

Berekening van de saturatie-index

INHOUD

1	Doel	3
2	Toepassingsgebied	3
3	Werkwijze	3
3.1	<i>Doel van de berekening</i>	3
3.2	<i>Stappenplan van de berekening</i>	4
3.3	<i>Rekensheet</i>	7

1 DOEL

Deze procedure beschrijft hoe het kalk-koolzuurevenwicht en de bijhorende parameters CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} en OH^- worden berekend op basis van de resultaten van pH, geleidbaarheid, temperatuur en TAM; tevens kan met de extra parameter Ca ook de saturatie-index berekend worden.

Parameter	Naam	WAC methode
OH	Hydroxiden berekend	WAC/III/A/006
CO_2	Vrije koolstofdioxide berekend	WAC/III/A/006
HCO_3^-	Bicarbonaten berekend	WAC/III/A/006
CO_3^{2-}	Carbonaten berekend	WAC/III/A/006
pH	Zuurtegraad	WAC/III/A/005
GEL	Geleidbaarheid	WAC/III/A/004
TEMP	Temperatuur	WAC/III/A/003
TAM	m-alkaliteit	WAC/III/A/006
Ca	Calcium	WAC/III/B

2 TOEPASSINGSGEBIED

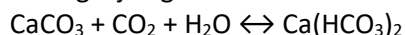
Deze berekening kan worden uitgevoerd indien de resultaten van alle vereiste parameters gekend zijn. Het toepassingsgebied is derhalve beperkt tot het toepassingsgebied van de onderliggende parameters, zoals afgebakend in de resp. analyseprocedures. Alle berekende parameters werden bekomen **onder evenwichtsomstandigheden**.

3 WERKWIJZE

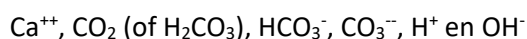
3.1 DOEL VAN DE BEREKENING

In het Besluit van de Vlaamse regering *van 20 januari 2023 over de kwaliteit, kwantiteit en levering van water bestemd voor menselijke consumptie* ~~13 december 2002 'Reglementering inzake de kwaliteit en levering van drinkwater bestemd voor menselijke consumptie'~~ staat vermeld dat het water niet agressief mag zijn (opmerking 1, deel C in bijlage I bij parameters Cl^- , geleidbaarheid, pH en SO_4^{2-}). Niet-agressief betekent dat het water kalkafzettend of in evenwicht is wat betreft het calcium en het koolzuurgehalte.

Hiervoor geldt de volgende vergelijking:



Voor elk type water zal er zich dus bij een bepaalde pH en temp een evenwicht instellen tussen de volgende ionen:



Nu kan er een saturatie-index (is de langelierindex) worden gedefinieerd als het verschil tussen de reële pH van de oplossing (gemeten met een pH-elektrode) en de pH (= pH_{ev}) indien het water in evenwicht zou zijn bij de gemeten temp, de alkaliteit en het calciumgehalte:

Dus

$$SI = pH - pH_{ev}$$

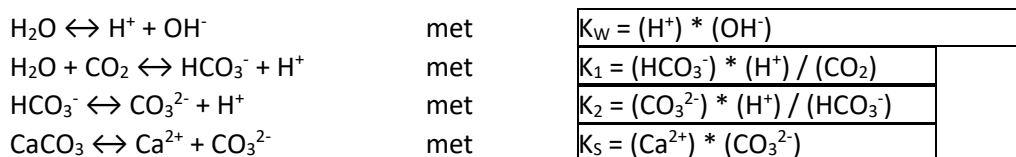
en er geldt dus voor een kalkafzettend water: $SI > 0$
 agressief water: $SI < 0$

3.2 STAPPENPLAN VAN DE BEREKENING

Deze berekeningsmethode is volledig gebaseerd op het programma Aqua 0.1, op CD uitgegeven door Kluwer (Ten Hage Stam in Nederland), ontwikkeld door emeritus professor Dirk Wilms, gewezen hoogleraar aan de KULeuven. De nauwkeurigheid van deze methode is vergeleken met de methode van Standard Methods (1998, 20^e editie, 2330B p. 2.30-33).

Het probleem wordt dus herleid tot het bepalen van de evenwichtspH uitgaande van de parameters pH, temp en de gehalten van de ionen Ca^{++} , CO_2 , HCO_3^- en CO_3^{--} .

Tussen de hogervermelde parameters gelden nu de volgende reactievergelijkingen:



met K_i de thermodynamische evenwichtsconstante en (i) de actieve concentratie van component i.

Deze evenwichtsbetrekkingen zijn ook geldig voor oplossingen waar ook andere ionen aanwezig zijn maar dan moeten de **thermodynamische** evenwichtsconstanten die gelden voor **actieve** concentraties (i) vervangen worden door de **schijnbare** evenwichtsconstanten K_i' ; men kan dan m.a.w. de ionensterkte μ van de oplossing niet meer verwaarlozen en deze wordt gedefinieerd als:

$$\mu = \frac{1}{2} * \sum (z_i^2 * [i]) \quad \text{met } z_i \text{ de lading van component i en } [i] \text{ de analytische concentratie van component i}$$

Om niet steeds de volledige ionenbalans te moeten bepalen wordt veelal voor de ionensterkte van de oplossing gebruik gemaakt van de eenvoudige relatie tussen de geleidbaarheid (een ter plaatse gemeten parameter) en de ionensterkte μ :

$$\mu = GEL / 54,5 * 0.001 \quad \text{met GEL in } \mu S/cm \text{ bij } 20^\circ C \text{ en } \mu \text{ in mol/l}$$

Tussen de actieve (i) en de analytische [i] concentratie geldt nu het volgende verband:

$$(i) = f_i * [i]$$

waarbij de activiteitscoëfficiënt f_i afhankelijk is van de ionensterkte van de oplossing

Hiervoor kan de betrekking van Davies worden toegepast (voor $\mu < 0,5$ mol/l):

$$\log f_i = -\frac{1}{2} z_i^2 * M \quad \text{en} \quad M = (\nu\mu / (1 + \nu\mu)) - 0,2\mu$$

Zo verkrijgt men via de evenwichtsbetrekkingen van de thermodynamische evenwichtsconstanten K_i en de schijnbare evenwichtsconstanten K_i' de volgende relaties:

$$\begin{aligned} \log(K_w' / K_w) &= M \\ \log(K_1' / K_1) &= M \\ \log(K_2' / K_2) &= 2M \\ \log(K_s' / K_s) &= 4M \end{aligned}$$

Dus via de geleidbaarheid berekent men de ionensterkte μ en hieruit de factor M die toelaat uitgaande van de thermodynamische K_i de schijnbare K_i' te berekenen en dit bij de gemeten temperatuur.

De temperatuursafhankelijkheid van de evenwichtsconstanten wordt gegeven door de vergelijking van Plummer en Busenberg, *Geochimica et Cosmochimica, Acta*, 46, 1011-1040, 1982:

$$\log K = A + B \cdot T + C/T + D \cdot \log T + E/T^2$$

met A , B , C , D en E empirische coëfficiënten (zie hoger vermelde referentie) en T de temperatuur in graden Kelvin; dus bij een bepaalde gemeten temperatuur kunnen steeds de overeenkomstige waarden voor de evenwichtsconstanten worden berekend.

Naast de hoger vermelde evenwichtsbetrekkingen kan ook nog de materiebalans voor koolzuur worden opgeschreven en voor de totale hoeveelheid koolzuur C_T geldt:

$$C_T = (CO_2) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-})$$

Het oplossen van dit stelsel van vergelijkingen (evenwichten en materiebalans) om uiteindelijk de concentraties van CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} en tevens H^+ (en dus pH_s) te bepalen wordt fel vereenvoudigd door het invoeren van de verdelingscoëfficiënten α_i die de fracties aangeven waaronder het koolzuur voorkomt als resp. CO_2 , HCO_3^- en CO_3^{2-} .

Dus

$$\begin{aligned} CO_2 &= \alpha_0 \cdot C_T \\ HCO_3^- &= \alpha_1 \cdot C_T \\ CO_3^{2-} &= \alpha_2 \cdot C_T \end{aligned} \quad \text{en} \quad \sum \alpha_i = 1$$

Men kan uit de evenwichtsbetrekkingen en de materiebalans afleiden dat:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= [(H^+) / K_1 + 1 + K_2 / ((H^+))^{-1}]^{-1} \\ \alpha_0 &= \alpha_1 \cdot (H^+) / K_1 \\ \alpha_2 &= \alpha_1 \cdot K_2 / (H^+) \end{aligned}$$

dus bij een bepaalde pH en temp zijn deze α_i onmiddellijk te berekenen en zijn dus onafhankelijk van het totale gehalte aan koolzuur.

Belangrijk hierbij te vermelden is dat de **pH gemeten met een glaselektrode** een maat is voor de **actieve concentratie** en er kan dus geschreven worden dat:

$$pH = -\log(H^+) \quad \text{en} \quad pH = \frac{1}{2} \cdot M - \log[H^+] \quad \text{en} \quad [H^+] = 10^{(1/2 \cdot M - pH)}$$

Kunnen we dus C_T bepalen en de α_i berekenen (als functie van pH en temp) dan kunnen we de individuele componenten CO_2 , HCO_3^- en CO_3^{2-} berekenen.

We kunnen nu C_T bepalen via het meten van de m-alkaliteit (TAM: titratie met zuur met methyloranje als indicator). Dit is mogelijk via de algemene alkaliteitsvergelijking die wordt afgeleid van de ladingsbalans:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 * [\text{CO}_3^{2-}] \text{ indien } C_T \text{ mol/l wordt opgelost in zuiver water}$$

of:

$$0 = [\text{HCO}_3^-] + 2 * [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

of

$$0 = (\alpha_1 + 2 \alpha_2) C_T + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Wil men dit water een alkaliteit m geven, dan dient men m mol/l NaOH toe te voegen en de ladingsbalans wordt nu (met $(\text{Na}^+) = m$):

$$m = (\alpha_1 + 2 \alpha_2) C_T + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

stellen we nu $\alpha_1 + 2 \alpha_2 = \phi$ en

$(\text{OH}^-) - [\text{H}^+] = \psi$ met ϕ en ψ beide grootheden die enkel afhankelijk zijn

van de temp en pH (en van μ), dan bekommen we de **algemene alkaliteitsvergelijking**:

$$m = \phi * C_T + \psi$$

met deze vergelijking kan via het meten van de pH, temp, geleidbaarheid en m-alkaliteit de C_T worden berekend en vervolgens kunnen de parameters OH^- (via pH), CO_2 , HCO_3^- en CO_3^{2-} worden bepaald.

Om water dat niet in evenwicht is, in evenwicht te brengen zal een hoeveelheid CaCO_3 moeten oplossen of neerslaan; tijdens dit proces veranderen de concentraties van Ca , CO_2 , HCO_3^- en CO_3^{2-} voortdurend zodat dit een iteratief rekenproces zou vergen om de evenwichtspH te berekenen.

Om deze iteratieve berekening te omzeilen kan men als goede benadering de methode van Langelier gebruiken die geldig is voor waters die niet sterk zuur of sterk alkalisch zijn ($\text{pH} > 4$ en < 10). Aan een water dat niet in evenwicht is, kan men theoretisch een hoeveelheid Δ mmol/l CO_2 toevoegen of onttrekken om het in evenwicht te brengen; voor dit water met een gegeven temp, pH, μ (of geleidbaarheid), m en C_T geeft dit een nieuwe alkaliteitsvergelijking:

$$m = \phi * (C_T + \Delta) + \psi$$

Daar het water nu in evenwicht is, geldt ook het oplosbaarheidsproduct van CaCO_3 :

$$K_S' = [\text{Ca}^{++}] * [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ca}^{++}] * \alpha_2 * (C_T + \Delta)$$

Elimineert men nu de factor $(C_T + \Delta)$ uit de twee bovenstaande vergelijkingen en houdt men rekening met het feit dat:

$$\phi / \alpha_2 = 2 + [\text{H}^+]_s / K_2'$$

dan bekomt men de evenwichtsconcentratie aan waterstofionen die de evenwichtspH zal geven:

$$[\text{H}^+]_s = K_2' * (m * [\text{Ca}^{++}] / K_S' - 2)$$

en

$$\text{pH}_{\text{ev}} = - \log [\text{H}^+]_s + M/2$$

De uiteindelijke **stabiliteitsindex van Langelier** geeft dan:

$$SI = pH - pH_{ev}$$

Op te merken valt dat deze index enkel een **kwalitatieve** en dus geen kwantitatieve maat is voor de graad van onder- of oververzadiging van het water.

3.3 REKENSHEET

De rekensheet voor de berekening van de saturatie-index SI is te raadplegen onder deze [link](#).