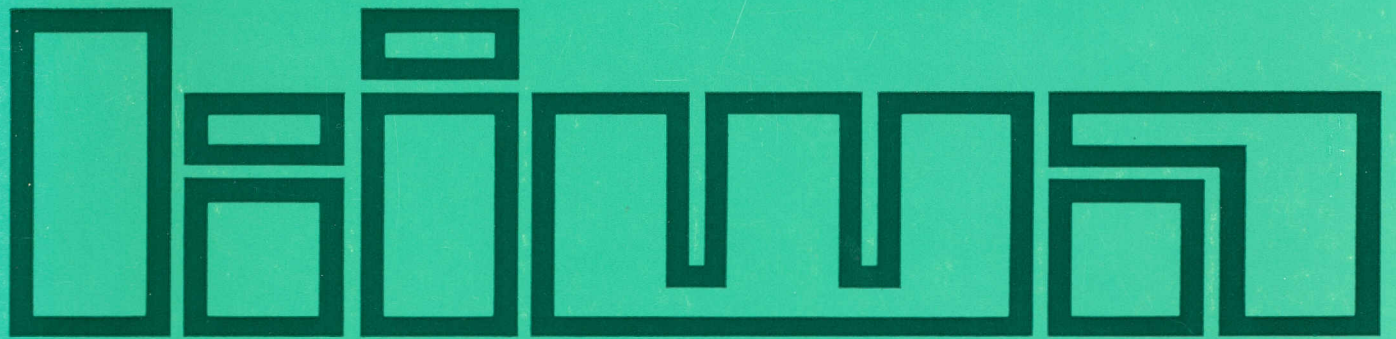


mededeling  
nr. 73

bepaling van de  
kalkverzadigingsindex  
van water



keurings  
instituut  
voor  
waterleiding  
artikelen  
kiwa n.v.

MEDEDELING

DE BEPALING VAN DE KALKVERZADIGINGSINDEX VAN WATER

drs. L.A.C. Feij,  
Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid  
ir. J.G.M.M. Smeenk,  
Gemeentewaterleidingen Amsterdam

Rijswijk, oktober 1983

<u>INHOUD</u>	<u>blz.</u>
VERANTWOORDING	3
SUMMARY	5
SAMENVATTING	7
1 INLEIDING	9
2 HET EVENWICHTSSYSTEEM CALCIUM- CARBONAAT-KOOLDIOXYDE	11
2.1 Vergelijkingen	11
2.2 Saturation Index	13
3 THERMODYNAMISCHE CONSTANTEN	15
3.1 Activiteitscoëfficiënten	15
3.1.1 Berekening	16
3.1.2 Discussie	19
3.1.3 Conclusies	21
3.2 Evenwichtsconstanten	22
3.3 Berekening van de evenwichts- pH ( $pH_s$ )	23
4 CHEMISCHE EN FYSISCH-CHEMISCHE GEGEVENS	25
4.1 De pH-meting	25
4.1.1 De monsternamen en het bewaren van de monsters	25
4.1.2 De temperatuur	26
4.1.3 Het meetinstrument	27
4.1.4 Het elektrodenpaar	30
4.1.4.1 pH-elektroden	30
4.1.4.2 Referentie-elektroden	31
4.1.4.3 Combi-elektroden	32

		<u>blz.</u>
4.1.5	IJken van de pH-meter	33
4.1.6	Het meten	33
4.2	Het calciumgehalte	36
4.3	Het waterstofcarbonaatgehalte	37
5	FOUTENBESCHOUWING	39
5.1	pH-meting	39
5.2	Berekening van de $pH_s$ en SI	43
6	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	45
6.1	De pH-meting	45
6.2	De berekening van de $pH_s$	46
7	LITERATUUR	47
SYMBOLENLIJST		
BIJLAGE I	De berekening van de ionensterkte	51
BIJLAGE II	Resultaten rondzendonderzoek	53

VERANTWOORDING

Deze mededeling is het resultaat van onderzoekingen, die zijn uitgevoerd door de Werkgroep Kalkverzadigingsindex. Deze Werkgroep die geen formele status heeft, kwam medio september 1977 tot stand en bestaat uit de volgende personen:

drs. L.A.C. Feij,

Stichting Waterlaboratorium Zuid

drs. B.J.A. Haring,

Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening

ir. A.N. Hulsman,

N.V. Waterleiding Maatschappij Gelderland

drs. J. van der Laan,

Waterleidingbedrijf Midden-Nederland

ir. W.A.J. Roefs,

Gemeentebedrijven Eindhoven

ir. J.G.M.M. Smeenk,

Gemeentewaterleidingen Amsterdam.

UDC: 546.41'264 + 546.264.31 : 541.121

Keywords: Saturation index, water, pH

#### SUMMARY

'Determination of the saturation index of water'

In the past many publications on the saturation index of water with respect to calcium carbonate have appeared. As a result quite a lot of different methods for the determination of this parameter are used at present in water laboratories. This is a very undesirable situation because the deviations between the results of these methods may be considerable.

This article reviews the most important methods and discusses the correct method for the determination of the calcium carbonate saturation index. Special attention is paid to error sources as incorrect use of thermodynamics, incorrect values of thermodynamic constants and the determination of pH. The latter shows to be the major error source.

If all necessary precautions are taken the total error between the results of different laboratories for the determination of the saturation index still may be 0,2 - 0,4 pH.

UDC: 546.41.264 + 546.264.31 : 541.121

Trefwoorden: verzadigingsindex, water, pH

### SAMENVATTING

In het verleden zijn veel publikaties verschenen over de verzadigingsindex met betrekking tot calciumcarbonaat in water.

Dientengevolge gebruiken de waterleidinglaboratoria een aantal verschillende berekeningswijzen voor de bepaling van deze parameter.

Dit wordt een ongewenste situatie geacht omdat de afwijkingen tussen de resultaten van de verschillende berekeningswijzen aanzienlijk kunnen zijn. Deze mededeling geeft een overzicht van de belangrijkste berekeningswijzen en doet een voorstel voor een uniforme methode van berekening van de verzadigingsindex.

Speciale aandacht wordt besteed aan de achterliggende foutenbronnen zoals het onjuist toepassen van de thermodynamica, het gebruik van onjuiste waarden van thermodynamische constanten en de bepaling van de pH. Deze laatste blijkt een minstens zo belangrijke foutenbron te zijn als het gebruik van verschillende berekeningswijzen. Als alle noodzakelijke voorzorgen getroffen zijn kan de totale afwijking tussen de resultaten van verschillende laboratoria toch nog 0,2 - 0,4 pH bedragen.

## INLEIDING

Het begrip kalkverzadigingsindex heeft betrekking op het verschil tussen de gemeten pH en de pH die hoort bij het evenwicht tussen calciumcarbonaat en kooldioxyde in water (het kalk-koolzuur evenwicht). In het navolgende zal aandacht besteed worden aan de bepaling van de pH en de parameters benodigd voor de bepaling van de evenwichts-pH ( $pH_s$ ).

In de loop der jaren is het evenwicht tussen calciumcarbonaat en kooldioxyde in water verschillende malen onderwerp van studie geweest. De reden was dat men de ligging van dit evenwicht van essentieel belang achtte voor de bescherming van gietijzeren leidingmaterialen tegen corrosie. Het is niet de bedoeling om in te gaan op de vraag of deze opvatting gerechtvaardigd is. Uitgangspunt voor dit artikel is het feit dat in de KIWA-mededeling nr. 54 "Wisselwerking tussen drinkwater en leidingmateriaal" van de Commissie Methodieken Centrale Ontharding (lit. 1) een aanbeveling voor de maximaal toelaatbare afwijking van het evenwicht tussen calciumcarbonaat en kooldioxyde is gedaan.

Zoals gezegd zijn er in de literatuur verschillende studies over het calciumcarbonaat-kooldioxyde evenwicht gepubliceerd; de betrokken auteurs hebben echter veelal met verschillende thermodynamische constanten en benaderingen voor ionensterktecorrecties gewerkt, zodat deze studies niet steeds tot gelijke uitspraken over de evenwichtsligging in kwestie leiden. Aangezien de hiervoor genoemde aanbeveling daardoor in de praktijk nog niet zou leiden tot het gewenste resultaat, is het van belang dat de waterleidingbedrijven beschikken over een uniforme berekeningsmethode van de ligging van het

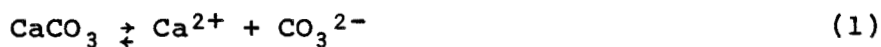


evenwicht tussen calciumcarbonaat en kooldioxyde. Deze mededeling zal hiervoor een methode aangeven. In dat kader zal tevens veel aandacht besteed worden aan de pH-meting, die in het geheel een essentiële rol speelt.

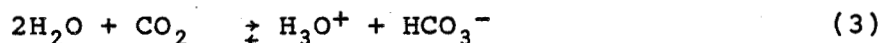
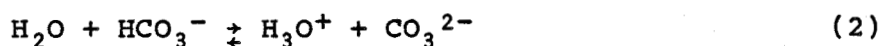
2 HET EVENWICHTSSYSTEEM CALCIUMCARBONAAT KOOLDIOXYDE

2.1 Vergelijkingen

Het oplosbaarheidsproduct van calciumcarbonaat wordt bepaald door het volgende evenwicht:



De carbonaat-ionenconcentratie  $[\text{CO}_3^{2-}]$  wordt bepaald door de evenwichten (2) en (3):



Voor de evenwichtsconstante  $K_2$  van evenwicht (2) geldt:

$$K_2 = \frac{\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{f_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-]} \quad (4)$$

Op dezelfde wijze geldt voor de evenwichtsconstante  $K_s$  van (1):

$$K_s = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

Waarin:  $f_i$  = activiteitscoëfficiënt van ion i

$\alpha_i$  = activiteit van ion i

$\alpha_i = f_i \cdot [i]$

Uit vergelijking (4) volgt:

$$f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{f_{\text{HCO}_3^-} \cdot K_2 \cdot [\text{HCO}_3^-]}{\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

Zodat vergelijking (5) geschreven kan worden als:

$$K_s = \frac{f_{Ca^{2+}} \cdot [Ca^{2+}] \cdot f_{HCO_3^-} \cdot K_2 \cdot [HCO_3^-]}{\alpha_{H_3O^+}}$$

$$\text{of: } \alpha_{H_3O^+} = \frac{f_{Ca^{2+}} \cdot [Ca^{2+}] \cdot f_{HCO_3^-} \cdot K_2 \cdot [HCO_3^-]}{K_s} \quad (6)$$

Gebruik makend van de relatie  $-px = \log x$  kan vergelijking (6) ook worden geschreven als:

$$p\alpha_{H_3O^+} = pf_{Ca^{2+}} + p[Ca^{2+}] + pf_{HCO_3^-} + p[HCO_3^-] + pK_2 - pK_s \quad (7)$$

Uitgaande van de afspraak dat  $p\alpha_{H_3O^+}$  gelijk is aan de meetbare pH, geeft de vergelijking aan welke meetbare pH ( $pH_s$ ) hoort bij het evenwicht tussen calciumcarbonaat en kooldioxyde in water.

#### Opmerking

Vergelijking (7) is algemeen geldig, maar niet algemeen praktisch bruikbaar.

Dit wordt veroorzaakt door het feit dat  $[HCO_3^-]$  niet altijd op eenvoudige wijze te bepalen is (zie 4.3). Indien dat het geval is, wordt de gedaante van de te gebruiken evenwichtsformule aanzienlijk ingewikkelder (lit. 2).

Samenvattend kan vergelijking (7) gebruikt worden wanneer  $[HCO_3^-]$  eenvoudig te bepalen is, hetgeen betekent dat er géén andere buffersystemen in het water aanwezig mogen zijn en dat  $4,2 < pH < 9,5$ .

Is alleen niet aan de pH-voorwaarde voldaan dan moet de algemeen geldende vergelijking (lit. 2) toegepast worden (zie ook 4.3).

## 2.2 Saturation Index

De afwijking van het evenwicht, ook wel genoemd de "saturation index" (SI), kan worden weergegeven door het verschil tussen de gemeten pH van het water en de bijbehorende meetbare evenwichts pH:

$$SI = pH - pH_s \quad (8)$$

Uit de vergelijkingen (7) en (8) blijkt dat voor de berekening van de SI de volgende gegevens nodig zijn:

- Thermodynamische constanten :  $pf_{Ca^{2+}}$ ,  $pf_{HCO_3^-}$ ,  $pK_2$  en  $pK_s$
- Chemische gegevens :  $pH$ ,  $[Ca^{2+}]$ ,  $[HCO_3^-]$ .

3 THERMODYNAMISCHE CONSTANTEN

3.1 De activiteitscoëfficiënten

De structuur van de gepubliceerde  $pH_s$  vergelijkingen verschilt van auteur tot auteur.

In vergelijking (7) werden de activiteitscoëfficiënten als volgt ingevoerd:

$$pH_s = p\alpha_{H_3O^+} = pf_{Ca^{2+}} + pf_{HCO_3^-} + R$$

waarin:

$$R = p [Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + pK_2 - pk_s$$

Grohmann (lit. 2) stemt hiermee overeen.

Langelier en Hoover (lit. 3 en 4) vinden echter:

$$pH_s = p[H_3O^+] = pf_{Ca^{2+}} + R \quad (10)$$

Loewenthal en Marais (lit. 6) en Larson/Buswell (lit. 5) geven op:

$$pH_s = p\alpha_{H_3O^+} = pf_{Ca^{2+}} + pf_{H_3O^+} + R \quad (11)$$

Het is duidelijk dat de invoering van verschillende activiteitscoëfficiënten in de evenwichtsformule reeds aanleiding geeft tot verschillen.

Dit wordt veroorzaakt doordat in de oorspronkelijke vergelijking (10) in tegenstelling tot de vergelijkingen (9) en (11) werd aangenomen dat  $p[H_3O^+] = pH$  (meetbaar).

Het verschil tussen vergelijking (9) en (11) wordt veroorzaakt door het feit dat bij de afleiding van (11) gesteld is dat  $pf_{\text{H}_3\text{O}^+} = pf_{\text{HCO}_3^-}$ . Vergelijking (11) is daardoor formeel onjuist maar in de praktijk is dit verschil te verwaarlozen.

### 3.1.1 Berekening

Debye en Hückel hebben voorzien in een theorie, die het mogelijk maakt om het verband tussen de activiteitscoëfficiënt ( $f_i$ ) en de ionensterkte ( $\mu$ ) te berekenen (zie bijlage I).

Voor zéér verdunde oplossingen ( $\mu < 0,01$  mol/l) vonden zij:

$$-\log f_i = A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad (12)$$

en voor grotere ionensterkte:

$$-\log f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \sqrt{\mu}} \quad (13)$$

waarin:  $z_i$  = valentie van ion i

$\mu$  = ionensterkte (mol/l)

A =  $0,4863 + 0,00075t$  (t in °C) (lit. 7)

B = onder andere afhankelijk van effectieve straal van het betrokken ion.

In waterig milieu wordt voor B meestal de waarde 1 gebruikt (lit. 8), terwijl in dit kader de waarde 0,5 voor A voldoende nauwkeurig is.

In tabel 1 zijn de waarden weergegeven die verschillende auteurs voor de activiteitscorrectie in de evenwichtsformule hanteren.

Tabel I - Activiteitscorrecties in de evenwichtsformule volgens verschillende auteurs.

ionen-sterkte ( $10^{-3}$ mol/l)	opgeloste stof (mg/l)	activiteitscorrectie volgens:			
		Grohmann	Langelier Hoover	Larson Buswell	Loewenthal Marais
2,5	100	0,10	0,19	0,09	0,12
3,6	140	0,13	0,22	0,11	0,14
4,9	200	0,16	0,26	0,13	0,16
8,1	320	0,22	0,33	0,15	0,20
15,6	620	0,31	0,43	0,18	0,26
22,5	900	0,38	0,53	0,20	0,31
40,0	1600	0,47	0,70	0,22	0,40

Het is duidelijk dat er nogal wat verschillen zijn en de vraag is dan ook welke gegevens als juist beoordeeld kunnen worden. Eén oorzaak voor deze verschillen is reeds genoemd: de variaties in de structuur van de evenwichtsvergelijking zoals die naar voren kwamen in de vergelijkingen (9), (10) en (11).

De andere oorzaak is gelegen in het gebruik van verschillende benaderingsformules voor de berekening van de activiteitscoëfficiënten, soms als variant van vergelijking (12) en soms als variant van vergelijking (13).

De theoretische waarden van de activiteitscorrecties kunnen met behulp van vergelijking (13) berekend worden. Volgens Debye en Hückel zou dit voor de diverse auteurs de volgende uitdrukkingen op moeten leveren:

$$\text{Grohmann: } p f_{\text{Ca}^{2+}} + p f_{\text{HCO}_3^-} = \frac{2,5 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (14)$$

$$\text{Langelier en Hoover: } p f_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (15)$$

Larson/Buswell en Loewenthal/Marais:

$$p f_{\text{Ca}^{2+}} + p f_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{2,5 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (16)$$

In tabel II staan de uitkomsten van deze vergelijkingen voor een aantal  $\mu$ -waarden vermeld naast de door de auteurs feitelijk gehanteerde waarden uit tabel I.

Tabel II - Activiteitscorrecties in de evenwichtsformules volgens diverse auteurs en berekend volgens Debye en Hückel

ionen-sterkte ( $10^{-3}$ mol/l)	opgeloste stof (mg/l)	$\frac{2,5 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$	activiteitscorrectie volgens:				
			Grohmann	Larson Buswell	Loewenthal Marais	$\frac{2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$	Langelier Hoover
2,5	100	0,12	0,10	0,09	0,12	0,10	0,19
3,6	140	0,14	0,13	0,11	0,14	0,11	0,22
4,9	200	0,16	0,16	0,13	0,16	0,13	0,26
8,1	320	0,21	0,22	0,15	0,20	0,17	0,33
15,6	620	0,28	0,31	0,18	0,26	0,22	0,43
22,5	900	0,33	0,38	0,20	0,31	0,27	0,53
40,0	1600	0,42	0,47	0,22	0,40	0,34	0,70

Uit deze opsomming kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- 1e. De door Grohmann gemeten waarden stemmen goed overeen met de waarden zoals berekend volgens de theorie van Debye en Hückel.



2e. Hetzelfde kan gezegd worden van de waarden van Loewenthal en Marais.

3e. De waarden van Larson en Buswell en Langelier en Hoover wijken af van de theorie. Bij de eerste auteurs is deze afwijking bij lage ionensterkte nog gering.

### 3.1.2 Discussie

De waarden van Langelier en Hoover blijken bij nadere beschouwing meer overeenkomst te vertonen met een uitdrukking van de vorm:

$$pf_{Ca}^{2+} = 3,5 \sqrt{\mu}$$

Deze vergelijking komt wat betreft de vorm wel overeen met vergelijking (12), maar de theorie van Debye en Hückel laat slechts een factor 2 in plaats van 3,5 toe (zie ook vergelijking (10) en (15).

Vergelijking (13) met  $B = 1,4$  is het uitgangspunt van Larson en Buswell:

$$-\log f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1,4\sqrt{\mu}} \quad (\text{lit. 5}) \quad (17)$$

Larson en Buswell hanteren bovenstaande formule inderdaad voor de berekening van de activiteitscorrectie in  $K_2$  maar passen deze niet toe voor de berekening van de correctie in  $K_s$ .

Voor  $K_2$  bedraagt de correctie zoals verwacht mag worden:

$$pf_2 = pf_{CO_3}^{2-} = \frac{2\sqrt{\mu}}{1 + 1,4\sqrt{\mu}}$$

$$\text{Voor } K_s \text{ echter: } pf_s = pf_{Ca}^{2+} + pf_{CO_3}^{2-} = \frac{4\sqrt{\mu}}{1 + 3,9\sqrt{\mu}}$$

Dit is een lagere correctie dan met vergelijking (17) gevonden zou zijn namelijk:

$$pf_s = \frac{4 \sqrt{\mu}}{1 + 1,4 \sqrt{\mu}}$$

Dit wordt veroorzaakt door het feit dat de auteurs de  $pf_s$  correctie berekenen met behulp van activiteitscoëfficiënten van  $Ca^{2+}$  en  $HCO_3^-$ , die zij baseren op literatuurwaarden voor  $Ca^{2+}$  en  $Cl^-$ . Een reden voor deze aanpak wordt niet gegeven. Deze afwijking van vergelijking (17) is ook niet juist want de toepasbaarheid ervan is experimenteel voldoende bevestigd.

Volgens Larson en Buswell bedraagt de activiteitscorrectie in de berekening van de evenwichts-pH:

$$\frac{2,5 \sqrt{\mu}}{1 + 5,3 \sqrt{\mu} + 5,5 \mu}$$

Bij consequente toepassing van vergelijking (17) zou dit zijn geweest:

$$\frac{2,5 \sqrt{\mu}}{1 + 1,4 \sqrt{\mu}}$$

De door Loewenthal en Marais gehanteerde variant is:

$$- \log f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2 \mu \quad (18)$$

De berekening is gebaseerd op werk van Davies, die in de oorspronkelijke vergelijking (13) een term ter grootte van  $0,2 \mu$  aanbracht, zodat de afwijkingen van de activiteitscoëfficiënt bij  $\mu = 0,01$  en  $0,05$  mol/l nog slechts 3 % en 8 % zouden bedragen (lit. 6).

Zoals reeds vermeld wordt vergelijking (13) het

meest toegepast met  $B = 1$  (lit. 8).

In de praktijk blijkt dat de verschillen van variant  $B = 1$  met de variant  $B = 1,4$  nihil zijn, evenals de verschillen met de variant van Loewenthal en Marais.

De door Grohmann gemeten waarden komen goed overeen met de waarden zoals berekend volgens de theorie van Debye en Hückel en de door Loewenthal en Marais gebruikte variant.

Voor het ionensterktetraject 0-40 mmol/l is het verschil met de theoretische waarde  $< 0,05$  en ten opzichte van Loewenthal en Marais  $< 0,07$ .

### 3.1.3 Conclusies

De waarden van Larson/Buswell en Langelier kunnen wegens een onjuiste berekeningswijze niet gebruikt worden.

De overeenkomst tussen de activiteitscorrecties volgens de theorie van Debye en Hückel, van Grohman en Loewenthal en Marais is goed. De resterende verschillen kunnen worden toegeschreven aan het feit dat de geringe invloed van de temperatuur en ionstraal buiten beschouwing is gelaten. Het is niet mogelijk om een van deze waarden als de absoluut juiste te beschouwen. De theoriewaarde is namelijk berekend met behulp van een bepaalde, veel gebruikte aanname voor de ionstraal. Aan de andere kant zijn de op experimenten gebaseerde waarden van Grohmann en Loewenthal en Marais slechts geldig voor het in de experimenten gebruikte zout. De grootte van de verschillen maakt een verdere verfijning ook nauwelijks nuttig. In feite moeten de waarden van Grohmann en Loewenthal en Marais beschouwd worden als bevestigingen van de theorie van Debye en Hückel. Het uitgangspunt voor de bereke-

ning van de activiteitscorrectie dient daarom de theorie van Debye en Hückel te zijn. Zie vergelijking (13).

Voor  $\mu < 20$  mmol/l kan ter wille van de eenvoud gebruik gemaakt worden van vergelijking (12).

3.2

Evenwichtsconstanten

De  $pK_2$ -waarden die door de verschillende auteurs worden gebruikt ontlopen elkaar weinig. Verschillen treden vooral op bij de  $pK_s$ -waarden.

Een en ander wordt geïllustreerd in tabel III, alwaar de door verschillende auteurs gehanteerde waarden voor  $pK_2 - pK_s$  zijn weergegeven.

Tabel III - Waarden voor  $pK_2 - pK_s$  bij verschillende auteurs

Temperatuur (°C)	$pK_2 - pK_s (\mu = 0)$				
	Loewenthal Marais	Larson Buswell	Grohmann	Langelier Hoover	Voorstel Werkgroep
0	2,590	2,605	2,559	2,45	2,58
10	2,336	2,339	2,329	2,23	2,34
20	2,087	2,097	2,099	2,02	2,10
25	1,993	1,987	2,009	1,94	2,00

In dit geheel wijken de  $pK_2 - pK_s$ -waarden van Langelier en Hoover het sterkst af.

Hiervoor zijn twee redenen aan te geven:

1. De auteurs gebruiken over het traject 0-25 °C een  $pK_2$ -waarde die hoort bij 25 °C. De ontstane fout wordt gecompenseerd door de pH van het

monster steeds te bepalen bij 25 °C. Bovendien is deze  $pK_2$ -waarde circa 0,07 lager dan de  $pK_2$ -waarden van de overigen die bij 25 °C 10,33 hanteren.

2. De gebruikte  $pK_s$ -waarden zijn bij lagere temperatuur in toenemende mate te laag, namelijk circa 0,2 bij 0 °C.

Dit wordt veroorzaakt doordat de oplosbaarheidsgegevens over  $CaCO_3$  zijn omgezet in  $pK_s$ -waarden zonder rekening te houden met optredende hydrolyse (lit. 5).

Resteren dus de  $pK_2 - pK_s$ -waarden van de overige drie bronnen. De grootste afwijking (0,04) treedt op bij Grohmann (0 °C). Nadere beschouwing leert dat dit verschil volledig veroorzaakt wordt door een afwijkende  $pK_s$ -waarde.

De andere twee publikaties gebruiken praktisch dezelfde waarden voor  $pK_2$  en voor  $pK_s$  is dezelfde bron gebruikt.

Aangezien er geen informatie beschikbaar is op grond waarvan een keuze tussen beide alternatieven gemaakt zou kunnen worden, moet worden aangenomen dat de waarden van Loewenthal/Marais en Larson/Buswell enerzijds en van Grohman anderzijds beiden de waarheid even dicht benaderen. De voorgestelde waarden zijn dan ook het gemiddelde van beide alternatieven. Deze waarden kunnen ook beschreven worden door een vergelijking van de vorm:

$$pK_2 - pK_s = 2,58 - 0,0234t \quad (0 < t < 25 \text{ °C}) \quad (19)$$

### 3.3

#### Berekening van de evenwichts-pH ( $pH_s$ )

De formule voor de evenwichts-pH wordt dus:

$$\text{pH}_s = 2,58 - 0,0234t - \log [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-] + \frac{2,5/\mu}{1 + \mu}$$

( $[\text{Ca}^{2+}]$  ,  $[\text{HCO}_3^-]$  en  $\mu$  in mol/l.) (20)

Voor  $\mu < 20$  mmol/l kan in plaats van de laatste term ook  $2,5/\mu$  gebruikt worden.

4 CHEMISCHE EN FYSISCH-CHEMISCHE GEGEVENS

4.1 De pH-meting

Hoewel de pH-meting tot de eenvoudige bepalingen wordt gerekend, is het nauwkeurig bepalen van de absolute pH-waarde niet zonder problemen.

Op theoretische gronden moet zonder meer al rekening gehouden worden met een standaarddeviatie van 0,02 pH-eenheid (zie lit. 12).

Enige punten die van belang zijn voor de nauwkeurigheid van de bepaling, maar die bij routine-onderzoek nogal eens worden vergeten of verwaarloosd, zullen in onderstaande beschouwing worden aange-  
stipt.

4.1.1 De monsternamen en het bewaren van de monsters

De pH dient in principe ter plaatse gemeten te worden met behulp van een doorstroomcel.

Als ter plaatse niet gemeten kan worden moet het monster als een zuurstofmonster genomen worden om uitwisseling van CO<sub>2</sub> met de omgeving te voorkomen. De monsters dienen koel en donker bewaard en zo spoedig mogelijk geanalyseerd te worden. Tijdens de meting dient eveneens uitwisseling van CO<sub>2</sub> met de buitenlucht voorkomen te worden, anders moet in gesloten vaten gemeten worden.

Voor de goed gebufferde monsters geldt dat, indien de hiervoor genoemde voorzorgen worden getroffen, binnen 24 uur meestal nauwelijks verandering in pH optreedt. Dit dient in ieder geval voor elk water-type een keer nagegaan te worden.

4.1.2 De temperatuur

De temperatuur heeft invloed op de ligging van evenwichten en daarmee op de pH van buffers en monsters. De grootte van de pH-verandering is afhankelijk van de watersamenstelling en kan enige tienden pH-eenheid bedragen zoals uit onderstaand voorbeeld voor een tweetal buffers blijkt (zie lit. 13).

Tabel IV - Temperatuursinvloed op de pH van 2 verschillende oplossingen.

temperatuur	pH	
	fosfaatbuffer	boraxbuffer
0 °C	6,984	9,464
25 °C	6,865	9,180
$\Delta$ pH	0,119	0,284

De pH bij een temperatuur anders dan de temperatuur tijdens de meting, kan niet met behulp van het instrument worden verkregen.

Voor de grootst mogelijke nauwkeurigheid van de pH moet men dus meten bij die temperatuur, waarbij men de pH wil weten.

Het meetinstrument behoort zodanig geconstrueerd te zijn, dat de juiste Nernstfactor ingesteld kan worden, de zogenaamde temperatuurcompensatie. Dit heeft niets uitstaande met het hiervoor vermelde temperatuureffect. (zie 4.1.3).



#### 4.1.3 Het meetinstrument

De betere pH-meters van het analoge type hebben een schaalverdeling in 0,1 eenheden en met schaalexpansie in 0,01 eenheden.

Er zijn digitale pH-meters in de handel, die 0,001 eenheid weergeven.

Het instrument meet in wezen het in het elektrodenpaar opgewekte potentiaalverschil en geeft deze weer in pH-eenheden. De meeste meters zijn zodanig afgesteld, dat de uitlezing  $\text{pH} = 7,00$  aangeeft als er geen potentiaalverschil wordt gemeten (elektrisch nulpunt van de meter).

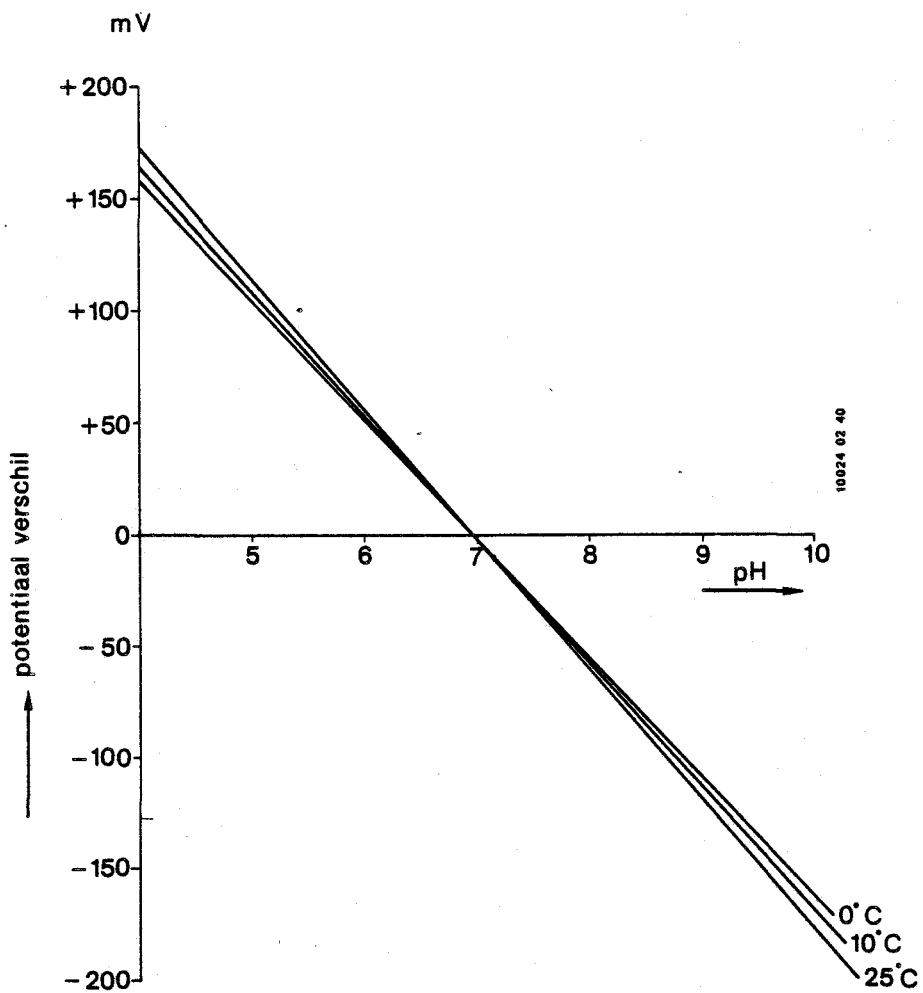
Tussen de pH en het door het elektrodenpaar afgegeven potentiaalverschil  $E$  bestaat de volgens de theorie van Nernst afgeleide verhouding

$$E - E_i = 0,1984 (\text{pH} - \text{pH}_i) \cdot s \cdot T \quad (\text{lit. 14}) \quad (21)$$

waarin  $E_i$  en  $\text{pH}_i$  de bij het isothermensnijpunt behorende waarden zijn,  $s$  een correctiefactor voor eventueel afwijkend gedrag van het elektrodenpaar is en  $T$  de absolute temperatuur voorstelt.

Zet men bij een bepaalde temperatuur het potentiaalverschil van het elektrodenpaar uit tegen de pH, dan krijgt men een rechte lijn (isotherm). Bij een andere temperatuur krijgt men een andere rechte lijn. Deze lijnen snijden elkaar in een punt, het isothermensnijpunt. In dit punt is de temperatuursinvloed nihil (figuur 1).

Indien het elektrodenpaar zich ideaal gedraagt, is  $s = 1$  en vindt men met behulp van de formule dat bij  $0^\circ\text{C}$  het spanningsverschil  $54,20 \text{ mV}$  verandert als de pH één eenheid verandert. Men noemt deze



Figuur 1 - Verband tussen het potentiaalverschil van het elektrodenpaar en de pH van de oplossing bij verschillende temperaturen

factor ook wel de Nernstfactor. Deze bedraagt bij 25 °C: 59,15 mV/pH.

Op het instrument dient dus een mogelijkheid te zitten om het aantal mV/pH in overeenstemming te brengen met de bij een bepaalde temperatuur behorende waarde (temperatuurcompensatieknop).

Een compensatiemogelijkheid voor deze temperatuursafhankelijkheid wordt fabrieksmatig op het instrument aangebracht. Bij het elektrisch nulpunt van de meter is deze compensatie nul.

Indien het elektrisch nulpunt van de meter bij pH = 7 ligt, moet ook het isothermensnijpunt van het elektrodenpaar bij pH = 7 liggen. Indien bij pH = 7 de afgegeven spanning van het elektrodenpaar ongelijk aan nul is, dan moet deze met de asymmetrieknop gecorrigeerd worden.

Het apparaat dient elektronisch zodanig geconstrueerd te zijn, dat de temperatuurcompensatie toegepast wordt op het signaal dat reeds met behulp van de asymmetrieknop is gecorrigeerd.

In de praktijk zal de pH van het isothermensnijpunt niet altijd samenvallen met de pH van het elektrisch nulpunt van de meter. Dit zal dan resulteren in een foutieve pH (lit. 15).

Voorbeeld: iijkt en meet men bij 25 °C dan zal voor een uitlezing van pH = 6,00 een potentiaalverschil van 59,15 mV nodig zijn. Wordt bij 10 °C in een oplossing met pH = 6,00 gemeten, dan zal het potentiaalverschil 56,18 mV bedragen. Dit signaal wordt met behulp van de temperatuurcompensatie tot 59,15 mV versterkt en de uitlezing bedraagt 6,00. Ligt het isothermensnijpunt bij pH = 6,00 dan is het potentiaalverschil 59,15 mV bij 10 en 25 °C. De temperatuurcompensatie versterkt het signaal toch als bij 10 ° wordt gemeten en wel tot 62,12 mV waardoor de uitlezing 5,95 wordt.

Dit probleem geldt alleen als meting en ijking bij verschillende temperaturen geschieden.

Afwijkingen van de elektrodenopbrengst van de theoretische opbrengst bij dezelfde temperatuur dienen door het instrument gecorrigeerd te kunnen worden (zogenaamde steilheid- of gevoeligheidscorrectie). Tevens dient er een mogelijkheid aanwezig te zijn om de meter op de pH van de ijkbuffers in te stellen (zogenaamde calibratie-, nul- of asymmetrieknop).

Om de beïnvloeding van het potentiaalverschil van het elektrodenpaar door de meter kleiner dan 0,1 % te maken, dient de inwendige weerstand van de meter minstens 1000 x groter te zijn dan die van het elektrodenpaar (lit. 15).

#### 4.1.4 Het elektrodenpaar

Het elektrodenpaar bestaat uit twee halfcellen, namelijk de indicator(pH)elektroden met daarin een afleidsysteem voor de potentiaal aan de binnenkant van het glasmembraan en de referentie-elektrode met daarin een afleidsysteem, dat via een tussenelektrolyt werkt, voor de potentiaal aan de buitenkant van het glasmembraan.

##### 4.1.4.1 pH-elektroden

Het pH-gevoelige gedeelte van de elektrode kan afhankelijk van de monsters zeer snel vervuilen, waardoor lange responsietijden gaan optreden. Zo is bij meting in zwembaden gebleken, dat binnen één week de responsietijd van de elektrode van circa 1 minuut verliep tot meer dan  $\frac{1}{2}$  uur. Indien dan de in de praktijk gebruikelijke wachttijd van enige minuten voor de aflezing wordt aangehouden, kan het meetresultaat sterk afwijken van de eigenlijke pH

van het monster. De elektroden dienen snel te reageren en dus korte responsietijden te hebben om dit soort fouten te voorkomen. Een trage pH-elektrode kan soms geactiveerd worden door met een watje met alcohol het pH-gevoelige gedeelte schoon te poetsen.

Ook kan een verblijf van enige uren tot een nachtje over in 0,1 n zoutzuur tot aanmerkelijk snellere responsietijden leiden. De losse glaselektrode (pH) wordt in gedestilleerd water of leidingwater met een pH = 4 à 5 bewaard. Wordt de elektrode lange tijd niet gebruikt, dan kan deze droog bewaard worden, maar dient voor gebruik gedurende ± 24 uur ingewaterd te worden.

(Inwateren = het met water verzadigen van de buitenzijde van het pH-gevoelige glasgedeelte.)

De eventuele zuur- en alkalifout van de elektrode spelen geen rol bij meting in drinkwater.

#### 4.1.4.2 Referentie-elektroden

Er zijn twee veel gebruikte typen elektroden, namelijk:

Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - elektrode (calomel-elektrode) en

Ag/AgCl - elektrode

Beide elektroden hebben een KCl-oplossing als interne vulling.

De sterkte hiervan varieert naar fabrikant, maar de meest gebruikte concentraties zijn: verzadigd KCl, 3,5 mol/l en 3,0 mol/l.

Om praktische redenen verdient het aanbeveling de elektroden met een 3 molair KCl oplossing te vullen, waardoor diffusie van water in of uit de elektrode sterk wordt verminderd en de kans op uitkristalliseren van KCl in de elektrode aanmerkelijk wordt verkleind.

Als het afleidsysteem in referentie- en pH-elektrode identiek is, wordt de invloed van de temperatuur op het systeem automatisch gecompenseerd. De temperatuur heeft dan nog uitsluitend invloed op de aan het membraanoppervlak van de pH-elektrode opgebouwde potentiaalsprong (lit. 15, 16).

Voor het meten in water verdient de Ag/AgCl elektrode dus de voorkeur, omdat de glaselektrode hetzelfde systeem bevat. De KCl-vulling hiervan is verzadigd met AgCl. Het AgCl kan het diafragma verstoppen, waardoor de meting instabiel en traag wordt. Door de elektrode in warm water en/of ammonia te plaatsen kunnen de afzettingen soms weer opgelost worden. De meting wordt sneller en stabiel als er meer KCl-oplossing uit de elektrode stroomt, wat door een groter diafragma bereikt kan worden. De diffusie potentiaal (spanningsverschil over het diafragma) blijft ook dan verwaarloosbaar klein.

De referentie-elektrode dient bewaard te worden in een oplossing met dezelfde samenstelling als de interne vloeistof, anders treedt er afzetting in de referentie-elektrode op of verdunning van de interne vloeistof.

#### 4.1.4.3 Combi-elektroden

In één elektrode is zowel de pH- als de referentie-elektrode ondergebracht. Wat hiervoor vermeld staat over de afzonderlijke pH- en referentie-elektrode, geldt dus ook voor de combi-elektrode. Voor het herstellen van een trage combi-elektrode kan het dus zinvol zijn om een behandeling met zowel ammonia, alcohol als zoutzuur uit te voeren.

Het bewaren hiervan is een compromis, namelijk in een KCl-oplossing die dezelfde concentratie heeft als de interne vloeistof van de referentiecel en die met zoutzuur op een pH van 4 à 5 is gebracht.

#### 4.1.5 Het ijken van de pH-meter

De meter dient ingeregeld te worden met behulp van 2 verschillende bufferoplossingen en eventueel gecontroleerd te worden met een derde bufferoplossing.

De buffers van het National Bureau of Standards (NBS) worden tot 0,001 pH-eenheid bij een bepaalde temperatuur gegeven.

Er zijn leveranciers, die buffers maken met een nauwkeurigheid van  $\pm 0,02$  pH-eenheid.

De methode is om eerst met behulp van buffer 7 en de asymmetrieknop de uitlezing op 7 in te stellen. Vervolgens wordt met een tweede buffer (bijvoorbeeld pH = 4 of 9) en de knop voor de steilheidscorrectie de betreffende pH ingesteld (zie 4.1.3). Voor nauwkeurige metingen dient de pH van het te meten monster tussen de pH's van de ijkbuffers in te liggen.

Voor metingen bij bijvoorbeeld pH = 8 kan men dan de ijkbuffers 7 en 9 nemen.

De buffers dienen zo dicht mogelijk bij de pH van de monsters te liggen, omdat bij verschillende pH's de opbrengst van de elektroden ( $\Delta E/\Delta \text{pH}$ ) niet geheel constant is, zoals uit tabel V blijkt. De metingen zijn verricht met 7 verschillende elektroden door 3 laboratoria.

#### 4.1.6 Het meten

Tijdens de meting (en ijking) dient reproduceerbaar langzaam geroerd te worden (30-60/min). Er dient voldoende lang gewacht te worden, voordat afgelezen wordt. De wachttijd wordt in hoge mate bepaald door de buffercapaciteit van de te meten oplossing en de kwaliteit van de elektrode (figuur 2).

Tabel V - Potentiaalverandering per pH-eenheid bij verschillende pH-trajecten

pH traject	mV/pH						
	1	2	3	4	5	6	7
3 - 4	62	63	62	58	61	-	-
4 - 5	58	58	58	56	59	62	61
5 - 6	54	54	52	57	56	56	57
6 - 7	66	66	67	62	60	64	65
7 - 8	67	64	63	52	57	50	49
8 - 9	52	47	53	54	60	62	63
9 - 10	51	49	52	57	55	-	-
theore- tisch	59,2	59,2	59,2	58,4	58,4	58,4	58,4

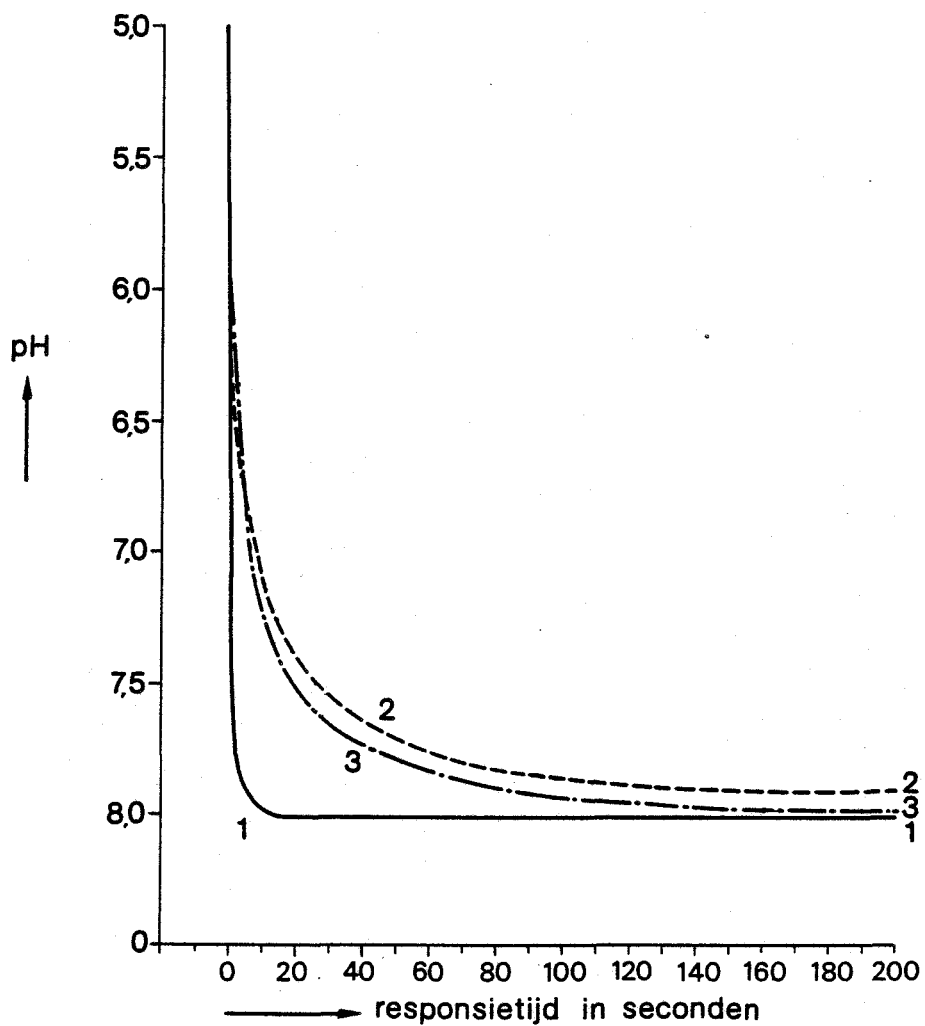
Leidingwater heeft een veel lagere buffercapaciteit dan buffers.

Met dezelfde elektrode werd in een bufferoplossing in 15 sec. en in een zwak gebufferde oplossing ( $\text{HCO}_3^-$ : 60 mg/l) in 5 min. de eindwaarde tot op 0,03 pH-eenheid benaderd.

In drinkwater wordt de buffercapaciteit voornamelijk bepaald door de concentratie van koolzuur, waterstofcarbonaat en carbonaation.

In KIWA-mededeling nr. 54: "Wisselwerking tussen drinkwater en leidingmateriaal" wordt een gehalte van 2 mmol/l  $\text{HCO}_3^-$  aanbevolen, terwijl 1 mmol/l  $\text{HCO}_3^-$  onder bepaalde omstandigheden toelaatbaar wordt geacht. Uitgaande van deze ondergrens, waarbij de langste responsie-tijden optreden, kan de responsietijd van de elektroden op de volgende manier worden bepaald.





10024.01.40

- 1: langzame elektrode, bufferoplossingen.
- 2: langzame elektrode,  $[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1 \text{ mmol/l.}$
- 3: snelle elektrode,  $[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1 \text{ mmol/l.}$

Figuur 2 - De insteltijd van de glaselektrode in verschillende oplossingen

Neem een oplossing waarin de som van de concentraties aan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$  1 mmol/l bedraagt. Deze oplossing kan in het algemeen op eenvoudige wijze op het laboratorium bereid worden door leidingwater met gedestilleerd water te verdunnen. Breng de helft van deze oplossing met zoutzuur op pH = 5,0 en de andere helft met natronloog op pH = 8,0. Door achtereenvolgens de elektroden in de oplossing met pH = 5 en na constant zijn van de uitlezing in de oplossing met pH = 8 te brengen en het tijdsverloop tot het weer constant zijn van de uitlezing te registreren, bij voorkeur met een schrijver, kan de responsietijd van het elektrodenpaar bepaald worden. Wachten tot het verloop minder dan 0,02 pH/min bedraagt, is niet altijd voldoende.

Uit proeven met vier verschillende merken elektroden is gebleken, dat hoewel na 4 minuten het verloop < 0,02 pH/min. bedroeg, de eindwaarde 0,08, 0,04, 0,05 en 0,01 pH verder lag. De eindwaarde werd respectievelijk na 10, 7, 8 en 6 minuten bereikt.

Tevens kunnen diverse elektroden verschillend reageren op de verandering van de buffercapaciteit en ionensterkte, zoals tabel VI laat zien voor een verdunningsreeks van buffer 7.

Tabel VI - Verschillend gedrag van 2 elektroden in dezelfde verdunningsreeks van buffer 7.

Buffer 7	elektrode		juiste pH (lit. 13)
	1	2	
onverdund	7,00	7,00	7,00
1 : 1	7,08	7,03	7,08
1 : 2	7,12	7,08	7,12
1 : 3	7,15	7,08	7,16
1 : 4	7,18	7,08	7,18
1 : 5	7,20	7,08	7,20
1 : 10	7,23	7,08	-
1 : 20	7,23	7,03	-
1 : 40	7,21	7,00	-

#### 4.2 Het calciumgehalte

De bepaling van het calciumgehalte kan op de gebruikelijke manieren met atomaire absorptie spectrofotometrie of complexometrie voldoende nauwkeurig uitgevoerd worden.

#### 4.3 Het waterstofcarbonaatgehalte

Voor de bepaling van het waterstofcarbonaatgehalte zijn de volgende definities van belang:

$$m = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (22)$$

$$p = [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{CO}_2] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (23)$$

waarin  $m$  = éénbasisch zuur verbruik tot circa pH 4,2 in mmol/l

$p$  = éénbasisch zuur verbruik tot circa pH 8,3 in mmol/l

overige concentraties in mmol/l.

Uitgangspunt hierbij is dat er in het water geen andere buffersystemen aanwezig zijn en dat geldt:  $4,2 < \text{pH} < 9,5$ .

Dit algemeen geldende stelsel vergelijkingen kan in de praktijk meestal vereenvoudigd worden tot:

$$m = [\text{HCO}_3^-] \text{ voor het pH-traject van 4,2 tot 8,3} \quad (24)$$

$$\text{en } m - 2p = [\text{HCO}_3^-] \text{ voor het pH-traject van 8,3 tot 9,5} \quad (25)$$

Onder genoemde voorwaarden is de bepaling van het waterstofcarbonaatgehalte hiermee op eenvoudige wijze uitvoerbaar.

De titratie-eindpunten zijn niet exact genoemd, omdat deze afhankelijk zijn van ionensterkte en temperatuur.

Het juiste titratie-eindpunt dient dus in de praktijk vastgesteld te worden.

Wanneer aan de genoemde voorwaarden betreffende de afwezigheid van andere buffersystemen en pH-traject niet is voldaan, dient een andere benadering te worden gevolgd (lit. 2 en 10).

## 5 FOUTENBESCHOUWING

### 5.1 pH-meting

Uit eerder onderzoek was al gebleken, dat het meten in buffers beter gaat dan het meten in de op de waterleidinglaboratoria aangeboden monsters, zoals grondwater, oppervlaktewater, leidingwater, zwembadwater etc.

Deze monsters hebben in het algemeen een veel lagere ionensterkte en buffercapaciteit dan de buffers. Door met twee van elkaar onafhankelijke meetopstellingen gelijktijdig in dezelfde oplossing te meten, terwijl gelijktijdig geijkt was, werden soms toch verschillende uitkomsten verkregen tijdens het meten van monsters. Verschillen tot 0,32 pH-eenheid werden waargenomen.

Dit gaf aanleiding tot het doen van enige ringonderzoeken, waarbij naast buffers ook oplossingen werden rondgestuurd, die beter vergelijkbaar zijn met de gebruikelijke watersamenstelling. Hiervoor werden buffers met aqua-dest verdund tot  $K_{20} \approx 27 \text{ mS/m}$  ( $\mu = 0,005 \text{ mol/l}$ ). De resultaten van de eerste ringonderzoeken gaven aanleiding tot een nieuw ringonderzoek onder zo gunstig mogelijke omstandigheden, voor het verkrijgen van zo goed mogelijke resultaten (bijlage II).

De buffers en oplossingen zijn 's-middags uit de voorraadflessen verdeeld over polyethyleenflessen met een inhoud van 0,5 liter. Deze flessen zijn dezelfde dag nog aan verschillende laboratoria afgegeven en bij kamertemperatuur in het donker bewaard.

De volgende ochtend zijn de afgesloten flessen op 25 °C gebracht.

Nadat de pH-meters geijkt zijn met de bijgeleverde

buffers, zijn de verschillende metingen verricht. Door zowel te meten als te ijken bij 25 °C is de invloed van de op het apparaat aanwezige temperatuurcompensatie uitgeschakeld. Na afloop van de metingen zijn de flessen in het donker bij kamertemperatuur weggezet en is de complete procedure de volgende ochtend herhaald.

Voordat de metingen begonnen is eerst de responsietijd van de elektrode bepaald (zie 4.1.6). Uit de cijfers blijkt dat bij de meest gebruikelijke ijking met de buffers 4 en 7 de standaardafwijking voor buffers in het gebied van pH = 4 tot pH = 9 beperkt blijft tot 0,05 pH-eenheid. De oplossing met pH = 8 heeft een standaardafwijking van 0,14 pH en het verschil tussen de extremen bedraagt dan 0,38 pH-eenheid (tabel VIII, figuur 3).

IJking met de buffers 7 en 9 levert voor buffer 4 een standaardafwijking op van 0,07 pH-eenheid, maar de oplossingen hebben een standaardafwijking van 0,10 - 0,11 (tabel IX, figuur 4).

Vergelijking van buffer 6,5 met de oplossing van pH = 6,5 laat zien dat de standaarddeviatie toeneemt van 0,01 tot 0,11. IJking met de buffers 4 en 7 of 7 en 9 geeft geen verschil.

Vergelijking van buffer 8 met de oplossing van pH = 8 laat zien dat de standaarddeviatie toeneemt van 0,05 tot 0,14 als geijkt is met de buffers 4 en 7, (tabel VIII) terwijl bij ijking met de buffers 7 en 9 toename van 0,03 tot 0,10 optreedt (tabel IX). De standaarddeviatie wordt dus kleiner door te ijken met de buffers 7 en 9 als gemeten wordt bij pH = 8.

Uit het voorgaande blijkt dat indien het monster een geringe buffercapaciteit heeft verschillen tussen de extremen kunnen optreden van 0,30 pH-eenheid, terwijl deze bij monsters met een hoge buf-

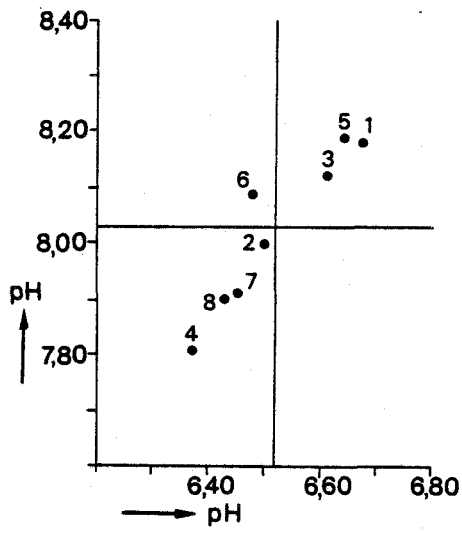


Fig. 3 - Youden plot van oplossingen 6, 5 en 8; ijking met buffers 4 en 7

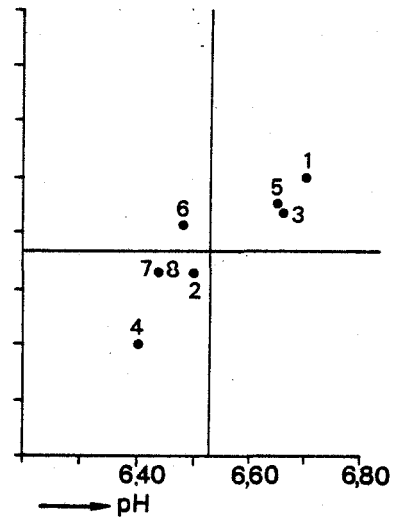


Fig. 4 - Youden plot van oplossingen 6, 5 en 8; ijking met buffers 7 en 9

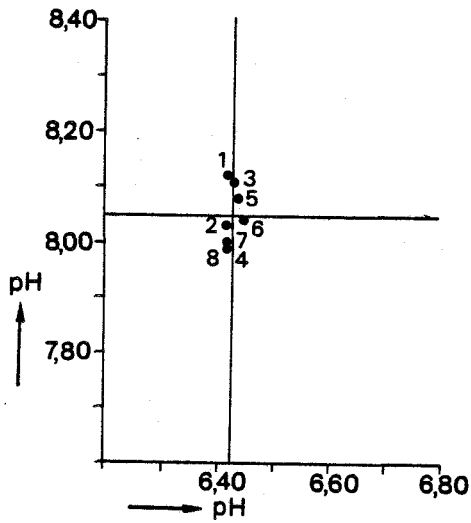


Fig. 5 - Youden plot van buffers 6, 5 en 8; ijking met buffers 4 en 7

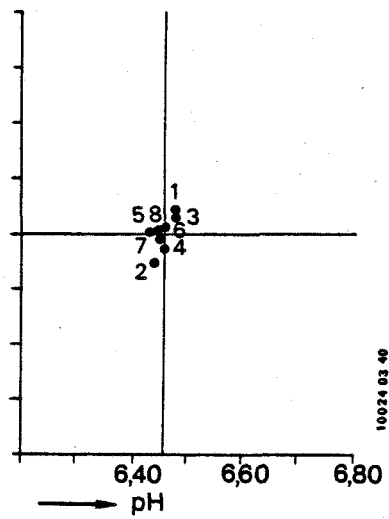


Fig. 6 - Youden plot van buffers 6, 5 en 8; ijking met buffers 7 en 9

fercapaciteit altijd nog 0,10 pH-eenheid kunnen bedragen. In de praktijk kunnen deze verschillen nog groter worden omdat dan wel met de eigen buffers en de temperatuurcompensatie van het instrument gewerkt wordt.

Vergelijking van de laboratoriumbuffers met de buffers van het rondzendonderzoek toont aan, dat de buffers onderling verschillen kunnen vertonen van >0,10 pH-eenheid (tabel X en XI).

## 5.2 Berekening van de pH<sub>s</sub> en SI

Voor de berekening van de pH<sub>s</sub> dient men het calciumgehalte, het waterstofcarbonaatgehalte en de ionensterkte te kennen.

Voor de uiteindelijke berekening kan men dan de volgende betrekking gebruiken:

$$\text{pH}_s = 2,58 - 0,0234t - \log [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] + \frac{2,5 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$0 < t < 25$  °C,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  en  $\mu$  in mol/l.

De fout in de pH<sub>s</sub>, veroorzaakt door een gelijkgerichte afwijking van 4 % in het calcium- en waterstofcarbonaatgehalte, bedraagt circa 0,04 pH-eenheid.

De fout in de pH<sub>s</sub>, veroorzaakt door een afwijking van 0,5 °C in de temperatuurmeting, bedraagt circa 0,01 pH-eenheid.

Als de verschillende fouten elkaar versterken kan de afwijking van de pH<sub>s</sub> 0,05 pH-eenheid bedragen.

De laatste term in bovenstaande vergelijking kan eventueel vervangen worden door  $2,5 \sqrt{\mu}$  (zie vgl. 12). Hierdoor wordt de activiteitscorrectie bij 22,5 mmol/l 0,05 pH-eenheid hoger.



De fout veroorzaakt door het toepassen van de benadering voor de ionensterkte vergelijking (zie bijlage I, lit. 9) bedraagt voor sommige watertypen 40 %, wat resulteert in een extra afwijking van 0,05 pH-eenheid in  $pH_s$ . Dit is experimenteel bevestigd (bijlage I, tabel VII).

De kalkverzadigingsindex (SI) wordt weergegeven door het verschil tussen de gemeten pH van het water en de bijbehorende evenwicht pH

$$SI = pH - pH_s.$$

De fout in de SI wordt voornamelijk bepaald door de fout in de pH-meting en kan, afhankelijk van de samenstelling van het monster, circa 0,2 - 0,4 pH-eenheid bedragen.

6 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

6.1 De pH-meting

De pH-meter is ontworpen voor elektroden die voldoen aan de formule van Nernst. Bij een bepaalde temperatuur dient de steilheid van de elektrode over het gehele pH-gebied constant te zijn. Afwijkingen worden door het apparaat niet gecompenseerd. Ook afwijkingen van de lineair verlopende temperatuurcompensatie (mV/°C) worden niet gecorrigeerd. Het uitgangspunt dat een elektrodenpaar een isothermensnijpunt heeft is niet geheel juist. In werkelijkheid wordt een gebied omsloten door de isothermen. Ook hiervoor wordt niet gecompenseerd. Het verdient aanbeveling om de snelheid van de elektroden regelmatig te controleren, zoals onder 4.1.6 is vermeld.

Indien de pH na 2 minuten meer dan 0,02 pH/min verloopt of meer dan 0,05 van de eindwaarde afwijkt, dient de elektrode gereactiveerd of vervangen te worden.

De ijking dient altijd met twee verschillende buffers, waarvan de pH's de pH van het monster zo nauw mogelijk insluiten, te geschieden.

Voor nauwkeurige metingen verdient het tevens sterke aanbeveling om de ijking en de meting bij dezelfde temperatuur te doen plaatsvinden. De pH is dan in water met een lage ionensterkte en buffercapaciteit te bepalen met een standaardafwijking tussen de laboratoria van circa 0,10 pH-eenheid.

Dit betekent in de praktijk dat bij de pH-meting, tussen laboratoria, verschillen kunnen voorkomen van 0,30 pH-eenheid.

6.2 De berekening van de pH<sub>s</sub>.

Voor de berekening van de pH<sub>s</sub> wordt de volgende b  
trekking voorgesteld:

$$\text{pH}_s = 2,58 - 0,0234 \cdot t - \log [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-] + \frac{2,5}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Ter wille van de eenvoud kan in plaats van de laat-  
ste term ook  $2,5 / \sqrt{\mu}$  gebruikt worden. De activi-  
teitscorrectie wordt hierdoor bij  $\mu = 22,5 \text{ mmol/l}$   
0,05 pH eenheid hoger.

De fout in deze berekening bedraagt bij gebruik van  
de gangbare analyse-methoden circa 0,05 pH.

Voor de SI is echter de fout in de pH-meting bepa-  
lend; afhankelijk van de monstersamenstelling kan  
deze circa 0,2 - 0,4 pH-eenheid bedragen.

LITERATUUR

1. Commissie Methodieken Centrale Ontharding;  
Wisselwerking tussen drinkwater en leidingmate-  
riaal.  
Rijswijk, KIWA, 1978  
Mededeling nr. 54
2. Grohmann, A.; Die Kohlensäure in den Deutschen  
Einheitsverfahren. I. Die Pufferung des Was-  
sers. II. Die Kalkagressivität von Wasser.  
Vom Wasser, 38 (1971), p. 81-118
3. Langelier, W.F.; The analytical control of  
anti-corrosion water treatment.  
JAWWA, 28 (1936), p. 1500-1521
4. Hoover, Ch.; Nomogram  
In: Dégremont; Water Treatment Handbook, 1959.
5. Larson, T.E.; Buswell, A.M.; Calcium Carbonate  
Saturation Index and Alkalinity Interpretation.  
JAWWA, 34 (1942), p. 1667
6. Loewenthal, R.E.; Marais, G.V.R.; Carbonate  
Chemistry of Aquatic Systems; Theory and Appli-  
cations.  
Ann Arbor, Ann Arbor Science publ., 1976
7. Feil, D.; Gellings, P.J.; Collegedictaat fysis-  
che chemie.  
Enschede, T.H. Twente, 1969
8. Moore, W.J.; Physical Chemistry; 4th. Ed..  
London, Longmans Green and Co., 1962

9. Maier, D.; Grohmann, A.; Bestimmung der Ionenstärke natürlicher Wässer aus deren elektrischer Leitfähigkeit  
Z. Wasser und Abwasser Forsch, 10 (1977) 1, p. 9-12
10. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, 3e Auflage, GI Weinheid, Verlag Chemie, 1972
11. Glasstone, S.; Textbook of Physical Chemistry; 2 Ed.  
Madras (India), Mac Millan, 1974.
12. Ebel, S.; Glaser, E.; Mohr, H.  
Fehler und Fehlerfortpflanzung bei der Bestimmung von pH-Werten.  
Fresenius Z. Anal. Chem. 293 (1978), p. 33-35
13. Robinson, R.A.; Buffer solutions, Operational definitions of pH.  
In: Handbook of Chemistry and Physics, 1969-1970
14. Flamman, J.; pH-meting en meettechniek  
Amersfoort, Electrofact.  
Brochure
15. Luyk, F.G. van; De pH-bepaling met glaselektroden I, II en III  
Chemie en Techniek 23 (1968) 1, p. 13-20  
" 23 (1968) 3, p. 75-80  
" 23 (1968) 4, p. 75-85

16. Houwelingen, J. van; pH-meting, theorie en toepassing

Automatie 14 (1970) 2, p. 28, 31-32, 35-36

" 14 (1970) 3, p. 70, 73-74, 77-78, 81

" 14 (1970) 4, p. 96, 99-100, 103-104

Bijlage I

De berekening van de ionensterkte

De ionensterkte speelt in het geheel een centrale rol.

Deze is gedefinieerd als:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (a)$$

waarin  $c_i$  = concentratie van ion  $i$  (mol/l)

$z_i$  = valentie van ion  $i$

$\mu$  = ionensterkte (mol/l)

Voor de berekening van  $\mu$  zijn echter twee benaderingen te gebruiken en wel (lit. 3):

$$\mu \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot OS, \quad (b)$$

waarin OS = opgeloste anorganische stof in mg/l

(OS < 1000 mg/l)

$\mu$  = ionensterkte (mmol/l)

$$\text{of (lit. 9) : } \mu \approx \frac{K_{20}}{5,45}, \quad (c)$$

waarin  $K_{20}$  = geleidingsvermogen bij 20 °C (mS/m)

( $K_{20}$  < 100 mS/m)

$\mu$  = ionensterkte (mmol/l)

Weliswaar vergemakkelijkt het gebruik van deze benaderingsformule de berekening van de  $pH_s$ , daar staat tegenover dat de benadering niet voor ieder watertype even geslaagd is.

Tabel VII geeft een indruk van de (kleine) fouten die daardoor in de berekening van de  $pH_s$  kunnen optreden.

Tabel VII - Berekening ionensterkte en  $\Delta pH_g$  van een aantal watersoorten

	mg/l						mmol/l	mS/m	mmol/l			$\Delta pH_g^*$	
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	toth	K <sub>20</sub>	$\mu$	$\mu^*$		$\Delta\mu$
Hazerswoude	120	10,5	197	445	87	13		5,46	120	22,5	22,0	0,5	+ 0,004
Bodegraven		4,5		390			172		100	19,4	18,3	1,1	+ 0,010
Amerongen		113		76			103		91	14,2	16,7	- 2,5	- 0,025
Bonte Huis	154	3	114	205	90	8,4		2,98	91	14,3	16,7	- 2,4	- 0,024
Caberg	25	<0,5	57	365	13	2		3,61	60,5	12,1	11,1	1,0	+ 0,012
Elst		120		12			45		59	8,0	10,8	- 2,8	- 0,036
Seppe	17	1,1	1,0	355	15	2,6		2,88	51	9,3	9,4	- 0,1	- 0,001
Baarn		38		140			62		47	7,6	8,6	- 1,0	- 0,014
Lottum	86	0,5	4,0	140	53	2,8		1,20	44 <sup>1</sup>	6,0	8,0	- 2,0	- 0,030
Oosterhout	17	1,5	1,0	260	14	3,4		2,03	39	6,8	7,2	- 0,4	- 0,006
Genderen	19,5	1,5	1,0	220	30	5,3		1,34	34	5,5	6,2	- 0,7	- 0,011
Helden	28,5	0,6	72	85	17	3,2		1,43	32,5	5,9	6,0	- 0,1	- 0,002
Gilze	14	0,5	5,0	160	9	1,8		1,43	25	4,5	4,6	- 0,1	- 0,002
Leersum		3,5		43			19		14	2,3	2,6	- 0,3	- 0,008
Schaesberg	17	5,0	20	20	7	3,0		0,55	13,7	2,2	2,5	- 0,3	- 0,008

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$$\mu^* = \frac{K_{20} \text{ (mS/m)}}{5,45} \text{ (mmol/l)}$$

$$\Delta\mu = \mu - \mu^*$$

$$* \Delta pH_g = 2,5 (\sqrt{\mu} - \sqrt{\mu^*})$$

	OS	$\mu^{**}$	$\mu$	$\mu^*$
Seppe	359	9,0	9,3	9,4
Oosterhout	255	6,4	6,8	7,2
Genderen	205	5,1	5,5	6,2
Gilze	155	3,9	4,5	4,6

$$\mu^{**} = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot OS \text{ (mmol/l)}$$

OS = opgeloste stof in mg/l



Bijlage II

Resultaten rondzendonderzoek

Tabel VIII- Resultaten van het rondzendonderzoek gemeten met pH-meter gelijk met de buffers 4 en 7 van het rondzendonderzoek

Datum	Monster	Laboratorium												min.	max.	Δ	gem.	s	Δ <sup>1</sup>	
		I		II		III*			IV			V*								
		a	b	a	b	a	b	c	d	e	a	b	c							
27/3	Buffer: 4	4,00	4,00	3,99	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	3,99	4,00	0,01	-	-	
28/3		4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,01	0,01	-	-	
27/3	6,5	6,42	6,42	6,42	6,42	6,44	6,45	6,42	6,42	6,42	6,42	6,45	6,42	6,42	6,42	6,45	0,03	0,01	-0,07	
28/3		6,43	6,40	6,44	6,44	6,44	6,44	6,42	6,44	6,44	6,44	6,42	6,45	6,41	6,40	6,45	0,05	0,02	-0,07	
27/3	7	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	6,99	7,00	0,01	-	-	
28/3		7,00	7,00	7,01	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	6,97	7,00	0,03	-	-	
27/3	8	8,12	8,03	7,99	8,08	8,04	8,11	8,01	8,01	8,08	8,04	8,04	8,00	7,99	7,99	8,12	0,13	0,05	0,05	
28/3		8,10	7,99	8,00	8,09	8,04	8,00	8,01	8,09	8,09	8,04	8,04	8,02	8,05	7,99	8,10	0,11	0,04	0,04	
27/3	9	9,17	9,13	9,06	9,16	9,10	9,17	9,06	9,16	9,16	9,10	9,11	9,08	9,07	9,07	9,17	0,10	0,05	0,12	
28/3		9,15	9,10	9,10	9,16	9,16	9,20	9,10	9,16	9,16	9,16	9,11	9,10	9,10	9,10	9,20	0,10	0,04	0,13	
27/3	Oplossing 6,5	6,67	6,50	6,37	6,64	6,48	6,61	6,37	6,64	6,64	6,64	6,48	6,45	6,43	6,37	6,67	0,30	0,11	0,02	
28/3		6,62	6,50	6,38	6,64	6,54	6,64	6,64	6,38	6,64	6,64	6,54	6,43	6,53	6,38	6,64	0,26	0,10	0,04	
27/3	8	8,18	8,00	7,81	8,19	8,09	8,12	7,81	8,19	8,19	8,09	8,09	7,91	7,90	7,81	8,19	0,38	0,14	0,03	
28/3		8,10	7,99	7,82	8,11	8,02	8,01	7,82	8,11	8,11	8,02	8,02	8,01	8,08	7,82	8,11	0,29	0,09	0,02	
27/3	Responsie	330	44	130	80	155	30	130	80	80	155	145	100							
28/3		120	60	115	115	115	40	115	40	40	115	115	40	40						

Δ = maximum - minimum

Δ<sup>1</sup> = gemiddelde I-II - opgegeven pH

Responsietijd in sec. gemeten van pH = 5 naar pH = 8.

\*) Laboratorium III en V hebben de meting uitgevoerd met respectievelijk 2 en 3 verschillende elektroden.

Tabel IX - Resultaten van het rondzendonderzoek gemeten met pH-meter geijkt met de buffers 7 en 9 van het rondzendonderzoek

Datum	Monster	Laboratorium								min.	max.	Δ	gem.	s	Δ <sup>1</sup>
		I	II	III*		IV	V*								
				a	b		c	d	e						
27/3	Buffer:														
28/3	4	4,26	4,15	4,24	4,10	4,16	4,13	4,06	4,09	4,06	4,26	0,20	4,15	0,07	0,15
		4,24	4,14	4,19	4,09	4,17	4,07	4,10	4,18	4,07	4,24	0,17	4,15	0,06	0,15
27/3	6,5	6,48	6,44	6,48	6,46	6,44	6,46	6,45	6,45	6,44	6,48	0,04	6,46	0,01	-0,04
28/3		6,48	6,44	6,48	6,46	6,45	6,45	6,45	6,45	6,44	6,48	0,04	6,46	0,01	-0,04
27/3	7	7,02	6,98	7,00	7,01	7,00	7,00	7,00	7,00	6,98	7,02	0,04	-	-	-
28/3		7,00	7,00	7,03	7,01	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,03	0,03	-	-	-
27/3	8	8,04	7,95	8,03	7,97	8,00	8,01	7,99	8,00	7,95	8,04	0,09	8,00	0,03	0
28/3		8,02	7,96	8,02	7,98	8,00	7,97	7,97	8,00	7,96	8,02	0,06	7,99	0,02	-0,01
27/3	9	9,00	9,00	9,00	9,03	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,03	0,03	-	-	-
28/3		9,00	9,00	9,01	9,04	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,04	0,04	-	-	-
	Oplissing														
27/3	6,5	6,70	6,50	6,66	6,40	6,65	6,48	6,44	6,44	6,40	6,70	0,30	6,53	0,11	0,03
28/3		6,64	6,51	6,61	6,40	6,65	6,46	6,43	6,56	6,40	6,65	0,25	6,53	0,10	0,03
27/3	8	8,10	7,93	8,04	7,80	8,05	8,01	7,93	7,93	7,80	8,10	0,30	7,97	0,10	-0,03
28/3		8,01	7,93	7,96	7,79	8,00	8,08	7,91	8,06	7,79	8,08	0,29	7,97	0,09	-0,03
27/3	Responsie	330	44	30	130	80	155	145	100						
28/3		120	60				115	115	40						

Δ = maximum - minimum

Δ<sup>1</sup> = gemiddelde pH - opgegeven pH

Responsietijd in sec. gemeten van pH = 5 naar pH = 8.

\*) Laboratorium III en V hebben de meting uitgevoerd met respectievelijk 2 en 3 verschillende elektroden.

Tabel X - IJkbuffers van het eigen laboratorium gemeten met pH-meter geijkt met de buffers 4 en 7 van het rondzendonderzoek

Datum	Werkelijke waarde ijk-bufler eigen lab.	Laboratorium											$\Delta^1$							
		I		II		III*			IV		V*			min.	max.	$\Delta$	gem.	s		
		a	b	a	b	c	d	e	c	d	e									
27/3	4,00	3,96																		-0,04
28/3		3,99																		-0,01
27/3	4,01		4,02		4,00	4,01				4,16	4,14	4,14		4,00	4,16	0,08	4,08	0,08	0,07	
28/3			4,00		4,28	3,99				4,20	4,28	4,18		3,99	4,28	0,13	4,16	0,13	0,15	
27/3	6,87		6,97														6,97		0,10	
28/3			6,92														6,92		0,05	
27/3	6,98			7,08	7,10	7,10				7,07	7,07	7,07		7,07	7,10	0,03	7,08	0,01	0,10	
28/3	7,00			7,11	7,13	7,10				7,07	7,07	7,05		7,05	7,13	0,08	7,09	0,03	0,11	
27/3																				
28/3																				
27/3	8,00																8,13		0,13	
28/3																	8,10		0,10	
27/3	8,95						9,14										9,14		0,19	
28/3							9,14										9,14		0,19	
27/3	9,00									9,01	9,03	9,02		9,01	9,17	0,06	9,06	0,08	0,06	
28/3										8,99	9,04	9,05		8,99	9,13	0,14	9,05	0,06	0,05	
27/3	9,18		9,32		9,35	9,22								9,22	9,35	0,13	9,30	0,07	0,12	
28/3			9,27		9,15	9,28								9,15	9,28	0,13	9,23	0,07	0,05	
27/3	Responsie	3,30	44		30	130	80			155	145	100								
28/3	"	120	60							115	115	40								

$\Delta$  = maximum - minimum

$\Delta^1$  = gemiddelde pH - opgegeven pH

Responsietijd in sec. gemeten van pH = 5 naar pH = 8.

\*) Laboratorium III en V hebben de meting uitgevoerd met respectievelijk 2 en 3 verschillende elektroden.

Tabel XI - IJkbuffers van het eigen laboratorium gemeten met pH-meter geijkt met de buffers 7 en 9 van het rondzenderzoek

Datum	Merkelijke waarde ijk-buifer eigen lab.	Laboratorium										min.	max.	Δ	gen.	s	Δ <sup>1</sup>	
		I		II		III*		IV		V*								
		a	b	a	b	c	d	e										
27/3	4,00	4,24																0,24
28/3		4,24																0,24
27/3	4,01	4,19	4,24	4,13	4,26	4,18												0,19
28/3		4,15	4,22	4,08	4,25	4,25												0,18
27/3	6,87	6,93																0,06
28/3		6,93																0,06
27/3	6,98	7,08	7,12	7,07	7,07	7,08												0,10
28/3		7,12	7,12	7,09	7,06	7,02												0,10
27/3	7,00																	
28/3																		
27/3	8,00	8,05																0,05
28/3		8,03																0,03
27/3	8,95						8,96											0,01
28/3							9,00											0,05
27/3	9,00	8,97			8,91	9,00												0,04
28/3		8,99			8,97	8,94												-0,03
27/3	9,11	9,19	9,17	9,17														0
28/3		9,18	9,22	9,22														0,02
27/3	Response	330	30	130	80	145												
28/3	"	120	60	60	115	115												

Δ = maximum - minimum

Δ<sup>1</sup> = gemiddelde pH - opgegeven pH

Responsietijd in sec. gemeten van pH = 5 naar pH = 8.

\*) Laboratorium III en V hebben de meting uitgevoerd met respectievelijk 2 en 3 verschillende elektroden.