ye tamamlanır. Normalitenin doğrulanması her kullanımdan önce yukarıda açıklandığı gibi 0.01 N veya 0.025 N iyot veya potasyum dikromat kullanılarak standartlaştırılır (ayarlanır).

Çözeltilerden seyreltme işlemi yapılırken seyreltme oranının 1+4 'ü geçmemesi önerilir.

Titrasyon işlemi hızlandırmak için otomatik büret kullanılabilir.

0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 354,5 \mu\text{g Cl}_2\text{-Cl/1 mL}$

0,025 N Na₂S₂O₃=886,3 µg Cl₂-Cl/1 mL

- *Nişasta İndikatörü*:5 g. Nişasta bir miktar soğuk su içinde inceltir. 1 L distile suya katılır, karıştırılır ve bir gece bekletilir. 1.25 g salisilik asit ve 4 g. Çinko klorür veya 4 g. Sodyum propanat ve 2 g. Sodyumazid/L kombinasyonları ilave edilerek nişasta çözeltisi korunabilir. Bazı ticari nişastalar da kullanılabilir.

DENEYİN YAPILIŞI:

20 mL örnek alınır. 5 mL asetik asit veya pH'ı 3-4 seviyesinde tutacak bir asit ilave edilir. 1 g KI eklenerek bir can çubukla karıştırılır. Güneş ışığından uzakta titre edilmelidir. Örneğin rengi sarı olana kadar titrant çözeltiden (0,01 N veya 0,025 N Na₂S₂O₃) ilave edilir. 1 mL nişasta indikatörü eklenerek mavi renk kaybolana kadar titre edilir.

Şahit titrasyon; örneğin sonuçlarını doğrulamak ve örnek içindeki safsızlıklardan gelebilecek hataları gidermek amacı ile şahit deneyi yapılır. Örneğe uygulanan tüm adımlar, örnek ile aynı hacimde alınan distile suya da uygulanır. Titrasyon işlemi için aşağıdaki uygulamalardan biri seçilir.

- Eğer mavi renk oluşursa titrant çözelti (0,01 N veya 0,025 N Na₂S₂O₃) ile mavi renk kaybolana kadar titre edilir ve harcanan miktar kaydedilir.
- Eğer mavi renk yoksa 0,0282 N iyot çözeltisi ile mavi renk görünene kadar titre edilir. Tekrar titrant çözelti ile geri titrasyon yapılır ve harcama miktar kaydedilir.

Klor derişimini hesaplamadan önce; örnek için harcanan titrant miktarından, birinci uygulama için harcanan titrant miktarı çıkarılır. 2 . uygulama kullanıldı ise, gerekiyorsa şahit titrasyonun net değeri eklenebilir.

HESAPLAMALAR:

$$mgCl_2 \text{ olarak } Cl / L = \frac{(A \pm B) \times N \times 35450}{mL \text{ Örnek}}$$

Burada;

A= örnek için harcanan titrant hacmi

B=şahit numune için harcanan titrant hacmi (pozitif veya negatif olabilir)

N= Na₂S₂O₃'in normalitesi

Kaynaklar: 1. Standard Methods for the examination of water and wastewater

2. Çevre Mühendisliği Kimyası, Prof. Dr. Ahmet SAMSUNLU