

KALSIYUM, MAGNEZYUM VE SERTLİK TAYİNİ

Bir suyun sertliği içindeki başlıca çözünmüş kalsiyum veya magnezyum tuzlarından ileri gelip, suyun sabunu çökeltme kapasitesidir. Sabun, suda özellikle her zaman için bulunan kalsiyum ve magnezyum iyonları tarafından çökeltilir. Fakat bu çökeltme aynı zamanda Fe, Al, Mn ve Zn gibi çok değerli metaller ve hidrojen iyonları tarafından da meydana getirilir. Sertlik, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının, kalsiyum karbonat cinsinden toplam konsantrasyonları olarak ifade edilir. Bununla beraber gösterilebilecek miktarlarda bulunan sertlik verici diğer iyonları da kapsayabilir.

Kalsiyum ve magnezyum bikarbonatları geçici sertliği (veya karbonat sertliğini) yine bu elementlerin klorür, nitrat, sülfat, fosfat ve silikatları ise kalıcı sertliği (veya karbonat olmayan sertliği) verir. Her iki sertliğe birden **sertlik bütünü** denir.

Geçici sertlik bikarbonatlardan ileri geldiğinden, suların kaynatılması ile giderilir. Hâlbuki kalıcı sertlik kalsiyum ve magnezyum sülfat ve klorürden ileri geldiği için kaynatılmakla giderilemez.

Çeşitli sertlik birimleri vardır. Bunlardan en çok kullanılanları şunlardır;

- 1. Fransız Sertlik Derecesi (FS) :** Litrede 10 mg kalsiyum karbonat kapsayan suyun sertliği, 1 Fransız Sertlik Derecesidir.
- 2. İngiliz Sertlik Derecesi (IS) :** 1 galon (0,7 litre) suda 10 mg kalsiyum karbonat kapsayan suyun sertliği, 1 İngiliz Sertlik Derecesidir.
- 3. Alman Sertlik Derecesi (AS) :** Litrede 10 mg kalsiyum oksit (CaO) kapsayan suyun sertliğidir.
- 4. Amerikan Sertlik Derecesi :** 1 grain (0,0648 gr) CaCO₃/Amerikan galonu (3,785 lt)
- 5. Rus Sertlik Derecesi :** 0.001 g Ca/lt

$$1 \text{ FS} = 0,56 \text{ AS} = 0,7 \text{ IS} = 10 \text{ ppm}$$

Yukarıdaki rakamsal bilgileri tablo olarak verecek olursak,

Çizelge 1. Sertlik Derecelerinin Birbiri Cinsinden Değerleri

ppm	ppm CaCO ₃	Derece				
		İngiliz	Amerikan	Frans.	Alman	Rus
ppm veya CaCO ₃	1,00	0,07	0,058	0,10	0,056	0,40
İng. Sert .Derecisi	14,19	1,00	0,83	1,43	0,80	5,72
Amer. Sert. Derece.	17,16	1,20	1,00	1,72	0,96	6,86
Fran. Sert. Derece.	10,0	0,70	0,58	1,00	0,56	4,00
Alman Ser. Derece.	17,86	1,25	1,04	1,79	1,00	7,14
Rus Sertlik Der.	2,50	0,18	0,15	0,25	0,14	1,00
meq CaCO ₃	50,00	3,50	2,90	5,00	2,80	20,04

Suyun sertliği onun eritme özelliğinden ileri gelir. Bazı sular içinde bulunan erimiş maddelere bağlı olarak daha fazla eritme özelliğine sahiptirler. Örneğin sudaki karbondioksit, kalker ve magnezyumu daha kolaylıkla eriterek bu maddelerin bikarbonatlar haline geçmesine sebep olurlar. Bitkilerle temas ederek gelen sular böyle olmayanlara kıyasla daha fazla karbondioksit sahiptirler. Yeraltı suları yüzey sularından daha serttirler, çünkü bu sular yer altında bulunan madensel maddelerle daha çok temastadırlar. Doğal sulardaki sertliğin kaynağı suyun toprak ve kaya oluşumları ile temasıdır. Yağmur suları çözünmüş halde atmosfer gazlarını içerebileceğinden pH'sı düşer. Yere düştüğünde de toprak ve kayalardaki bazı bileşenleri çözer. Fakat pH'sı 7 civarında olan yağmur suyu doğal sularda çok miktarda bulunan sertlik kaynağı maddelerin hepsini çözüp taşımaya yeterli değildir. Bu şekilde yağmur suyu toprağa indiğinde sertlik oluşturan tüm maddeleri çözemez. Bu iyonların toprağa geçmesi için asidik koşulları topraktaki bakteri faaliyetleri sonucu oluşan CO₂ gazının suda çözünmesi sağlar.

Sert sularla ilgili problemler şu şekilde sıralanabilir:

- Sabun tüketimine neden olurlar,
- Deride tahrişe neden olurlar,
- Sıcak su borularında, ısıtıcılarda, kazanlarda kireç birikimine ve taşlaşmaya neden olurlar,
- Porselenlerde renk giderimine neden olurlar. Lavabo ve küvetlerin beyaz rengini bozarlar,
- Sebzelerin katılaşmasına ve renksizleşmesine neden olurlar,
- Kumaşların ömrünü azaltır, yıpranmalarına neden olurlar,
- Konserve endüstrisinde problemlere neden olurlar.

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından sular sertliklerine göre CaCO₃ olarak şöyle sınıflandırılmıştır,

Yumuşak sular	0 – 75 mg/lit
Orta sert sular	75 – 150 mg/lit
Sert sular	150 – 300 mg/lit
Çok sert sular	300 mg/lit ve üstü

Ancak yukarıdaki gruplandırma daha değişik şekillerde de yapılmaktadır.

Sertliğin meydana gelmesinde Ca ve Mg iyonlarının baş faktör olduğunu söylemiştik. İçme suyunda Ca ve Mg' un yüksek değerleri sağlığa ters etki göstermemektedir (sağlıklı kişilerde).

Sertlik çeşitleri, su içerisindeki metal iyonlarına ve asit köklerine göre sertlik, sınıflandırmaya tabi tutulabilir.

Metal iyonlarına göre sertlik tasnifi, kalsiyum ve magnezyum iyonlarına göre yapılabilir. Bu iyonların sebep oldukları sertlikler ayrı ayrı bulunarak ifade edilebilir. Sert suların yumuşatılmasında su içerisindeki kalsiyum ve magnezyum sertliklerinin ayrı ayrı bilinmesine ihtiyaç vardır. Bu nedenle toplam sertliğe ilave olarak kalsiyum ve magnezyum sertlikleri tayin edilmelidir.

Asit köklerine göre yapılan sınıflandırmada sertlik, karbonat ve karbonat olmayan gruplara ayrılır. Su içerisindeki alkalilik iyonlarının (HCO_3^- , CO_3^- , OH^-) bağlı bulunduğu Ca ve Mg iyonlarının sebep oldukları sertliğe **karbonat sertliği** adı verilir.

Alkalinite (mg/l) = Karbonat sertliği (mg/l) dir.

Sudaki bikarbonat iyonlarının meydana getirdikleri sertliğe, **geçici sertlik** de denir. Zira böyle bir su kaynatıldığı zaman karbondioksit gazı uçar ve kalsiyum karbonat çökerek suyun sertliği azalır.

Diğer asit köklerine göre (SO_4^- , NO_3^- , Cl^-) bağlı Ca ve Mg'dan meydana gelen sertliğe **karbonat olmayan sertlik** adı verilir. Suyun toplam sertliği ve alkalinitesi tayin edilirse karbonat olmayan sertlik bulunabilir.

Toplam sertlik – Alkalinite = Karbonat olmayan sertliktir.

Bazı durumlarda su içerisindeki alkalinite iyonları, sertliği meydana getiren metal iyonlarından fazladır. Bu takdirde, alkalinite iyonları sodyum ve potasyumla birleşerek **negatif karbonat olmayan sertliği** meydana getirmiştir.

Kalsiyum ve magnezyum iyonlarının dışındaki iyonlardan ileri gelen sertlik için aşağıdaki değerler kullanılır. Bu iyonların mg/l değerleri verilen faktörlerle çarpıldığında mg/l $CaCO_3$ 'e çevrilmiş olur.

Katyon	Faktör
Sr	1,142
Fe	1,792
Al	5,565
Zn	1,531
Mn	1,822

ANALİZ YÖNTEMLERİ

Su sertliği farklı yöntemlerle belirlenmekte ve sınıflandırılmaktadır.

- **Sabun Eriyiği Yöntemi**

Yöntemlerden birisi sabun çözeltisi yöntemidir. Suyu sertlik veren Ca ve Mg iyonları sudaki Na ve K iyonlarının yerine geçerek suda çözünmeyen bileşikler oluşturur. Sert suların güç köpürmesinin nedenleri budur. Bu yöntemde sabun çözeltisi kullanılarak devamlı bir köpük elde edilmeye çalışılır ve işlemde harcanan sabun çözeltisi su sertliği hakkında fikir verir. Kantitatif ölçümler için hesap yöntemi ve EDTA titrimetrik yöntemleri kullanılır.

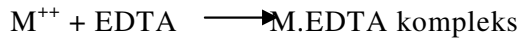
- **Hesap Yöntemi**

Suların sertliğinin en hassas tayini, sertlik oluşturan iyonların tek tek belirlenip toplanması yöntemidir. Detaylı bir çalışma gerektiren uzun bir yöntemdir.

- **E.D.T.A Metoduyla sertliğin belirlenmesi**

Yöntemin Esası

Rutin çalışmalarda kullanılan ve oldukça doğru ve hassas sonuçlar veren, bir yöntem, bugün birçok laboratuarda tercih edilmektedir. Bu yöntemde titrasyon çözeltisi olarak etilen daimin tetra asetik asit (EDTA) veya bunun sodyum tuzu kullanılmaktadır. Bu bileşikler genellikle EDTA olarak ifade edilirler ve Ca^{+2} , Mg^{+2} ve diğer iki değerlikli sertliğe sebep olan kompleksler verirler. Dolayısıyla kalsiyum ve magnezyum miktarı da bu yöntemle belirlenmiş olur.



Rutin analizlerde, ayarlı EDTA çözeltisi, 1 mL EDTA 1 °F'ne yani 10 ppm $CaCO_3$ 'a ekivalent olacak şekilde hazırlanır. Bu da 1/50 N veya 0,01 M EDTA çözeltisidir.

Kullanılan Malzemeler

- a) Manyetik Karıştırıcı
- b) Otomatik Büret (0,1 bölmeli)
- c) Erlen Mayer

Reaktifler

a) EDTA çözeltisi, 0,01 M: Yaklaşık olarak 3,75 g EDTA tartılır. Çözeltinin pH sını yaklaşık 10,5 civarına ayarlamak için 17 ml 1 M NaOH ile birlikte çözülerek balon jode 1 L'ye destile su ile tamamlanır.

b) EDTA'nın ayarlanması için standart çözelti: 0,2 g saf CaCO₃ tartılır. Platin kapsüle konur. Saf HCl ile 3 defa asitlendirilir, uçurulur, destile su ile yıkanarak 1 L'ye tamamlanır. Bu 20 °F sertliğinde standart çözeltidir.

c) NH₄OH + NH₄Cl tampon çözeltisi (toplam sertlik için): 65 g NH₄Cl (amonyum klorür) 400 ml amonyak içerisinde çözülür destile su ile litreye tamamlanır.

d) 1 M NaOH çözeltisi (Ca⁺² sertliği için): 40 – 50 g NaOH suda çözülür destile su ile litreye tamamlanır.

e) Eriochrome Black T. İndikatörü (Toplam sertlik için): 0,2 g Eriochrome Black T. 80 g NaCl ile bir havanda pudra haline getirilir, koyu renkli bir şişede muhafaza edilir.

f) Müreksit İndikatörü (Ca⁺² sertliği için): 0,2 g müreksit 100 g NaCl ile bir havanda pudra haline getirilir, koyu renkli bir şişede muhafaza edilir.

0,01 M EDTA'nın Ayarlanması: Standart sert sudan 3 adet 100 ml'lik çözelti erlene alınarak her birine Ca sertlik tayini yöntemi uygulanarak yaklaşık çözeltinin sarfiyatları bulunur.

Deneyin Yapılışı:

Toplam Sertlik: 100 mL su numunesi alınır, 0,5 – 2,0 mL kadar pH'ı 10'da tutmak için gerekli miktar) tampon çözeltisi (NH₄Cl+NH₄OH) ilave edilir, bir ölçü (0,1 g kadar) toplam sertlik indikatörü (Eriochrome Black T+NaCl) katıldıktan sonra, renk şarap kırmızısından, maviye dönene kadar 0,01 M EDTA (Tritriplex III) ilave edilir.

Kalsiyum Sertliği: 100 mL su numunesi alınır. 2-4 mL 1 M NaOH çözeltisi ilave edilir. [Mg⁺⁺'yi hidrosit halinde çöktürmek ve ortamın pH'sını 11 civarında tutmak için 0,1 g müreksid indikatörü (sadece Ca⁺⁺ iyonları ile renk verir)] ilave edildikten sonra 0,01 M EDTA ile renk pembeden menekşeye dönene kadar titre edilir.

Hesaplama:

Toplam Sertliği;

Sarfiyat = °F Sertliği (Toplam Sertlik) veya; Sarfiyat x 10= Toplam Sertlik (mg/L CaCO₃)

Kalsiyum Sertliği;

Sarfiyat x 10= Ca⁺⁺ Sertliği (mg/L) CaCO₃ cinsinden veya; Sarfiyat = °F Sertliği'dir.

İstenilirse;

[Toplam Sertlik – Ca⁺⁺ Sertliği = Mg⁺⁺ Sertliği'dir]

Kalsiyum Miktarının Bulunması;

$$(mg / L) Ca = \frac{A \times N \times 20000}{\text{Örnek Hacmi (mL)}}$$

A = Kalsiyum Sertliği için harcanan EDTA'nın mL'si

N= EDTA çözeltisinin normalitesi

Magnezyum miktarının bulunması;

$$(mg / L) Mg = \frac{A \times N \times 12000}{\text{Örnek Hacmi (mL)}}$$

A = Toplam Sertlik için harcanan EDTA (mL) – kalsiyum sertliği için harcanan EDTA (mL) = magnezyum için harcanan EDTA'nın mL'si

N= EDTA çözeltisinin normalitesi

Kaynaklar

1. www.kimyaevi.com

2. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, "Kalsiyum magnezyum ve Sertlik Tayini" Çevre Kimyası Lab. Deney Föyü.

3. Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, "Sertlik Tayini" Çevre Kimyası Lab. Deney Föyü.

4. Boysan, F., Şengörür, B., 2009. "Su Sertliğinin İnsan Sağlığı için Önemi", SAÜ Fen Bilimleri Dergisi, 13. Cilt, 1. Sayı, s. 7-10.