

İyon-Seçici Elektrotlar Kullanılarak Çevre Numunelerindeki Sularda Sertlik Tayini

Adem Asan^{1*}

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun, TÜRKİYE

*aasan@omu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, suyun sertliğinin belirlenmesinde kullanılmak üzere ticari olarak satın alınan ionofor maddeler ile Ca^{2+} ve Mg^{2+} -seçici mikro boyutta potansiyometrik PVC-membran elektrotlar geliştirildi. Hazırlanan Ca^{2+} ve Mg^{2+} -seçici elektrotların potansiyometrik performans karakteristikleri belirlendi ve ölçümlerde ana iyon çözeltisine karşı her 10 kat konsantrasyon değişimi için sırasıyla ortalama 23.5 ve 27.6 mV potansiyel farkı gözlemlendi. Elektrotların, 1×10^{-1} - 1×10^{-5} mol L^{-1} derişim aralığında ana iyon çözeltisine karşı doğrusal davranış sergilediği, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yanında ana iyonla karşı oldukça seçici olduğu belirlendi. Laboratuvarında hazırlanan potansiyometrik PVC-membran iyon-seçici elektrotlar kullanılarak çevre numunelerindeki suların sertlik tayini durgun ortamda gerçekleştirildi. Ayrıca, su numunelerinin sertliği standart sertlik tayin yöntemi olan kompleksometrik EDTA titrasyonu ile de yapıldı ve ölçümler potansiyometrik sonuçlarla karşılaştırmalı olarak verildi. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen Ca^{2+} ve Mg^{2+} -seçici mikro boyutta potansiyometrik PVC-membran elektrotların sulardaki sertlik tayininde rutin olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: İyon-seçici PVC-membran elektrot, Potansiyometri, Suda sertlik tayini, Çevre numunesi

Determination of Hardness in Environmental Waters by Using Ion-Selective Electrodes

Abstract

In this work, it is commercially available for use in determining the hardness of the water with purchased ingredients Ca^{2+} and Mg^{2+} -selective ionophore potentiometric micro size PVC-membrane electrodes have been developed. Ca^{2+} and Mg^{2+} -selective prepared was determined by potentiometric performance characteristics of the main electrode and counter ions in solution in titer was observed in average 23.5 and 27.6 mV per 10-fold concentrations, respectively, the potential difference variation.

The potentiometric performance characteristics of the prepared Ca^{2+} and Mg^{2+} -electrodes were determined and the average potential difference of 23.5 and 27.6 mV was observed for each 10 fold change in concentration versus the parent ion solution in the measurements.

The electrodes were shown to exhibit linear behavior versus the parent ion solution at a concentration range of 1×10^{-1} - 1×10^{-5} mol L⁻¹ and to be highly selective to the parent ion in addition to the alkali and alkaline earth metal ions in the laboratory potentiometric ion-selective PVC membrane electrodes based on real sample analysis was performed using Ca²⁺ and Mg²⁺ water hardness determination. By using potentiometric PVC-membrane ion-selective electrodes prepared in the laboratory, different samples were analyzed for Ca²⁺ and Mg²⁺, and water hardness test was performed. Also the hardness of some water samples was also done with complexometric EDTA titration. The results show that the potentiometric PVC-membrane electrodes in the developed Ca²⁺ and Mg²⁺-selective micro-dimensions can be used routinely in the determination of hardness in the water.

Keywords: Ion-selective PVC-membrane Electrode, Potentiometry, Water Hardness, Environmental sample

1. GİRİŞ

Sularda, özellikle kalsiyum ve magnezyum gibi toprak alkali metal iyonlarının yüksek miktarlarının varlığı evsel ve endüstriyel kullanımlarda karbonat iyonlarıyla kireç oluşumundan dolayı birçok problemleri beraberinde getirmektedir. İçme sularının, kazan sularının ve bunların dışındaki endüstriyel suların kalitesinin değerlendirilmesi için Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları gibi iki değerlikli kationların sürekli izlenmesi önem arz etmektedir. Bu iyonların sulardaki varlığı deterjan etkisinin azalması ve ısıtıcıların kireç tabakasıyla örtülmesi gibi durumlara sebep olmaktadır [1].

Buna ilave olarak fizyolojik bakış açısıyla değerlendirildiğinde, alkali ve toprak alkali metal iyonları kardiyovasküler hastalıkların oluşumunda da önemli faktörlerden biridir. Bu durum, canlı sağlığını potansiyel olarak etkilemektedir [2].

Sularda kireç oluşumunu önleyici birçok metot yaygın olarak kullanılmaktadır [3]. Bu metotlara örnek olarak suyun asitlendirilmesi, kalsiyum karbonat çökmesinin bazı kimyasal yöntemlerle kontrol edilmesi, iyon-değişim reçinelerinin [4] veya ters osmos, nanofiltrasyon [5-7] gibi membran tekniklerinin [8,9] kullanılması verilebilir. Bunların yansira, kil mineralleri kullanılarak [10], zeolitlenmiş sünger taşı kullanarak [11], jel-doldurulmuş oyuk fiber membranlar kullanılarak [12] ve iyon değişim destekli elektrodializ [13] yöntemleriyle su yumuşatma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Suların toplam sertliğinin belirlenmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan en yaygın ve eski yöntem EDTA titrasyonunu içeren kompleksometrik yöntemlerdir [14-16]. EDTA yönteminden başka spektrofotometri [2,14,16], konduktometri [17], potansiyometri [18-22] ve kromatografi [23,24] gibi yöntemler de kullanılmaktadır.

Potansiyometrik yönteme dayanan iyon-seçici elektrotlar son yıllarda önem kazanmış, günümüzde geniş bir kullanım alanına sahip ve iyi bilinen alternatif bir yöntemdir [2]. İyon-seçici elektrotlar oldukça basit, ucuz ve yerinde ölçümlere uygulanabilir özelliklere sahiptirler [15]. İyon-seçici elektrotların kullanıldığı potansiyometri, sürekli ve otomatik analizlerde kullanıma uygun bir tekniktir. Buna ilave olarak kemometrik yaklaşımlar ve akış-enjeksiyon sistemleri kullanılarak iyon-seçici elektrotların su sertliği analizlerinde kullanımı her geçen gün artmaktadır [15,25].

İyon-seçici elektrotların en önemli uygulamaları klinik kimya alanındadır. Fakat son zamanlarda çevresel analizlerde, özellikle su ve toprak örnek analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Su ve toprak karışımları gibi çoklu iyonik türleri içeren numunelerin analizlerinde iyon-seçici sensör dizilerinin kullanımı en iyi ve avantajlı ölçüm verilerini sağlamaktadır [15,26]. Analizler sırasında sensör dizisini oluşturan elektrot seçimi numunenin iyonik bileşimine bağlıdır. Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻ ve HCO₃⁻/CO₃²⁻ seçici iyon-seçici elektrotlar literatürde geniş bir kullanım alanına sahiptir [27].

Bu çalışmada, çevre numunelerindeki sularda sertliği meydana getiren iyonları ve toplam sertliği bulmak amacıyla, mikro büyüklükte PVC-membran iyon-seçici elektrotlar geliştirilmiştir. Bu amaçla hazırlanan sensörlerin potansiyometrik performansları ortaya konmuş, çevre numunelerindeki suların sertlik tayini

başarıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, su numunelerinin sertliği standart sertlik tayin yöntemi olan kompleksometrik EDTA titrasyonu ile de yapıldı ve analiz sonuçları potansiyometrik ölçümlerle karşılaştırmalı olarak verilerek geliştirilen yöntemin doğruluğu ortaya konuldu.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

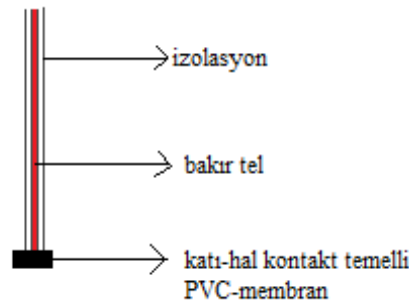
Tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktiletler (o-NPOE), [12, (4-etil fenil) dodesil] 2 nitrofeniletler (ETH 8045), potasyumtetrakis(p-kloro)fenilborat (KTPCIPB), grafit ve iyonoforlar N, N-Dicyclohexyl-N', N'-dioctadecyl-3-oxapentanamide, (C₅₂H₁₀₀N₂O₃) Molekül ağırlığı; 801,37, (ETH 5234) (Ca iyonofor), 1,3,5-Tris[10- (1-adamantyl)- 7,9-dioxo-6,10-diazaundecyl] benzene, (C₆₃H₉₆N₆O₆) Molekül ağırlığı; 1033.47, (ETH 5506) (Mg iyonofor) Fluka (Bucks, Switzerland) firmasından, epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227 Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE), polikarbonat blok Bayer AG (Germany) firmasından ve elektrot hazırlamada kullanılan diğer tuzlar Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edildi.

2.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada hazırlanan elektrotların potansiyometrik performanslarının belirlenmesi için standart katyon çözeltileri kullanılmıştır. Standart stok çözeltiler, katyonların nitrat tuzlarından hazırlanmıştır. Bütün standart stok çözeltileri deiyonize su ile analitik saflıktaki maddelerden 0,1 M olacak şekilde hazırlanarak istenilen derişimlere seyreltilmiştir. Hazırlanan stok çözeltiler buzdolabında saklanmıştır.

2.3. Potansiyometrik İyon-Seçici Elektrotların Hazırlanması

İyon-seçici elektrotları hazırlamadan önce, katı-kontakt karışımı bir bakır tel üzerine kaplanmış ve daha sonra oda sıcaklığında kuruyan bu katı-kontakt yüzeyine, hazırlanan PVC-membran kokteylleri kaplanmıştır. Katı kontakt karışımı hazırlamak için; ağırlıkça % 50 grafit, % 35 epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227) ve % 15 Sertleştirici (Desmadur RFE) tartılarak THF çözücüsü içerisinde çözülmüş ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Uygun viskozite sağlandığında, daha önce hazırlanan bakır tel (yaklaşık 0,4-0,5 mm çap ve 5-10 cm uzunlukta) üzerine bu karışım 6-8 defa daldırılarak kaplanmış ve oda sıcaklığında bir gece bekletilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Şekil 1'de laboratuvarında hazırlanan bir iyon-seçici membran elektrot gösterilmektedir.



Şekil 1. Laboratuvarında hazırlanan bir iyon-seçici membran elektrot

2.4. Çalışma Yöntemi

İyon-seçici elektrotların potansiyometrik karakteristikleri (doğrusal çalışma aralıkları, tayin limitleri, tekrarlanabilirlikleri, seçicilikleri, cevap zamanları ve pH çalışma aralıkları) durgun ortam ölçümleriyle belirlenmiştir. Elektrotlar ölçüm alınmadığı zamanlarda kuru olarak oda sıcaklığında saklanmış ve her ölçüm alınmadan önce ana iyon çözeltilerinde yarım saat kadar şartlandırılmıştır (doyurulmuştur). Durgun ortamlarda alınan ölçümlerde, elektrotların potansiyel değişimleri, iyon seçici elektrot ve referans elektrotun 20 mL'lik çözeltiye aynı derinlikte daldırılmasıyla ölçülmüştür. Her ölçümden önce elektrotlar deiyonize su ile yıkanmıştır. Derişimi 1×10^{-1} - 1×10^{-6} mol L⁻¹ standart katyon çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizildi ve bu grafiklerden yararlanılarak farklı su numunelerindeki katyonların analizi yapılarak buradan sertlik değerleri bulundu.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Potansiyometrik Bulgular

Bölüm 2.3'de anlatılan yöntemle Ca²⁺ ve Mg²⁺-seçici PVC-membran elektrotlar hazırlandı. Her elektrot için aynı hazırlama yöntemi ile çok sayıda farklı kompozisyonlarda elektrotlar hazırlanarak durgun ortamda test edildi. Elektrotlardan en iyi performansı sergileyen kompozisyonları seçilerek potansiyometrik performans karakteristikleri ortaya konulmuş ve Tablo 1'de olduğu gibi optimum membran bileşimleri belirlenmiştir.

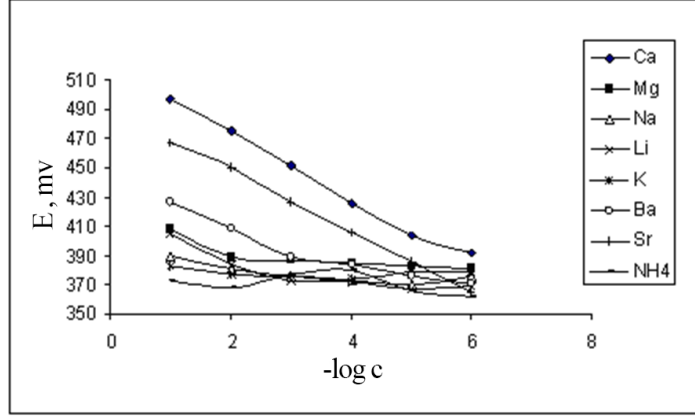
Tablo 1. Ca ve Mg iyonofor ile hazırlanan elektrotların optimum membran bileşimleri

ISE (%)	İyonofor	Plastikleştirici	PVC	KTPCIPB
Ca membran kokteyli	2 ^a	68 ^b	29	1
Mg membran kokteyli	1 ^c	63 ^d	33	0.74

a; Ca iyonofor, b; NPOE, c; Mg iyonofor, d; [12,(4-etilfenil)dodesil)2 nitrofenil eter]

3.2. Ca²⁺-Seçici PVC-Membran Elektrot

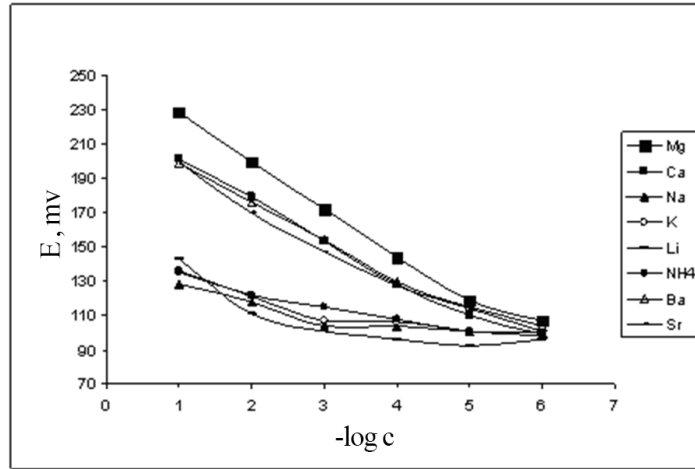
Ca iyonofor; (ETH 5234); N,N-Dicyclohexyl-N',N'-dioctadecyl-3-oxapentanamide, (C₅₂H₁₀₀N₂O₃) kullanılarak hazırlanan iyon-seçici PVC-membran elektrotun potansiyometrik davranışı, derişimi 1×10^{-1} - 1×10^{-6} M arasında değişen standart katyon (Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) çözeltileri kullanılarak test edildi. Hazırlanan elektrotların, diğer iyonlar yanında Ca²⁺ iyonuna karşı seçici olduğu (Şekil 2), hızlı ve tekrarlanabilir cevap sergilediği gözlemlenmiştir.



Şekil 2. Ca²⁺-seçici PVC-membran elektrotun farklı iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranışı

3.3. Mg²⁺-Seçici PVC-Membran Elektrot

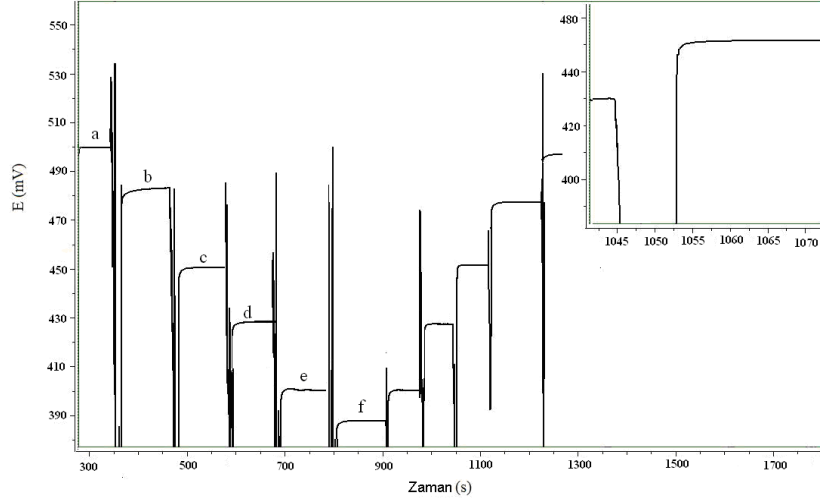
Mg iyonofor; (ETH 5506); 1,3,5-Tris[10- (1-adamantyl)- 7,9-dioxo-6,10-diazaundecyl]benzene, (C₆₃H₉₆N₆O₆) kullanılarak hazırlanan iyon-seçici PVC-membran elektrotun potansiyometrik davranışı, derişimi 1x10⁻¹-1x10⁻⁶ M arasında değişen standart katyon (Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) çözeltileri kullanılarak test edilmiştir. Hazırlanan elektrotların, diğer iyonlar yanında Mg²⁺ iyonuna karşı seçici olduğu (Şekil 3), hızlı ve tekrarlanabilir cevap sergilediği gözlemlenmiştir.



Şekil 3. Mg²⁺-seçici PVC-membran elektrotun farklı iyonlara karşı sergilediği potansiyometrik davranışı

3.4. Cevap Zamanı

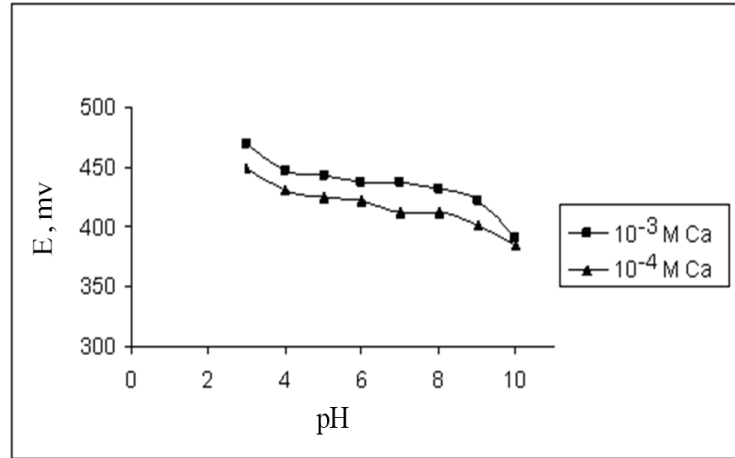
Şekil 4'de görüldüğü gibi elektrot sırasıyla 1x10⁻¹-1x10⁻⁶ M standart kalsiyum çözeltilerine daldırılarak ölçümler alınmıştır. 1x10⁻⁴ M Ca²⁺ çözeltisinden 1x10⁻³ M Ca²⁺ çözeltisine geçişte elektrotun potansiyelinin dengeye gelme zamanının % 95'ine karşılık gelen süre hesaplanarak cevap zamanı bulunmuştur. Cevap zamanı, t₉₅ < 6 s olup çok kısadır [28].



Sekil 4. Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun cevap zamanı
(a; 1×10^{-1} M, b; 1×10^{-2} M, c; 1×10^{-3} M, d; 1×10^{-4} M, e; 1×10^{-5} M, f; 1×10^{-6} M Ca^{2+} çözeltisi)

3.5. pH Çalışma Aralığı

Hazırlanan elektrotun pH çalışma aralığı pH'sı 3–10 arasında değişen 1×10^{-3} M ve 1×10^{-4} M sabit Ca^{2+} miktarı içeren 5×10^{-3} M fosfat tamponu çözeltilerinde alınan ölçümlerle belirlenmiştir. Şekil 5'de görüldüğü gibi pH arttıkça sabit olması gereken potansiyel değerleri bir miktar azalmakta fakat pH=4–9 aralığında elektrot ortam pH'sından çok fazla etkilenmeden çalışabilmektedir. İlk olarak elektrot, 1×10^{-1} - 1×10^{-6} M standart kalsiyum çözeltilerine daldırılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir, daha sonra hazırlanan tampon çözeltilerinde ölçüm alınarak pH davranışı gözlemlenmiştir.

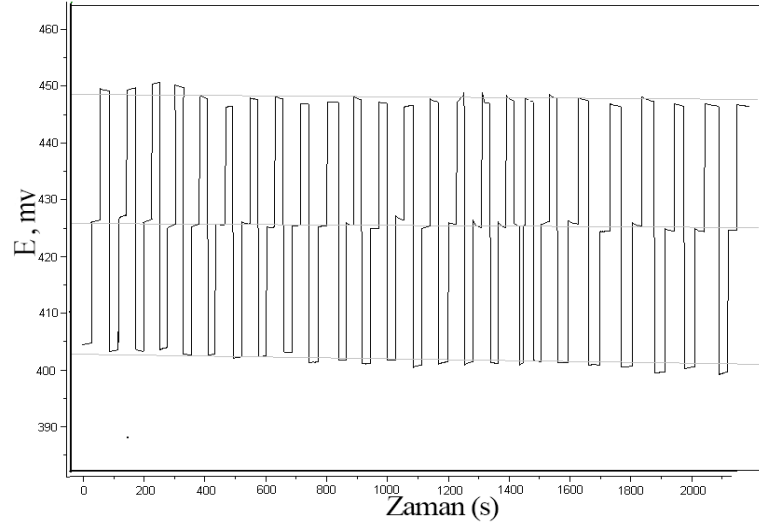


Sekil 5. Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun pH çalışma aralığı

TS-266 (2005) 'ya göre, içme sularının pH'ı 6.5-8.5 arasında değişmektedir. Hazırlanan Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrot pH=4-9 arasında belirgin bir potansiyel değişimi göstermemektedir. Hazırlanan Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrot, her 10 kat konsantrasyon değişimine karşı verdiği Nernst eşitliğine uyan bir potansiyel, seçicilik, cevap zamanı gibi diğer parametreler dikkate alındığında suyun sertliğinin belirlenmesinde kullanılabileceğini göstermektedir.

3.6. Tekrarlanabilirlik

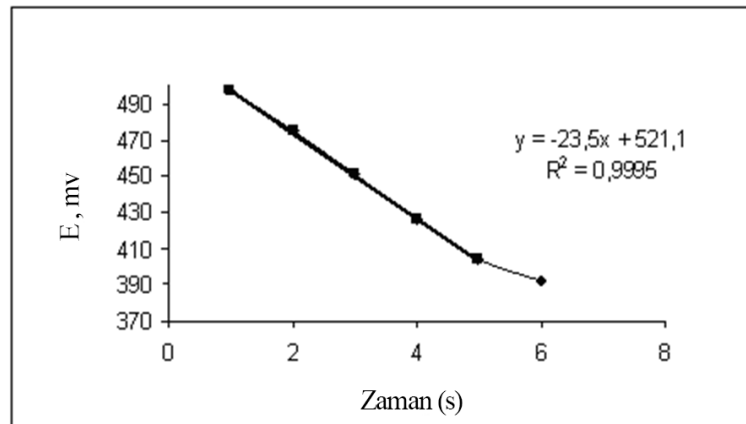
Elektrot, 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , ve 1×10^{-3} M lik kalsiyum çözeltilerine sırayla 24 defa daldırılmış ve her bir ölçümden sonra potansiyometrede yaklaşık aynı potansiyel değerleri okunmuştur. Şekil 6'da gösterildiği gibi elektrotun tekrarlanabilirliğinin çok iyi olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 6. Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun tekrarlanabilirliği

3.7. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Tayin Limiti

Elektrotun doğrusal çalışma aralığı 1×10^{-1} ile 1×10^{-5} M arasında değişmektedir (Şekil 7). Elektrot bu konsantrasyonlar arasında doğrusal bir davranış göstermekte olup elde edilen doğrunun denklemi ve R^2 değeri grafik üzerinde verilmektedir. Grafikten tayin limitinin 3.26×10^{-6} M olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 7. Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrotun doğrusal çalışma aralığı

Benzer davranışlar laboratuvarında hazırlanan Mg^{2+} -seçici PVC-membran elektrot için de gözlemlenmiştir. Ca^{2+} ve Mg^{2+} -seçici PVC-membran elektrotların potansiyometrik performans özellikleri Tablo 2'de verilmiştir. Potansiyometrik performansları incelendiğinde hazırlanan her iki elektrotun 1×10^{-5} - 1×10^{-1} M aralığında Nernstian cevap sergilediği görülmüştür. Elektrotların tayin limiti ve cevap süresi de oldukça iyidir. Gerçek örneklerle elektrotların ölçüm alınmasında ortamda bulunabilecek değişik iyonlara karşı

göstermiş olduğu seçiciliğin birer ifadesi olan seçicilik katsayıları (K_{ij}) ayrı çözelti metoduna göre hesaplanmıştır (Tablo 2).

Potansiyometrik duyarlılık, seçicilik, cevap zamanı, çalışma pH aralığı, tekrarlanabilirlik ve elektrot ömrü açısından değerlendirildiğinde hazırlanan elektrotların suların sertlik tayini için başarı ile uygulanabileceğini göstermektedir.

Tablo 2. Ca^{2+} ve Mg^{2+} -seçici PVC-membran elektrotların performans özellikleri

Belirlenen elektrot özellikleri	Ca^{2+} -seçici PVC-membran elektrot	Mg^{2+} -seçici PVC-membran elektrot
Çalışma aralığı (M)	10^{-5} - 10^{-1}	10^{-5} - 10^{-1}
Tayin limiti	3.26×10^{-6}	1.23×10^{-5}
Regresyon denklemi	$y=23.5x+521.1$	$y=27.6x+255.6$
R^2	0.9995	0.9993
Membran tipi	Kompozit membran	Kompozit membran
pH çalışma aralığı	4-9	4-10
Seçicilik	$\log K_{\text{Ca}^{2+}, \text{Bn}^{+}}^{\text{pot}}$	$\log K_{\text{Mg}^{2+}, \text{Bn}^{+}}^{\text{pot}}$
	Mg^{2+} :-3.62	Ca^{2+} :-1.05
	Na^{+} :-3.96	Na^{+} :-3.60
	K^{+} :-4.13	K^{+} :-3.30
	Li^{+} :-3.83	Li^{+} :-3.08
	NH_4^{+} :-4.51	NH_4^{+} :-3.37
	Sr^{2+} :-1.02	Sr^{2+} :-1.01
	Ba^{2+} :-2.77	Ba^{2+} :-1.05
Cevap zamanı	< 6 s	< 40 s
Potansiyel değişimi	23.5 mV	27.6 mV
Elektrot kullanım ömrü	8 hafta	8 hafta

4. UYGULAMALAR

4.1. Çeşitli Su Numunelerinin Sertliğinin ISE Kullanılarak Hesaplanması

Hazırlanan Ca^{2+} -seçici ve Mg^{2+} -seçici PVC-membran elektrotların potansiyometrik performans karakteristikleri Tablo 2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan elektrotlar Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonuna karşı eşit seçicilik sergilemektedirler. Böylece su sertliği analizlerinin daha kolay ve basit bir şekilde gerçekleştirilmektedir.

Farklı kaynaklardan alınan su numunelerinin durgun ortamda potansiyometrik yöntem ve iyon-seçici PVC-membran elektrotlar kullanılarak alınan ölçüm sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Farklı su numunelerinin durgun ortamda potansiyometrik yöntem ile hesaplan iyon içerikleri (N=3, $GS=\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, % 95 güven aralığında)

Numune	Ca ²⁺ (M)	Mg ²⁺ (M)
Sebeke Suyu, Kurupelit	1,00(±0,11) x10 ⁻⁴	2,96(±0,77) x10 ⁻³
Kaynak Suyu, Tekkeköy	1,38(±0,69) x10 ⁻⁴	3,70(±0,25) x10 ⁻⁴
Dere Suyu, Tekkeköy	2,86(±0,60) x10 ⁻⁴	3,98(±0,34) x10 ⁻⁴
Bataklık Suyu, Terme	4,16(±0,77) x10 ⁻⁴	1,11(±0,57) x10 ⁻³
Deniz Suyu, Atakum	1,48(±0,69) x10 ⁻⁴	1,17(±0,68) x10 ⁻⁴

4.2. Standart Ekleme Yöntemi ile Su Numunelerinin Potansiyometrik Analizleri

İçerisinde 4.50 x10⁻⁴ M Ca²⁺ ve 3.50 x10⁻⁴ M Mg²⁺ bulunan 250 mL sentetik çözelti hazırlanmış ve bu çözeltiden 50 mL lik üç kısım ayrılmıştır. Birinci çözelti tanık çözelti kabul edilmiş ve Ca²⁺ ve Mg²⁺-seçici membran elektrotlarla potansiyometrik ölçümleri alınmıştır. Daha sonra 2. ve 3. çözeltilere sırasıyla 5 mL 4.5 x10⁻³ M Ca²⁺ standart çözeltisi ve 5 mL 3.5 x10⁻² M Mg²⁺ standart çözeltisi ilave edilerek potansiyometrik ölçümleri alınmıştır. Gerekli hesaplamalar yapılarak sonuçlar standart ekleme yapılmış değerlerle Tablo 4’de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4. Numunedeki hesaplan değer ile standart ekleme yöntemi ile hesaplanan iyon konsantrasyonları (N=3)

Parametre	Ca	Mg
Standart Ekleme Yapılmış Değer (M)	8.18 x10 ⁻⁴	3.50 x10 ⁻³
Hesaplanan Değer (M)	7.55 (±0,25) x10 ⁻⁴	3.11 (± 0,42) x10 ⁻³
% Bağlı Hata	-7.7	-11.1

4.3. Suların sertliği

Sertlik dereceleri; Alman, İngiliz ve Fransız sertlik dereceleri olarak sınıflandırılır [29]. Buna göre; 1 litre suda 10 miligram CaCO₃ veya 8,42 miligram MgCO₃ çözülmüşse su 1 Fransız sertlik derecesine sahiptir. Yapılan çalışmada farklı su numuneleriyle alınan ölçümlerin değerlendirilmesi bu oranlar göz önüne alınarak yapılmış ve Fransız sertlik derecesi cinsinden verilmiştir. Suların sertlik derecelerine göre, sınıflandırılması Tablo 5’de verilmiştir; Geliştirilen Ca²⁺-seçici ve Mg²⁺-seçici PVC-membran elektrotlar kullanılarak farklı su numunelerinde sertlik tayini başarı ile yapılmış, Tablo 6’de 5 farklı su numunesinden hesaplanan iyon miktarları Fransız sertlik derecesi cinsinden verilmiştir.

Tablo 5. Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılması

Sertlik derecesi	Fransız Sertliği
Çok yumuşak	0 – 5 Fr
Yumuşak	5 – 10 Fr
Orta sert	10 – 20 Fr
Sert	20 – 30 Fr
Çok sert	> 30 Fr

Tablo 6. Çeşitli su numunelerinin toplam sertlikleri

Numune	ISE ile bulunan sonuçlar ⁽¹⁾		ISE ile bulunan toplam Fr sertliği	EDTA ile bulunan toplam Fr sertliği	EDTA'ya göre % Bağlı Hata	t ⁽²⁾
	Ca ²⁺ (M)	Mg ²⁺ (M)				
Sebeke Suyu, Kurupelit	1.00(±0.11) x10 ⁻⁴	1.18(±0.77) x10 ⁻³	12.7	11.6	-9.4	4.10
Kaynak Suyu, Tekkeköy	1.38(±0.69) x10 ⁻⁴	8.70(±0.25) x10 ⁻⁴	8.1	9.2	11.9	3.45
Dere Suyu, Tekkeköy	2.86(±0.60) x10 ⁻⁴	3.98(±0.34) x10 ⁻⁴	6.6	7.0	5.7	3.81
Bataklık Suyu, Terme	4.16(±0.77) x10 ⁻⁴	1.11(±0.57) x10 ⁻³	15.1	16.7	9.5	3.79
Deniz Suyu, Atakum	1.48(±0.69) x10 ⁻⁴	1.17(±0.68) x10 ⁻⁴	2.6	2.8	7.1	3.67

⁽¹⁾Üç değerin ortalaması

⁽²⁾Çift taraflı t testi

Çeşitli su numunelerin sertlikleri hem geliştirilen iyon-seçici elektrotlarla hem de standart sertlik tayin yöntemi ile belirlendi. Ayrıca, geliştirilen yöntem için çift taraflı t testi denemesi yapılmış ve değerler 3.45-4.10 aralığında bulunmuştur. Bulunan bu değerler % 95 güvenirlilik düzeyinde verilen tablo değeri ile (tkritik=0.05) karşılaştırılmıştır. 2 Serbestlik derecesi için t tablosunda verilen kritik değer 4.30 dır. Buna göre, bulunan t değerlerinin tümü verilen bu kritik değerden küçük olduğundan geliştirilen sertlik tayin yöntemi ile standart yöntem arasında anlamlı bir şekilde fark bulunmadığı ve her iki yöntem ile bulunan sonuçların birbiri ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇ

Çalışmanın amacı kapsamında, ticari olarak satın alınan 2 farklı iyonofor madde kullanılarak suda sertliğe neden olan iyonlara duyarlı PVC-membran potansiyometrik iyon-seçici elektrotlar geliştirilmiştir. Hazırlanan bu elektrotların potansiyometrik performans karakteristikleri incelenmiş ve özellikleri literatürdeki diğer benzer sensörlerle karşılaştırılmıştır. Geliştirilen Ca²⁺ ve Mg²⁺-seçici PVC-membran elektrotlarla durgun ortamlarda direk ölçüm metodu ile bu iyonların farklı su numunelerinde hızlı, seçici ve tekrarlanabilir tayinleri başarı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bazı çevresel numunelerde suyun sertliği yaygın kullanılan kompleksometrik EDTA titrasyonu ile de belirlenmiş ve sonuçlar iyon-seçici elektrotlarla elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Geliştirilen sensörler, rutin su sertliği analizlerinde kullanılan kompleksometrik EDTA titrasyon yöntemine göre daha duyarlı, hızlı, ekonomik ve daha az ön işlem gerektirmektedir. PVC-membran potansiyometrik iyon-seçici elektrotların potansiyometrik performanslarının iyi olduğu ve sularda sertlik analizlerine uygun tasarıma sahip oldukları gözlemlenmiştir. Diğer taraftan bu katyonlar için mikro hacme sahip detektörler tasarlanıp hareketli ortam ölçümüne imkan tanıyabilir. Ayrıca hazırlanan elektrotlar kolay uygulanabilirliklerinden dolayı su ve toprak analizleri gibi çevresel analizlerde rutin olarak kullanılmalrı uygundur. Ca²⁺ ve Mg²⁺-seçici PVC-membran elektrotlarla elde edilen değerlerin yapılan istatistiksel analizler sonucu ile kompleksometrik EDTA titrasyonu ile elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Numata, M., Baba, K., Hemmi, A. and Hachiya, H. (2001). Determination of hardness in tap water and upland soil extracts using a long-term stable divalent cation selective electrode based on a lipophilic acrylate resin as a membrane matrix, *Talanta*, 55, 449-457.
- [2] Captian-Vallvey, L. F. and Fernandez-Ramos, M. D. (2003). Characterization of a transparent optical test strip for quantification of water hardness, *Analytica Chimica Acta*, 481, 139-148.
- [3] Gabrielli, C., Maurin, G. and Francy-Chausson, H. (2006). Electrochemical water softening: principle and application, *Desalination*, 201, 150-163.
- [4] Park, J., Song, J. and Yeon, K. (2007). Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes, *Desalination*, 202, 1-8.
- [5] Bequet, S., Abenoza, T. and Espenan, J. (2000). New composite membrane for water softening, *Desalination*, 131, 299-305.
- [6] Yildiz, E., Nuhoglu, A., Keskinler, B., Akay, G. and Farizoglu, B. (2003). Water softening in a crossflow membrane reactor, *Desalination*, 159, 139-152.
- [7] Ghizellaoui, S., Chibani, A. and Ghizellaoui, S. (2005). Use of nanofiltration for partial softening of very hard water, *Desalination*, 179, 315-322.
- [8] Soltanieh, M. and Mousavi, M. (1999). Application of charged membranes in water softening: modeling and experiments in the presence of polyelectrolytes, *Journal of Membrane Science*, 154, 53-60.
- [9] Juang, R. and Chiou, C. (2001). Feasibility of the use of polymer-assisted membrane filtration for brackish water softening, *Journal of Membrane Science*, 187, 119-127.
- [10] Gasco, G. and Mendez, A. (2005). Sorption of Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ by clay minerals, *Desalination*, 182, 333-338.
- [11] Arrigo, I., Catalfamo, P., Cavallari, L. and Di Pasquale, S. (2007). Use of zeolitized pumice waste as a water softening agent, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 513-517.
- [12] Suryanarayan, S., Mika, A. and Childs, R. (2006). Gel- filled hollow fiber membranes for water softening, *Journal of Membrane Science*, 281, 397-409.
- [13] Vasilyuk, S. L., Matseva, T. V. and Belyakov, V. N. (2004). Influence of water hardness on removal of copper ions by ion-exchange-assisted electrodialyses, *Desalination*, 162, 249-254.
- [14] Bellomo, A., Robertis, A. and Darrigo, C. (1983). Semi-automatic end point detection in the determination of total hardness in water, *Analytica Chimica Acta*, 149, 401-403.
- [15] Saurina, J., Lopez-Aviles, E., Le Moal, A. and Hernandez-Cassou, S. (2002). Determination of calcium and total hardness in natural waters using a potentiometric sensor array, *Analytica Chimica Acta*, 464, 89-98.
- [16] Lima, R. A. C., Santos, S. R. B. and Costa, R. S. (2004). Hardness screening of water using flow-batch photometric system, *Analytica Chimica Acta*, 518, 25-30.
- [17] Terebbe, U., Niggemann, M. and Cammann, K. (2001). A new calcium-sensor based on ion-selective conductometric microsensors- membranes and features, *Fresenius J. of Anal. Chemistry*, 371, 734-739.

- [18] Hu, Z. and Qi, D. (1991). Water hardness ion-selective electrode based on a neutral carrier, *Anal. Chim. Acta*, 248, 177-181.
- [19] Rondinini, S., Mussini, P., Vertova, A. and Bortoluzzi, A. (1995). A new, long-lived Calselective electrode, *Sensors and Actuators B*, 23, 27-33.
- [20] Bratov, A. and Abramova, N. (2000). Ion-selective field effect transistor (ISFET)-based calcium ion sensor with photocured polyurethane membrane suitable for ionised calcium determination in milk, *Analytica Chimica Acta*, 408, 57-64.
- [21] Lindfors, T. and Ivaska, A. (2000). All-solid-state calcium-selective electrode prepared of soluble electrically conducting polyaniline and di(2-ethylhexyl)phosphate with tetraoctylammonium chloride as cationic additive, *Analytica Chimica Acta*, 404, 111-119.
- [22] Qin, Y., Mi, Y. and Bakker, E. (2000). Determination of complex formation constants of 18 neutral alkali and alkaline earth metal ionophores in poly(vinyl chloride) sensing membranes plasticized with bis(2-ethylhexyl) sebacate and onitrophenyloctylether, *Analytica Chimica Acta*, 421, 207-220.
- [23] Smith, D. and Fritz J. (1998). Rapid determination of magnesium and calcium hardness in water by ion chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 204, 87-93.
- [24] Amelin, V. G. and Tret'yakov, A.V. (2002). Adsorption-bonded azo reagents in chemical tests based on the principles of precipitation paper chromatography, *Journal of Analytical Chemistry*, 58, 829-837.
- [25] Moreno, L., Merlos, A. and Abramova N. (2006). Multi-sensor array used as an "electronic tongue" for mineral water analyses, *Sensors and Actuators B*, 116, 130-134.
- [26] Rius, A. and Callao, M. (2001). Application of time series models to the monitoring of a sensor array analytical system, *Trends in Analytical Chemistry*, 20, 168-177.
- [27] Lukov, S. and Kounaves, S. (2005). Analyses of simulated martian regolith using an array of ion selective electrodes, *Electroanalyses*, 17, 15-16.
- [28] IUPAC, (1994). Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, Recommendations for nomenclature of Ion-selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, 66, 2527-2536.
- [29] Leurs, L. J., Schouten, L. J., Mons, M. N., Goldbohm, R. A. and Brandt P. A. van den. (2010) Relationship between tap water hardness, magnesium, and calcium concentration and mortality due to ischemic heart disease or stroke in the Netherlands. *Environmental Health Perspectives*, 118(3):414-420.