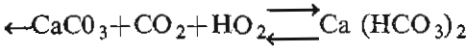


## SUDA SERTLİĞİN ÖNEMİ, GİDERİLMESİ VE TAYİNİ

Nazmi ORUÇ (1)

### Suda sertlik ve önemi

Suda sertlik toprak alkalisı metallere ve demir ile ilgili olup tabii sulara bulunan en önemli iki toprak alkalisı element kalsiyum ve magnezyumdur. Stronsiyum ve baryum ise genellikle çok az miktarda bulunur. Suda sertlik toprak ve kayalardaki toprak alkalisı minerallerin parçalanması veya direkt olarak bulaşma yoluyla ortaya çıkabilir. Kalsiyum ve magnezyumkarbonatlar (kireç taşı ve dolomit) arz kabuğunda bol miktarda bulunmakla beraber sudaki erirlikleri çok azdır. Karbondioksit veya asit ihtiva eden sular karbonat minerallerini kolaylıkla çözerler. Karbondioksit mevcudiyetinde karbonatlar erirliği daha fazla olan bikarbonatlara dönüşürler.



Kaynatılmak suretiyle karbondioksiti uçurulmuş saf suyun bir litresinde 134 miligram kalsiyumkarbonat çözünür. Bu litrede 0.27 miliekivalant veya 54 ppm (milyonda kısım) kalsiyuma tekabül eder. Ancak tabiatta mevcut sulara mutlaka bir miktar karbondioksit bulunacağından kalsiyumkar-

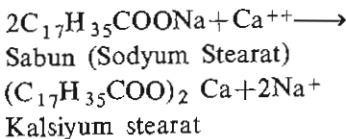
bonatın erirliği artar. Normal olarak havada mevcut karbondioksitin kısmi basıncı altında (0.0003 Atm.) ve saturasyon halinde suda 1.0 ilâ 1.5 miliekivalant/lit veya 20 ilâ 30 ppm kalsiyum serbest halde bulunur. Karbondioksit basıncı 0.1 veya 1.0 atmosfere çıktığında da serbest kalsiyum miktarı sırasıyla 7.5 ve 19.0 miliekivalant/lit değerlerine erişir. Ancak bu değerler diğer tuzları ihtiva etmeyen sular için geçerlidir. Sodyum ve potasyum tuzlarının mevcudiyeti halinde kalsiyumkarbonatın çözünürlüğünün arttığı bilinmektedir. Ayrıca ısı gazların çözünürlüğü üzerinde önemli rol oynar ve ısı artıkça çözünürlük azalır. Isının artması ile karbondioksitin çözünürlüğünün azalması sonucu kalsiyumkarbonatın çözünürlüğü de azalır ve çökelti teşkil eder. Magnezyumkarbonatın çözünürlüğü de aynen kalsiyumkarbonatta olduğu gibi sudaki çözünmüş karbondioksit mevcudiyeti ile ilgilidir. Karbondioksit ihtiva etmeyen sulara magnezyumkarbonatın erirliği takriben 1.5 miliekivalant/lit. Karbondioksitin kısmi basıncı 0.0003 atmosfere çıktığında ise litrede 20 miliekivalant civarında serbest magnezyum bulunur (Doneen, 1964).

1 Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak İlimi Bölümü Doç. Dr.  
Dergi Komisyonuna geliş tarihi: 21. 4. 1972.

Sertlik durumu 200-300 ppm den az olan birçok sularda toprak alkalisi metallerin esas kaynağı karbonat kayalaridir (Rainwater and Thatcher, 1960). Sularda bikarbonat anyonuna bağlı kalsiyum ve magnezyumdan ileri gelen sertliğe Geçici Sertlik veya Bikarbonat Sertliği adı verilmektedir (Lanford, 1959). Daimi veya sülfat sertliği adı verilen sertlik ise ilk planda sülfat olmak üzere sülfat ve klor anyonlarına bağlı kalsiyum ve magnezyum katyonları ile ilgilidir. Daimi sertlik, suların bilhassa jips ihtiva eden tuz yataklarından geçmesi sonucu meydana gelir ve birkaç yüz ppm e kadar çıkar. Bütün sertlikten geçici sertliğin çıkartılması ile daimi sertlik elde edilir (Ergene, 1972).

Üreter konusunda değişik görüşlere rağmen sert suyun insan sağlığı üzerinde kötü bir etkisi olduğu pek iddia edilemez. Sert suyun balıkların toksik metallere karşı hassasiyetini azalttığı diğer taraftan buzağı ve civcivlerde yapılan çalışmalarda sert suyun saf suya nazaran daha iyi sonuç verdiği kaydedilmektedir (Rainwater and Thatcher, 1960).

Sert suyun bilhassa çamaşır, banyo işlerinde ve buhar elde etme gibi konularda kullanılması çok mahsurludur. Asidite ve diğer polivalant katyonlarla birlikte sularda sertlik, suyun sabun harcama derecesini göstermesi bakımından önemlidir. Sert suya sabun ilâve edildiğinde yağ asidinin kalsiyum tuzu meydana gelir, köpük hasil olmaz, su üzerinde sert bir tabaka teşekkül eder.



Suda mevcut kalsiyum iyonlarının hepsi çökelineye kadar sabun temizleme görevini yerine getiremez. Bu ilk planda büyük ölçüde sabun kaybına yol açar (Lanford, 1959).

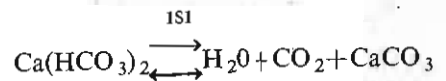
Buhar elde etmede kullanılan sularda sertlik sınırı oldukça kesindir ve 27 atm. den fazla basınç altında çalınan kazanlarda azami olarak 2 ppm e kadar sertliğe müsaade edilir. Ancak çeşitli endüstri dallarında bu değer 10 ppm den birkaç yüz ppm e kadar değişebilir (Rainwater and Thatcher, 1960).

Endüstride ve evde sert su kullanılması halinde kaynatmada kullanılan kabın içerisinde sert bir çökelek teşekkül eder. Bu tabaka ısıyı tam olarak geçirmedeğinden enerji naklinde kayıp olur ve ayrıca kabın ısıtıcı ile temas eden kısmı çok fazla ısınacağından kısa zamanda eskir (Lanford, 1959).

Sulama suyu yönünden sert su (kalsiyum ve magnezyumca zengin), yumuşak suya (sodyumca zengin) daha tercih edilir. Bu konuda sert suyun yumuşak toprak, yumuşak suyun ise sert toprak meydana getirdiği kabul edilir. (Richards, 1954).

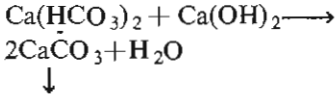
### Suda sertliğin giderilmesi

Geçici sertlik adı verilen, bikarbonat sertliği suyu kaynatmakla aşağıdaki denklemde gösterildiği şekilde giderilebilir.



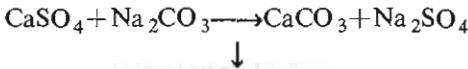
Ancak bu pratik bir yol değildir. Bu gibi hallerde ilk akla gelen kimyasal madde kalsiyum hidroksittir. Bu mad-

denin bikarbonatlı suya ilâvesi ile kalsiyum karbonat çökelir ve su bundan sonra ısıtma kazanlarına gönderilir.

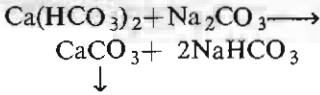


Bu işlerde gerekli kalsiyum hidroksit miktarını tesbit için suyun kimyasal analizi gerekir. Ayrıca sülfata bağlı sertlik durumunda kalsiyum hidroksit ilâvesi bir mana taşımaz. Bikarbonat ve sülfatlarla ilgili sertliğin müştereken giderilmesinde sodyum karbonat kullanılır.

Sülfatla ilgili sertlik  
(Daimi sertlik)

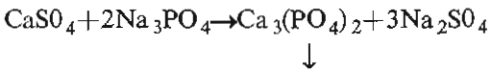


Bikarbonat Sertliği  
(Geçici sertlik)



Suların sertliğinin giderilmesinde sabunun bileşimine girmek veya doğrudan doğruya suya ilâve etmek suretiyle çamaşır yıkamada senelerden beri kullanıldığı için sodyum karbonata çamaşır sodası ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) adı verilmiştir.

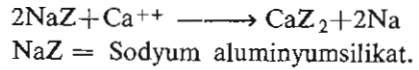
Sertliğin giderilmesinde, kalsiyum ile çözünürlüğü çok az olan bir çökelek meydana getiren trisodyum fosfat kullanılabilir.



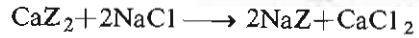
Bunun haricinde Calgon ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) ve sodyumtripolifosfat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) gibi fosfat bileşikleri de suların sertliğinin giderilmesinde kullanılabilir, ancak

bu maddeler çok pahalı olduklarından ekonomik değildirler (Lonford, 1959).

Suların sertliğinin giderilmesinde son zamanlarda iyon değiştiricisi adı verilen maddelerin kullanıldığı modern metotlar geliştirilmiştir. İyon değiştiricisi olarak kullanılan ilk madde tabii halde bulunan sodyum alüminyum silikatlarıdır. Sert suyun Zeolit adı verilen bu minerale temas gelmesi halinde mineraldeki sodyum sudaki kalsiyum ile yer değiştirmektedir.

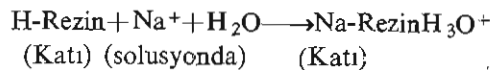


Zeolit ihtiva eden bir sütundan sert suyun geçirilmesi ile sudaki kalsiyum iyonlarının zeolit tarafından adsorpsiyonu sağlanır. Mineralde değişebilir halde bulunan sodyum tamamen harcandığı zaman, konsanre tuz solusyonu ile muamele halinde zeolit tekrar sodyum ile sature hale gelir.

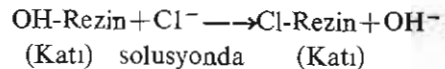


Açığa çıkan kalsiyum klorür su ile yıkanır. İyon değişimi yolu ile suların sertliğinin giderilmesinde son yıllarda çeşitli ticari isimler altında piyasaya muhtelif sentetik zeolitler çıkarılmıştır. Bu alandaki çalışmaların ilerlemesi ile solusyondaki katyon ve anyonlarla ayrı ayrı yer değiştiren sentetik rezinler yapılmış ve bu sayede suyun tamamen saflaştırılması mümkün olmuştur.

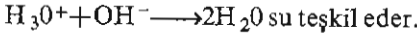
Katyon değişimi için:



Anyon değişimi için;



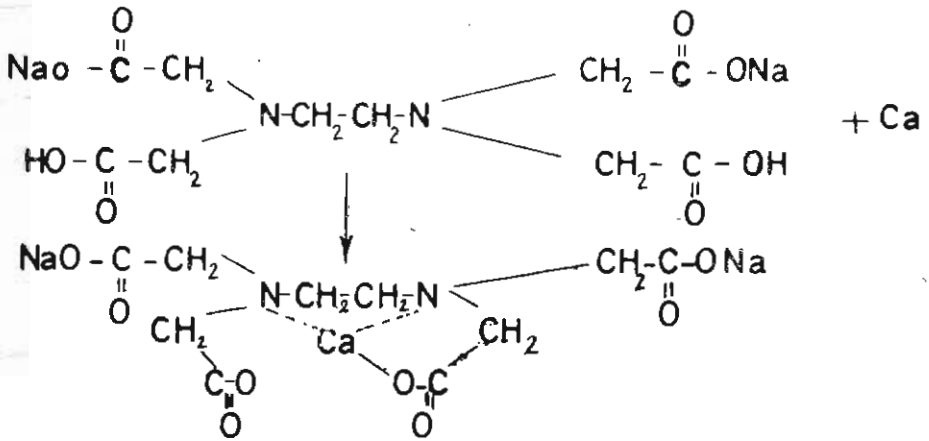
Tuzlu suyun kation ve anyon tutucu rezinlerden geçmesi sonucu pozitif ve negatif iyonlar hidronyum ve hidroksil iyonları ile yer değiştirir ve solusyona geçen:



### Sertlik Tayininde Prensipler

Suda sertlik tayini kalsiyum ve magnezyum iyonlarının kompleks iyon titrasyonu ile tayin edilmeleri esasına dayanır. Titrasyonda kompleks teşkil edici olarak tetraprofik bir asit olan etilendiamintetraasetik asidin (EDTA) iki değerli bir tuzu kullanılır. Bu asidin

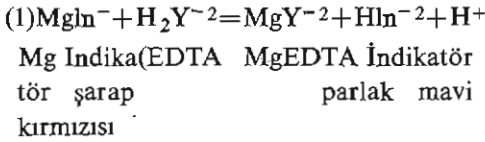
tuzu piyasada Versene, Triton B, Complexone II, Titriplex III, Sequestrene-ve İdranal III gibi değişik adlar altında satılmaktadır. Kalsiyum ve magnezyum tayininde kısaca  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  şeklinde gösterilen disodyum tuzu kullanılmaktadır. Burada Y, EDTA'nın tetrevalant anyonunu göstermektedir. Kalsiyum,  $H_2Y^{2-}$  ile reaksiyona girdiğinde bu bileşik tarafından çok kuvvetli bir şekilde tutularak aşağıda gösterildiği şekilde kleyt teşkil eder (Rainwater and Thatcher, 1960, Skoog and West, 1963, Standart methods, 1971).



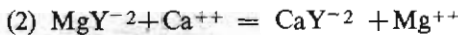
Magnezyumda  $H_2Y^{2-}$  ile kuvvetli bir kompleks teşkil eder, ancak bu bileşik kalsiyum kompleksi kadar sabit değildir. Kalsiyum ve magnezyum iyonlarını ihtiva eden bir çözelti ile titre edildiğinde önce kalsiyum iyonları  $CaY^{2-}$  şeklinde bağlanır. EDTA ilâvesi devam ettikçe şerbest kalsiyum iyonlarının hepsi kompleks şeklinde tutulur ve kalsiyum bitince magnezyum iyonlarının tutulması başlar. Tayinde tes-

bit edilmek istenen nokta kalsiyum ve magnezyum iyonlarının tamamının EDTA ile kompleks teşkil ettikleri dönüşüm noktasıdır. Kesin renk değişmesi ile elde edilen dönüşüm noktasının tesbitinde işe en uygun indikatör olarak Erikyokrom Siyah T (Eriochromeschwartz T) kullanılır. Bu indikatörün magnezyum ile meydana getirdiği kompleks ihtiva eden çözeltinin rengi şarap kırmızısıdır. Ancak bu indikatör

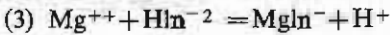
ile magnezyumun meydana getirdiği kompleks, magnezyumun EDTA ile meydana getirdiği komplekse nazaran daha az stabildir. Bu nedenle magnezyum ile indikatörün meydana getirdiği kompleksi ihtiva eden solusyona EDTA ilâve edildiğinde, EDTA, kompleksteki magnezyumu kendisine bağlar indikatöre bağlı son magnezyum iyonu ayrıldığı anda çözelti şarap kırmızı renkten indikatörün kendi rengi olan parlak mavi renge dönüşür (Pierce, Haenisch and Sawyer, 1958).



Kalsiyum solusyonlarının hepsi magnezyum iyonu ihtiva etmediğinden EDTA çözeltisi hazırlarken bir miktarda magnezyum tuzu ilâvesi adet haline gelmiştir. Kalsiyum ve indikatör ihtiva eden bir çözeltiye MgEDTA, (MgY<sup>-2</sup>) kompleksi ilâve edince, kalsiyum kompleksteki Y<sup>-2</sup> ile daha sabit bir bileşik yapar.



Serbest hale geçen magnezyum, indikatör ile reaksiyona girerek MgIn teşekkül eder.



Solusyondaki bütün kalsiyum, EDTA ile kompleks teşkil ettikten sonra (1) nolu reaksiyonu meydana gelir ve renk değişmesi olur.

Titrasyon indikatörün ilâvesini takiben derhal yapılmalıdır. Aksi halde renk zamanla açılabilir. Titrasyonun uygulandığı solusyonun optimum pH

değeri 10.4 veya biraz üzeridir. Na<sub>2</sub>EDTA tuzu demir, mangan, bakır, çinko, kobalt, kurşun ve nikel gibi ağır elementlerle de reaksiyona girerek kleyt teşkil eder. Ağır metallerin tesiri bu metalin siyanid ile kompleks teşkil ettirilmeleri ile önlenabilir. Siyanid mevcudiyeti halinde 10 ppm demir 10 ppm, bakır, 10 ppm çinko ve 10 ppm kurşuna kadar ağır metalleri ihtiva eden orijinal solusyonlar ayrıca sulandırılmadan tayin edilebilirler. İki değerden yukardaki değerliklere sahip mangan, indikatör ile reaksiyona girerek renksiz oksidasyon ürünlerinin meydana gelmesine yol açar. Hidroksilamin hidroklorid kullanmak suretiyle mangan iki değere indirgenir. İki değerli manganın tesiri ise bir veya iki adet küçük potasyum ferrosiyamid kristali ilavesi ile giderilebilir. Kalsiyum ve magnezyum tayininde ağır metallerin ve fosforun tesirinin giderilmesi konusunda gerekli detaylı bilgi Rainwater ve Thatcher (1960) ve Heald (1965) tarafından verilmiştir

#### Tayinde kullanılan çözeltiler :

1- Tampon çözelti: 70 gm NH<sub>4</sub>Cl, 570 ml konsantre NH<sub>4</sub>OH (spesifik gravite = 0.9) içerisinde eritilir ve saf su ile bir litreye tamamlanır. Bu çözeltinin pH değeri 10.0 dan biraz büyüktür. Titrasyonu pH 10 civarında yapmak gerekir. pH değeri 10.0 düşük olursa indikatör HIn<sup>-2</sup> yerine H<sub>2</sub>I<sup>-</sup> şeklinde bulunur ve arzu edilen renk değişikliğini vermez. Daha yüksek pH değerinde ise magnezyum Mg(OH)<sub>2</sub> şeklinde çözelir

2- Na<sub>2</sub> EDTA çözeltisi (Takribi 0.01N): Takriben 3.8 gm disodyum etilendiamintetraasetat dihidrat (Na<sub>2</sub>

$Y_2Y.2H_2O$ , formül ağırlığı 372,254 gm) ve 0.1 gm  $MgCl_2.6H_2O$  bir litrelik balonda saf su içerisinde eritilir ve litreye tamamlanır. Hazırlanan çözelti oldukça stabil olup haftalarca saklanabilir. Ancak kullanmadan evvel standart kalsiyum çözeltisi ile kontrol edilmesi uygun olur.

3- Standart kalsiyum çözeltisi: (0.01N) 180°C de bir saat kurutulmuş saf (Reagentgrade, veya safiyeti belli)  $CaCO_3$  tan 0.5004 gm tartılarak bir litrelik balonda takribi 6 N HCl içerisinde eritilir ve saf su ile litreye tamamlanır.

4- İndikator çözeltisi: 0.5 gm saf (analytical reagent-grade) Eriochromeschwarz T 100 ml alkol içerisinde eritilmek suretiyle hazırlanır. Bu çözelti bir aydan sonra bozulmağa yüz tuğundan hazırlama tarihinin kaydedilmesi gerekir.

#### İşlemler :

1-  $Na_2$  EDTA çözeltisinin standardizasyonu: Standart kalsiyum çözeltisinden 25 ml alınarak 200 ml erlenmeye konur üzerine 10-15 ml tampon çözeltisi ve 4-5 damla indikatör ilâve

edilir. Hassas bir büret vasıtasıyla EDTA çözeltisi damlatılarak şarap kırmızısı renk parlak mavi renge dönüşüne kadar titre edilir.

2- Sertlik tayini: Sertliği tayin edilecek olan su örneğinden 25 ml alınarak 200 ml lik erlenmeye konur ve üzerine 10-15 ml tampon çözeltisi ve 4-5 damla indikatör ilâve edilir. Normalitesi tesbit edilen EDTA solusyonu hassas bir büret vasıtasıyla damla damla ilâve edilerek şarap kırmızısı renk, parlak mavi renge dönüşüne kadar titre edilir.

#### Hesaplamalar :

1- EDTA ın standardizasyonu için: Titrasyonda renk dönüşümü anında miliekivalant EDTA = miliekivalant kalsiyum olduğundan (miliekivalant = Nxml)

$$N(Ca) \times ml(Ca) = N(EDTA) \times ml(EDTA)$$

$$N(EDTA) = \frac{N(Ca) \times ml(Ca)}{ml(EDTA)} \text{ bulunur.}$$

2- Sertlik: Suda sertlik, kalsiyumun, kalsiyum karbonata çevrilmesinden sonra  $CaCO_3$  mgm/lt veya  $CaCO_3$  ppm olarak ifade edilmektedir.

$$\text{Sertlik, } CaCO_3 \text{ mg/lt veya ppm} = \frac{N(EDTA) \times ml(EDTA)}{ml(\text{su örneği})} \times \frac{50}{20} \times 20 \times 1000$$

Burada: 50/20, kalsiyumu, kalsiyum karbonata çevirmek için, 20, Bir miliekivalant kalsiyumun a-

ğırlığı (mg) 1000, Bir litreye çevirmek için,

b- Yukarıdaki eşitlik kısaltılırsa

$$\text{Sertlik } CaCO_3 \text{ mg/lt veya ppm} = \frac{\text{miliekivalant EDTA}}{ml(\text{su örneği})} \times 5 \times 10^4$$

nihai denklem olarak elde edilir.

#### Sertlik ölçüleri

Suların sertlik durumlarına göre sınıflandırılmasında Avrupa'da genel-

likle kullanılan Fransız, İngiliz, Alman, sertlik ölçüleri aşağıda verilmiştir (Er-gene, 1972).

Bir Fransız sertlik derecesi: Bir litre suda 10 mgm  $\text{CaCO}_3$  tın bulunmasını gerektirmektedir.

Bir İngiliz Sertlik Derecesi: 700  $\text{cm}^3$  suda 10 mgm  $\text{CaCO}_3$  ta tekabül etmektedir.

Bir Alman Sertlik Derecesi: Bir litre suda 10 mgm  $\text{CaO}$  veya bunun ekivalent miktarı  $\text{MgO}$  ( $40/24=1.4$  yani, 1 mgm  $\text{CaO}=1.4$  mgm  $\text{MgO}$ ) bulunursa bu suyun sertliği bir Alman sertlik derecesidir.

1 Alman Sertlik Derecesi = 1.25 İngiliz sertlik derecesi = 1.79 Fransız sertlik derecesidir.

#### Brand'n Sertlik Durumuna Göre Suları Sınıflandırması

Sınıflar	Alman Sertlik Derecesi
Yumuşak sular	0—5
Hafif sular	5—10
Sert sular	10—20
Çok sert sular	20—40
Gayri tabii sert sular	40 dan yukarı

### LİTERATÜR LİSTESİ

- Doneen, L. D. 1964. Water Quality in agriculture Dept. of irrigation. University of California Davis U.S.A p. 19-30.
- Ergene, A. 1972 Sulama sularının kalitesi, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Toprak İlimi Böl. 1971-72 ders yılı doktora dersi notları,
- Heald, W. R. 1965. Calcium and magnezyum Methods of soil analysis, Part 2 Chemical and Microbiological properties. Agronomy 9. American Soc. of Agronomy. Madison Wis. U.S.A. p. 999-1010.
- Lanford, O. E. 1959. Using Chemistry McGraw-Hill Book Company, Inc. New York p. 581-585.
- Pierce, W. C., Haensich E. L. Sawyer, D.T. 1958. Quantitative Analysis, John Wiley and Sons, Inc. London, p. 329-331.
- Rainwater, F. H. and Thatcher, L.L. 1960. Methods for collection and analysis of water samples Geological survey water-supply paper 1454 United States Government Printing Office Washington, p. 173-178.
- Richards, L. A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. United states Dept. of Ag. Handbook 60. p. 72.
- Skoog, D. A. and West D.M. 1963. Fundamentals of Analytical Chemistry, Holt Rinehart ad Winston, New York. p. 273-208.
- Standart methods for the examination of water and wastewater, 1971. -Thirteenth edition American Public Health Association, Washington D. C. 20036. U.S.A. p. 178-184.