

mededeling
nummer **111**

koperafgifte door drinkwaterleidingen

Opgesteld door:
dr. Th.J.J. van den Hoven
drs. P.K. Baggelaar
G.H. Ekkers

KIWA N.V.
Hoofdafdeling Speurwerk
Nieuwegein, juli 1990

INHOUD		Blz.
	WOORD VOORAF	2
	SAMENVATTING	3
1	INLEIDING	7
2	TYPEN KOPEREN WATERLEIDINGBUIZEN	9
3	METHODEN VAN ONDERZOEK	11
3.1	Koperen buizenopstelling	11
3.2	Uitvoering van de proef	12
3.3	Wateranalyses	13
3.4	Deklaagonderzoek	13
3.5	Deelnemende waterleidingbedrijven en waterleidinglaboratoria	13
4	SAMENSTELLING VAN DEKLAGEN	15
5	KOPERAFGIFTE AAN DRINKWATER	17
5.1	Effect van deklagen (ouderdom)	18
5.2	Effect van de verblijftijd	21
5.3	Effect van de waterkwaliteit	26
5.3.1	Gepassiveerde buizen	26
5.3.2	Nieuwe buizen	31
5.4	Relatie koperen buizenproef en kopergehalte aan de tapkraan	32
6	KOPER IN DRINKWATER IN RELATIE TOT FYSISCH- CHEMISCHE OPLOSBAARHEIDSMODELLEN	37
7	DALING VAN HET ZUURSTOFGEHALTE	41
8	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	45
9	LITERATUUR	47
10	LIJST VAN BIJLAGEN	49

WOORD VOORAF

Aan deze mededeling hebben velen een bijdrage geleverd. Op de eerste plaats de leden van de KIWA-werkgroep Metaalafgifte, die de proeven met de koperen buizenopstellingen heeft begeleid. Deze werkgroep bestond ten tijde van het onderzoek uit:

drs. A. Boes (voorzitter)	N.V. Waterleiding Friesland
dr.ir. J.W. van Lieshout	Stichting Waterlaboratorium Oost
ir. P.A.N.M. Nuhn	N.V. Waterleidingmaatschappij "Noord-West-Brabant"
ir. J. van Puffelen	Duinwaterbedrijf Zuid-Holland
ir. D. van Rijsbergen	N.V. Waterleidingmaatschappij Oost- Brabant
ir. J.G.M.M. Smeenk	Gemeentewaterleidingen Amsterdam
ir. A.I.A. Soppe	Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen
dr. Th.J.J. van den Hoven	projectleider/secretaris KIWA N.V.

Hiernaast de contactpersonen van de bij het onderzoek betrokken waterleidingbedrijven en -laboratoria. Zij hebben zorggedragen voor de plaatsing van de opstellingen en de uitvoering van de metingen. Ook hebben zij de mededeling van commentaar voorzien.

De VEWIN en de Directie Drinkwater, Water en Bodem van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer hebben het onderzoek, dat in deze mededeling beschreven wordt, gefinancierd. De betrokken waterleidingbedrijven hebben de kosten van de opstellingen en van de chemische analyses gedragen.

SAMENVATTING

Deze mededeling beschrijft het onderzoek dat de waterleidingbedrijven in de periode 1982-1988 in KIWA-verband hebben uitgevoerd naar de koperafgifte door koperen waterleidingbuizen. Dit onderzoek richtte zich op methoden om de koperafgifte te verlagen en te bewaken. De doelstellingen van het onderzoek waren als volgt:

- vaststellen welke factoren bepalend zijn voor de koperafgifte aan drinkwater;
- ontwikkelen van een methode om de koperafgifte in het distributiegebied eenvoudig en eenduidig te bepalen. Aan een dergelijke meetmethode bestaat bij de waterleidingbedrijven behoefte, omdat de thans gebruikelijke metingen van het kopergehalte aan de tapkraan bewerkelijk zijn en bovendien vaak een grote spreiding in uitkomst te zien geven.

Aanleiding voor het onderzoek is de wens van de waterleidingbedrijven en de Rijksoverheid om de afgifte van koper vanuit het leidingnet terug te dringen. Enerzijds, vanwege de aanzienlijke bijdrage die het koper in drinkwater kan leveren aan het kopergehalte in slib van rioolwaterzuiveringsinstallaties, waardoor dit slib ongeschikt kan worden voor toepassing in de landbouw. Anderzijds, omdat er, meer in algemene zin, van overheidswege het streven bestaat om de diffuse verspreiding van zware metalen, zoals koper, in het milieu tegen te gaan.

Hierbij wordt aangetekend dat de grenswaarde in het Waterleidingbesluit voor koper in drinkwater, 3 mg/l na 16 uur stilstand, bedoeld is om smaakverslechtering en hinderlijke groenkleuring van wasgoed e.d. tegen te gaan. Milieu-overwegingen liggen aan deze grenswaarde niet ten grondslag.

In de waterleidingsector komen verschillende typen koperen buizen voor. Hoofdstuk 2 geeft hiervan een overzicht. Het meest voorkomende type is de fosfor-gedesoxydeerde koperen buis met een inwendig onbehandeld dan wel gestraald oppervlak. Dit type is onderzocht. In 1985 is een nieuw type in Nederland op de markt gekomen, de kunstmatig geoxydeerde buis. Deze buis is buiten het onderzoek gelaten.

De koperafgifte is bepaald met koperen buizenopstellingen in 30 verschillende pompstations (hoofdstuk 3). Zowel nieuwe als oude buizen, met een inwendige deklaag, zijn hierbij onderzocht. Laatstgenoemde buizen zijn in de meeste gevallen uit het voorzieningsgebied gehaald. Van alle proefbuizen is de samenstelling van de inwendige deklaag onderzocht. Het merendeel van de deklagen bestaat uit een laag cupriet met daarop een laag malachiet (hoofdstuk 4).

De resultaten van de koperen buizenproeven zijn opgenomen in hoofdstuk 5. Hieruit blijkt dat de koperafgifte afhangt van:

- **de watersamenstelling.**

Voor oude buizen geldt dat de koperafgifte afneemt met toenemende pH en afnemend totaal anorganisch koolstof (TAC)- en sulfaatgehalte.

Voor nieuwe buizen geldt dat de koperafgifte afneemt met toenemende pH en afnemend TAC-gehalte;

Vastgesteld is dat aanpassing van de watersamenstelling een zeer effectieve methode is om de koperafgifte te verminderen;

- **de ouderdom van de buis.**

Nieuwe buizen geven meer koper af dan oude, met een inwendige deklaag. Nieuwe buizen geven bij veel watertypen aanleiding tot overschrijding van de grenswaarde voor koper in het Waterleidingbesluit (3 mg/l na 16 uur stilstand).

Er is geen verschil aangetoond in koperafgifte tussen malachiet en cupriet deklagen;

- **de verblijftijd.**

De toename van het kopergehalte van drinkwater bij stilstand in een koperen leiding, volgt een vast patroon. Na een aanvankelijke stijging wordt een plateau bereikt. Dit plateau wordt bij 19,8 mm buizen na circa 15 uur bereikt;

- **de buisdiameter.**

De snelheid waarmee de plateauwaarde wordt bereikt, is groter naarmate de buisdiameter kleiner is.

In hoofdstuk 5 wordt verder een empirische relatie afgeleid, waarmee het kopergehalte voorspeld kan worden op basis van de pH, het

TAC- en het sulfaatgehalte, alsmede de verblijftijd en de buisdiameter. De standaardafwijking van deze voorspelling bedraagt 0,7 mg/l.

In tien voorzieningsgebieden is nagegaan in hoeverre er overeenstemming is tussen de uitkomsten van de koperen buizenproef c.q. de empirische relatie en het kopergehalte aan de tapkraan (na 8-16 uur stagnatie). In alle gevallen bleken de kopermetingen aan de tapkraan lagere uitkomsten te geven. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn dat de pH tussen het pompstation en de consument toeneemt, bijvoorbeeld door uitloging van calciumhydroxide uit asbestcement leidingen, en dat aan de binnenzijde van dienstleidingen en drinkwaterinstallaties afzettingen van kalk- en ijzerverbindingen aanwezig zijn. Deze afzettingen remmen de afgifte van koper. Blijkbaar moet de koperen buizenproef, zoals uitgevoerd in het pompstation, beschouwd worden als een worst-case situatie.

Hoofdstukken 6 en 7 bevatten resultaten uit het onderzoek, die niet direct van belang zijn voor de doelstelling van het onderzoek, maar die wel het inzicht verdiepen in de koperafgifte aan drinkwater. In hoofdstuk 6 wordt aangetoond dat een groot deel van het koper in drinkwater in deeltjesvorm voorkomt. Hoofdstuk 7 gaat in op het zuurstofverbruik in koperen leidingen. Met name in nieuwe leidingen en in leidingen zonder een afsluitende malachiet deklaag kan het zuurstofgehalte van het drinkwater onder invloed van corrosie sterk dalen.

Op grond van dit onderzoek wordt in hoofdstuk 8 de volgende werkwijze aanbevolen bij de toetsing van het kopergehalte aan het Waterleidingbesluit:

- a. berekening van het koperoplossend vermogen met behulp van de boven genoemde empirische relatie;
- b. voor die pompstations, waar de berekende waarde hoger is dan de grenswaarde in het Waterleidingbesluit: in elk geval uitvoering van de koperen buizenproef volgens de methode beschreven in hoofdstuk 3.

Uitvoering van deze proef verdient overigens ook serieuze overweging voor die pompstations, waar de berekende waarde lager is dan de grenswaarde in het Waterleidingbesluit;

c. voor die pompstations, waar ook de met een koperen buizenproef gemeten waarde hoger is dan de grenswaarde in het Waterleidingbesluit: uitvoering van metingen in het voorzieningsgebied, voor zover er althans aanleiding is te veronderstellen dat daar wel aan de norm voldaan wordt.

1 INLEIDING

Al geruime tijd staat de koperafgifte aan drinkwater vanuit koperen waterleidingbuizen sterk in de belangstelling bij de Nederlandse waterleidingbedrijven en bij de Rijksoverheid. Aanleiding hiertoe is de aanzienlijke bijdrage die het koper in drinkwater kan leveren aan het kopergehalte in slib van rioolwaterzuiveringsinstallaties (De Jong et al. 1984, Unie van Waterschappen, 1985). Hierdoor kan dit slib ongeschikt worden voor toepassing in de landbouw. Daarnaast bestaat er, meer in algemene zin, van overheidswege het streven om de diffuse verspreiding van zware metalen, zoals koper, in het milieu tegen te gaan.

Andere bezwaren van de koperafgifte aan drinkwater zijn dat hogere concentraties de smaak negatief beïnvloeden en dat bij het wassen hinderlijke groenkleuring kan plaatsvinden. Het zijn deze esthetische bezwaren, die de basis vormen voor de normstelling voor koper in het Waterleidingbesluit. Volgens deze norm mag drinkwater niet meer koper bevatten dan 3 mg/l na 16 uur stilstand. Milieuoverwegingen liggen dus niet aan deze grenswaarde ten grondslag. De koperafgifte door waterleidingen kent overigens niet louter nadelen. Voor de mens is drinkwater namelijk een belangrijke toevoerweg van koper, hetgeen zijn gezondheid in positieve zin kan beïnvloeden. Het vermoeden bestaat dat sommige groepen van personen te weinig koper innemen (Slooff et al., 1990). Desondanks zijn er geen aanwijzingen voor het optreden van ziekten als gevolg van kopergebrek (Gezondheidsraad, 1989).

Teneinde een beheersing van de koperafgifte aan drinkwater mogelijk te maken, is in de periode 1982-1988 in het kader van het VEWIN-speurwerkprogramma onderzoek gedaan met als doelstellingen:

- vaststellen welke factoren bepalend zijn voor de koperafgifte aan drinkwater;
- ontwikkelen van een methode om de koperafgifte in het distributiegebied eenvoudig en eenduidig te bepalen. Aan een dergelijke meetmethode bestaat bij de waterleidingbedrijven behoefte, omdat de thans gebruikelijke metingen van het kopergehalte aan de tapkraan bewerkelijk zijn en bovendien vaak een grote spreiding in uitkomst te zien geven.

Het onderzoek naar de factoren, die bepalend zijn voor de koperafgifte, is in 1982 gestart en bestond uit proeven met koperen buizenopstellingen in een beperkt aantal pompstations. Een gedeelte van dit onderzoek is reeds eerder gepubliceerd (Van den Hoven, 1984). Na 1984 zijn op initiatief van de waterleidingbedrijven in meer pompstations koperen buizenproeven uitgevoerd.

Bij de ontwikkeling van de meetmethode is uitgegaan van de koperen buizenproeven en is onderzocht in hoeverre deze proef kan dienen om het kopergehalte in een voorzieningsgebied te bepalen. Voor dit doel zijn de resultaten van de koperen buizenproeven vergeleken met gegevens over het kopergehalte aan de tapkraan. Deze gegevens zijn ontleend aan ander KIWA-onderzoek en aan onderzoek dat bij waterleidingbedrijven en waterleidinglaboratoria is uitgevoerd.

Deze mededeling bevat de resultaten van beide onderzoeken. Begonnen wordt in hoofdstuk 2 met een overzicht van de typen koperen buis die in de waterleidingsector worden toegepast. De toegepaste onderzoeksmethoden komen in hoofdstuk 3 aan de orde. Na een beschrijving van de inwendige deklagen in hoofdstuk 4, volgt in hoofdstuk 5 een overzicht van de resultaten van de koperen buizenproeven, die in de periode 1982-1988 in de bedrijfstak zijn uitgevoerd. Op basis hiervan worden de factoren afgeleid, die in hoofdzaak de koperafgifte aan drinkwater bepalen. In hoofdstuk 5 wordt tevens nagegaan in hoeverre de resultaten van de buizenopstellingen overeenkomen met het kopergehalte aan de tapkraan.

Bij het onderzoek is ook informatie naar voren gekomen, die niet direct van belang is voor de doelstelling van het onderzoek, maar die wel het inzicht verdiept in de koperafgifte aan drinkwater. Deze informatie is bijeengebracht in de hoofdstukken 6 en 7. In hoofdstuk 6 gaat het dan om de vraag of het koper in opgeloste vorm dan wel in deeltjesvorm voorkomt in drinkwater. Hoofdstuk 7 gaat in op de daling van het zuurstofgehalte van drinkwater in een koperen buis. De mededeling sluit af met een opsomming van de conclusies en aanbevelingen in hoofdstuk 8.

2 TYPEN KOPEREN WATERLEIDINGBUIZEN

In Nederland is de koperen buis als transportmiddel voor drinkwater in het begin van de dertiger jaren geïntroduceerd. Sindsdien is koper op grote schaal gebruikt voor dienstleidingen en binneninstallaties. Aanvankelijk werden drie kopersoorten toegepast: elektrolytisch zuurstofhoudend koper (Cu-ETP), fosfor-arseen-gedesoxydeerd koper (Cu-DPA) en fosfor-gedesoxydeerd koper (Cu-DHP). Begin jaren '70 werd het gebruik van Cu-ETP, vanwege de ongunstige corrosie-eigenschappen, verboden. Tegenwoordig wordt vrijwel uitsluitend Cu-DHP toegepast. Dit bestaat voor minimaal 99,85 (gewichts)procent uit koper. Het fosforpercentage varieert van 0,013 tot 0,050.

Het inwendig oppervlak is niet voor alle koperen buizen hetzelfde. Binnen de buizen die thans in Nederland onder KIWA-keur geleverd worden, zijn drie typen te onderscheiden: buizen met a) een normaal blank oppervlak, b) een gestraald oppervlak en c) een kunstmatig geoxydeerd oppervlak. Dit laatste type vindt sinds 1985 toepassing en is sindsdien sterk in opkomst. In de jaren 1980 tot en met 1987 was van de onder KIWA-keur in Nederland geleverde buizen 36,2% inwendig blank, 38,2% inwendig gestraald en 25,6% inwendig geoxydeerd. Voor 1987 bedragen deze percentages respectievelijk 17,5, 15,5 en 67.

Indien we aannemen dat koperen leidingen een levensduur hebben van 50 jaar en dat dus na 50 jaar alle leidingen een keer zijn vervangen, dan zouden de geïnstalleerde percentages per eind 1987 er globaal als volgt uit zien: geoxydeerd 4%, gestraald 49% en blank 47%. Bovenstaande schatting houdt geen rekening met de uitbreiding van het woningbestand en de vervanging van loden leidingen. Hierdoor zal het werkelijk aandeel van de geoxydeerde buizen enkele procenten hoger zijn.

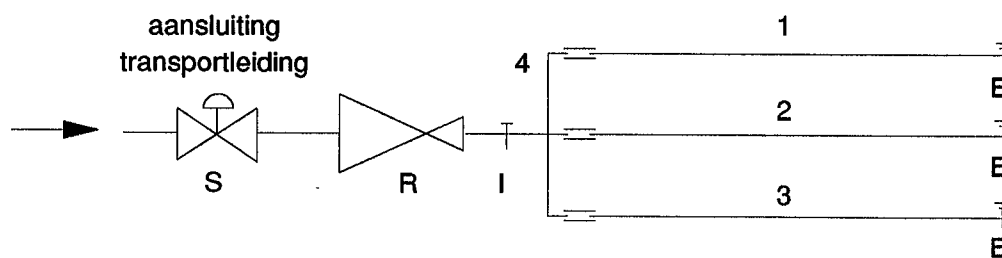
Ten aanzien van de toegepaste leidingdiameters zijn geen gegevens beschikbaar. De ervaring leert echter dat de volgende diameters verreweg het meest worden toegepast: 10, 13 en 19,8 mm (waarden inwendig).

De informatie in dit rapport heeft alleen betrekking op de blanke en gestraalde buizen. De kunstmatig geoxydeerde buizen zijn nog niet op metaalafgifte onderzocht.

3 METHODEN VAN ONDERZOEK

3.1 Koperen buizenopstelling

Het koperoplossend vermogen is onderzocht met koperen buizenopstellingen in 30 pompstations. Daarbij is gestreefd naar een doorsnede van de watersoorten die in Nederland gedistribueerd worden. Alle opstellingen bevatten (meestal drie) gepassiveerde buizen, dat wil zeggen buizen waarin zich aan de binnenzijde een laag van koperzouten heeft gevormd. Dit maakt een vertaling van de resultaten naar het voorzieningsgebied mogelijk, omdat daar overwegend ook gepassiveerde buizen voorkomen. Om aan de eis van passivatie te voldoen moesten de buizen voor de meeste opstellingen uit het voorzieningsgebied gehaald worden. Figuur 1 geeft een schematische weergave van de opstelling zoals deze op de meeste pompstations is geïnstalleerd. In de pompstations 31.2 t/m 31.9 zijn de proeven uitgevoerd aan ruim tien meter lange koperen spiralen, met een inwendige diameter van 19,8 mm. Deze spiralen waren reeds in eerder onderzoek (1977-1979) gebruikt.



- 1, 2, 3 koperen buizen
- 4 kunststof leiding
- E tapkraan met kaliberplaatje voor effluent
- I tapkraan voor influent
- R reduceertoestel
- S stopkraan

Figuur 1 Schematische weergave van de koperen buizenopstelling.

Naast oude buizen zijn in een aantal opstellingen ook nieuwe buizen zonder deklaag opgenomen om het effect van deklagen te onderzoeken. Behoudens de koperen proefbuizen zijn in de opstellingen nog de volgende onderdelen opgenomen:

- een kunststof aanvoerleiding;
- een kunststof tapkraan voor de bemonstering in de aanvoerleiding en aan het einde van elke proefbuis;
- een reduceertoestel in de aanvoerleiding om eventuele drukfluctuaties te nivelleren;
- een kaliberplaatje aan het eind van elke proefbuis voor de snelheidsregeling.

De hulpstukken zijn met knelkoppelingen gemonteerd.

De waterleidingbedrijven is verzocht om de opstellingen horizontaal of licht oplopend naar het tappunt te plaatsen in ruimten waar de temperatuur vrij constant is en waar zo weinig mogelijk trillingen optreden.

3.2 Uitvoering van de proef

Het onderzoek is uitgevoerd door het kopergehalte van het water in de koperen buizen te meten na stilstandtijden van 0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48 en 72 uur. In enkele gevallen is van deze tijdreeks afgeweken. Vóór iedere stagnatieproef is de buisinhoud minstens drie maal ververst. De bemonstering van de proefbuizen vond plaats door verdringing van het "stagnatiewater" met vers water uit de aanvoerleiding. Omdat de snelheid van het water in het midden van de buis groter is dan aan de wand, treedt bij het verdringen menging op van het inkomende en stagnerende water. Dit kan de resultaten beïnvloeden. Om dit te voorkomen, is bij de monsternamen minimaal het laatste kwart van de buisinhoud onbenut gelaten. Laboratoriumproeven met een kleurstof hebben aangetoond dat deze marge ruim voldoende is. Voorts is een voorloop van 50 à 100 ml niet opgevangen. Zowel bij het bemonsteren als bij het verversen lag de watersnelheid in het laminaire gebied. Bij de meeste opstellingen bedroeg deze ongeveer 5 cm/sec.

3.3 Wateranalyses

De in KIWA-verband samenwerkende laboratoria hebben de kopermetingen uitgevoerd. De kopermonsters zijn in polytheen flessen genomen en zo snel mogelijk na de monstername met salpeterzuur aangezuurd tot pH = 2 of lager.

Behalve het kopergehalte is van het effluent ook de temperatuur, en waar mogelijk, bij langere standtijden het zuurstofgehalte en de pH gemeten. Van het inkomende water zijn minstens één keer de volgende parameters bepaald: pH, CO₂/CO₃, HCO₃, O₂, EGV, temperatuur en Cu.

3.4 Deklaagonderzoek

Van alle proefbuizen zijn de inwendige deklagen visueel onderzocht. Van zeven deklagen is de samenstelling onderzocht met behulp van röntgendiffractie.

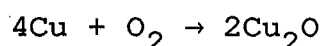
3.5 Deelnemende waterleidingbedrijven en waterleidinglaboratoria

De bedrijven en laboratoria die bij dit onderzoek waren betrokken, zijn vermeld in bijlage 1.

4 SAMENSTELLING VAN DEKLAGEN

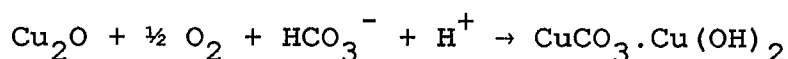
De onderzochte deklagen kunnen op basis van de aangetroffen kristallijne verbindingen in twee groepen verdeeld worden:

- deklagen die hoofdzakelijk bestaan uit bruin/donkerrood cupriet. Deze laag ontstaat door oxydatie van koper onder invloed van opgelost zuurstof (Ives en Rawson, 1962):



Veertien procent van de opstellingen behoorde tot deze categorie.

- deklagen waarbij zich op de primaire cupriet-laag een groene malachietlaag heeft gevormd:



Ruim tachtig procent van de opstellingen behoorde tot deze categorie.

Bij de overige opstellingen vertoonden de buizen op het oog geen inwendige passiveringslaag.

Verbindingen van ijzer, silicium en calcium komen soms ook in de deklaag voor. Meestal gaat het om geringe hoeveelheden, maar in een enkel geval zijn dermate dikke kalk- en ijzerslib lagen aangetroffen, dat in de koperproeven afwijkende resultaten werden verkregen. Een voorbeeld hiervan wordt besproken in paragraaf 5.1.

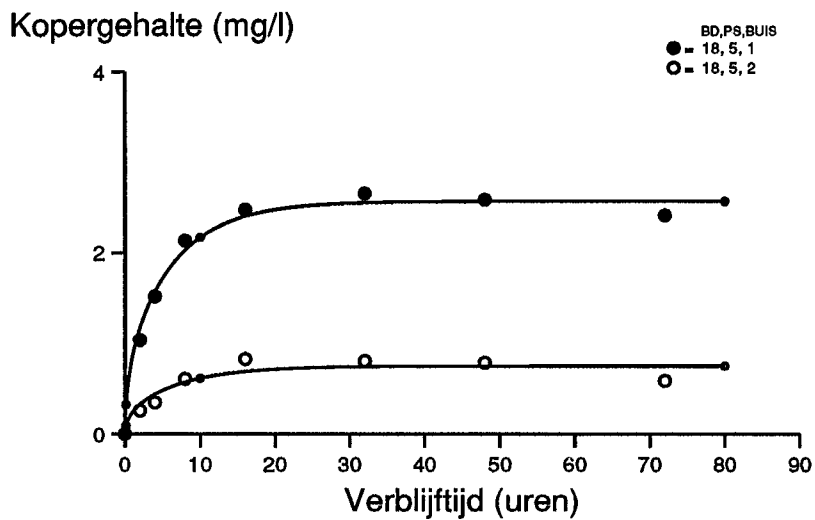
Opvallend was verder dat in een aantal buizen de malachietlaag aan de onderzijde van de buis dikker was dan aan de bovenzijde. Dit wijst erop dat de malachietlaag (deels) vanuit de waterfase gevormd wordt door precipitatie van malachietdeeltjes. Aanwijzingen hiervoor zijn ook verkregen uit de stagnatieproeven (par. 5.2).

5 KOPERAFGIFTE AAN DRINKWATER

Bijlage 2 geeft per pompstation de stagnatiecurven weer die met de gepassiveerde opstellingen zijn verkregen. Meetpunten die drie maal zo hoog of zo laag liggen als de naastliggende punten zijn als uitbijters beschouwd en daarom uit de grafieken weggelaten. Het ging hierbij om minder dan 1% van het aantal metingen.

Om eventuele effecten van transport en installatie van de buizen op de passivatie uit te sluiten zijn in bijlage 2 alleen die buizen opgenomen die na de installatie minimaal drie maanden zijn doorstroomd en/of waarvan herhaalde metingen met een tussenpoos van minimaal anderhalve maand binnen de spreiding identieke resultaten gaven. Deze voorzorgen zijn voldoende, omdat, in tegenstelling tot loden buizen (Van den Hoven, 1986), gepassiveerde koperen buizen na de installatie in de opstelling nauwelijks stabilisatie-effecten vertonen. Dit blijkt uit enkele oriënterende proeven, waarvan de resultaten in paragraaf 5.1 worden besproken (zie figuren 4 en 5). Blijkbaar is de inwendige deklaag in koperen buizen minder gevoelig voor buishandelingen dan die in loden buizen.

In het algemeen vertonen de stagnatiecurven van de buizen in één opstelling een goede overeenstemming. In een paar gevallen is de afwijking tussen de buizen echter groot, zoals bij opstelling 18.5 (zie figuur 2). Nader onderzoek aan deze opstelling wees uit dat in buis 2 een dichte laag ijzeroxiden was neergeslagen op de corrosieproducten van het koper. Een dergelijke toplaag remt de koperafgifte, waarmee de grote verschillen tussen de stagnatiecurven in figuur 2 verklaard zijn. Buis 2 geeft dus een onjuist beeld van het koperoplossend vermogen van het water van pompstation 18.5 en is daarom bij de gegevensverwerking buiten beschouwing gelaten.

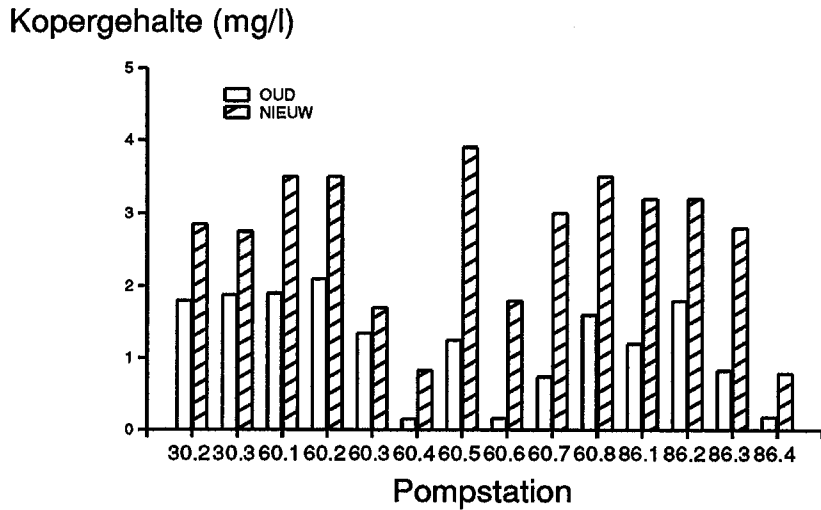


Figuur 2 Sterke afwijking tussen de stagnatiecurven van pompstation 18.5, veroorzaakt door ijzerverbindingen aan de binnenzijde van buis 2.

bd = code waterleidingbedrijf
ps = code pompstation

5.1 Effect van deklagen (ouderdom)

Het effect van deklagen op de koperafgifte is onderzocht door in een aantal opstellingen, behalve gepassiveerde buizen, ook nieuwe buizen (met dezelfde diameter) op te nemen. Metingen na 16 uur stilstand bij de pompstations 30.2, 30.3, 60.1 t/m 60.8 en 86.1 t/m 86.4 leverden de resultaten van figuur 3 op.

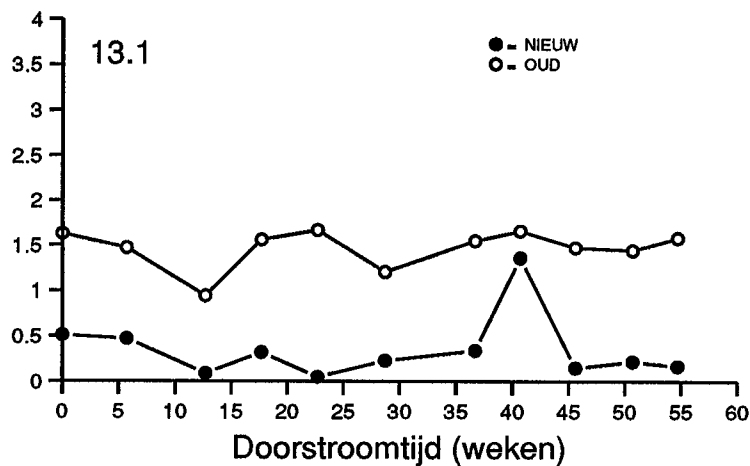


Figuur 3 Kopergehalte van enkele watertypen na 16 uur stilstand in oude (gepassiveerde) en nieuwe buizen.

De gegevens van pompstation 30.2 zijn verkregen door interpolatie van de metingen bij andere verblijftijden. In alle watertypen blijken de nieuwe buizen tot hogere kopergehalten aanleiding te geven.

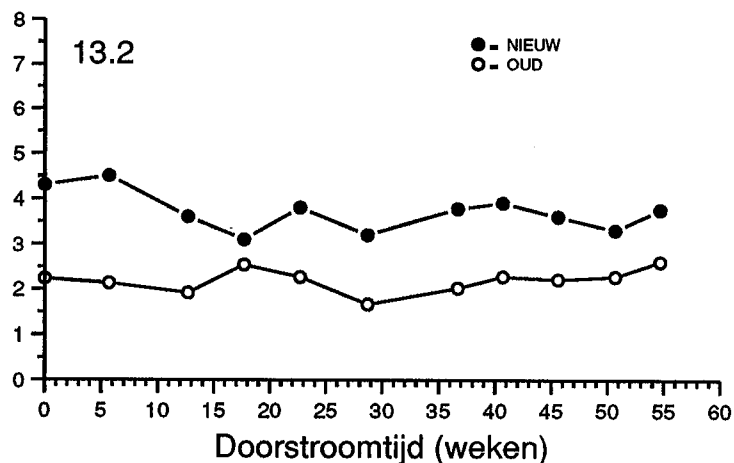
Bij opstelling 13.1 en 13.2 zijn de metingen aan de nieuwe buizen na 48 uur stilstand uitgevoerd. Tevens is hier gedurende een jaar het verloop in de tijd gevolgd. De resultaten zijn weergegeven in de figuren 4 en 5.

Kopergehalte na 48 uur (mg/l)



Figuur 4 Kopergehalte van het water van pompstation 13.1 na 48 uur stilstand in nieuwe en oude koperen buizen als functie van de doorstroomtijd.

Kopergehalte na 48 uur (mg/l)



Figuur 5 Kopergehalte van het water van pompstation 13.2 na 48 uur stilstand in nieuwe en oude koperen buizen als functie van de doorstroomtijd.

Bij opstelling 13.2 geeft de nieuwe buis meer koper af dan de oude, gepassiveerde buizen, hetgeen het gebruikelijke beeld is. Bij opstelling 13.1 is het beeld juist andersom. Een mogelijke verklaring voor dit afwijkende gedrag is, dat zich aan de binnenzijde van deze buis restanten trekolie bevinden, die de afgifte van koper gedeeltelijk tegengaan. Een dergelijk verschijnsel is bij intern onderzoek van het Provinciaal Waterleidingbedrijf Noord-Holland geconstateerd.

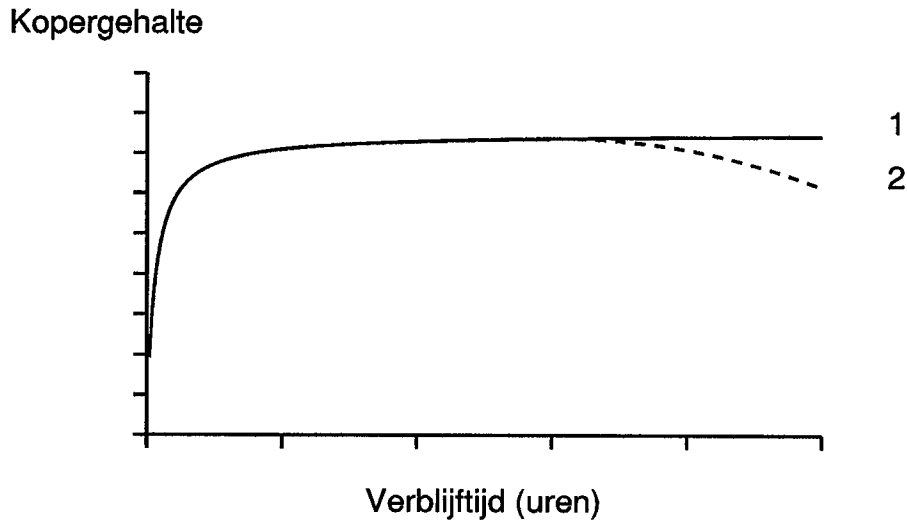
Beide figuren laten een langzame daling van de koperafgifte zien in de nieuwe buizen; na 1 jaar bereikt 13.2 nog niet het stabiele niveau van de gepassiveerde buis. Een afname van de koperafgifte door nieuwe buizen wordt ook door Neff (1986) gevonden. Deze onderzoeker vindt een passivatieperiode van ongeveer twee jaar.

Vanwege het kleine aantal buizen met alleen een cupriet deklaag, is het niet mogelijk om uitspraken te doen over het verband tussen de samenstelling van de deklaag en de koperafgifte.

5.2 Effect van de verblijftijd

Zoals te zien is in bijlage 2 zijn binnen de gemeten koper-stagnatiecurven van **gepassiveerde** buizen globaal twee typen te onderscheiden. Beide typen zijn schematisch in figuur 6 afgebeeld.

Het eerste en meest voorkomende type vertoont na een aanvankelijke stijging een plateau waar het kopergehalte niet meer van de verblijftijd afhangt. Bij het tweede type neemt het kopergehalte na verblijftijden van meer dan 20 à 30 uur weer af. Een mogelijke verklaring voor deze afname is dat in de betreffende watertypen koperhoudende substanties gevormd worden die onder invloed van de zwaartekracht bezinken en aldus minder aan de totale koperconcentratie bijdragen naarmate de verblijftijd toeneemt. Deze verklaring strookt ook met de waarneming dat inwendige deklagen aan de onderzijde nog al eens dikker zijn dan aan de bovenzijde van de buis.



Figuur 6 Binnen de gemeten koper-stagnatiecurven zijn twee typen te onderscheiden.

De toename van het kopergehalte wordt bepaald door de diffusiesnelheid van koperionen vanaf de buiswand naar het midden van de buis. Dit blijkt uit het feit dat het stijgende deel van de stagnatiecurve goed door een diffusiemodel beschreven kan worden. Dit model wordt nu kort besproken.

Het proces van metaalafgifte kan in twee opeenvolgende stappen opgebouwd gedacht worden:

1. de oplosreactie, waardoor koper-ionen vanuit de deklaag in het water komen;
2. het transport van de koper-ionen en -complexen vanaf de wand naar het midden van de buis.

De langzaamste van deze twee stappen bepaalt de snelheid van de koperafgifte. In het model wordt het transport als de snelheidsbepalende stap beschouwd. Bij afwezigheid van stroming wordt dit transport door diffusie verzorgd. Deze diffusie is radiaal en kan door de volgende differentiaalvergelijking worden beschreven (tweede wet van Fick):

$$\frac{\delta[Cu](r,t)}{\delta t} = \frac{\delta}{r\delta r} (rD \frac{\delta[Cu](r,t)}{\delta r}) \quad [1]$$

waarin $[Cu](r,t)$ de koperconcentratie na verblijftijd t op een afstand r van de middellijn van de buis voorstelt. D is de diffusiecoëfficiënt van het koper-ion (-complex). Nemen we aan dat de koperconcentratie bij de wand constant is en gelijk aan de verzadigingswaarde ($[Cu]_{\max}$), dan heeft vergelijking [1] de volgende oplossing (Crank (1975), Abramowitz en Stegun (1970)).

$$[Cu](t) = [Cu]_{\max} \{ 1 - 0,692 \exp(-5,78 Bt) - 0,131 \exp(-30,5 Bt) - 0,0534 \exp(-74,9 Bt) - 0,0288 \exp(-139 Bt) - 0,0179 \exp(-223 Bt) \} \quad [2]$$

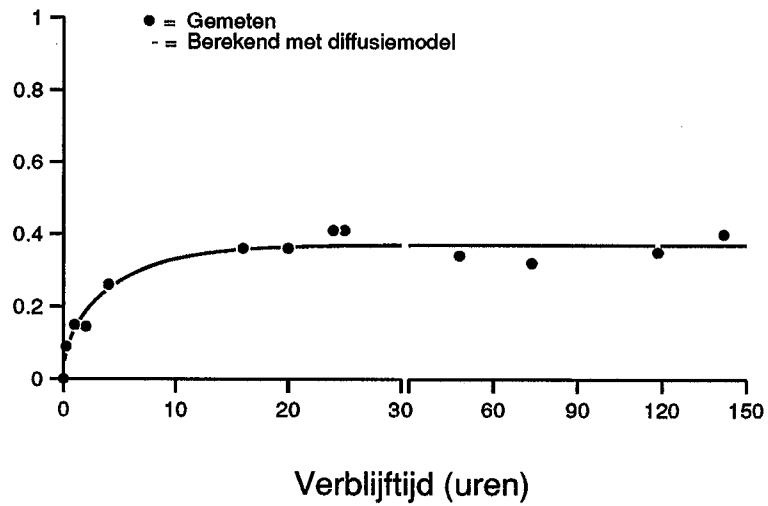
$$\text{met } B = D/a^2 \quad [3]$$

waarin $[Cu](t)$ de over de doorsnede gemiddelde koperconcentratie na verblijftijd t voorstelt en a de straal van de buis. Vergelijking [2] geldt voor waarden van Dt/a^2 groter dan ongeveer 0,003, hetgeen voor buizen met een straal van 9,9 mm en voor waarden van D gelijk aan die vermeld in de literatuur ($D = 0,72 \times 10^{-9}$ m²/sec bij 25°C (Parsons, 1959)), overeenkomt met verblijftijden van meer dan circa 7 minuten. Hiervan is in dit onderzoek steeds sprake geweest.

Voor twee watertypen, één met een laag (pompstation 31.7) en één met een hoog koperoplossend vermogen (pompstation 31.4), is de koper-stagnatiecurve berekend met behulp van vergelijking [2] en vergeleken met de gemeten waarden. De resultaten zijn afgebeeld in de figuren 7 en 8. Bij de berekeningen is voor $[Cu]_{\max}$ de experimentele waarde ingevuld, terwijl voor D de literatuurwaarde van het Cu²⁺-ion bij 25°C is genomen. De temperatuur van beide proefopstellingen was weliswaar lager (16°C voor 31,7 en 20°C voor 31,4), maar dit heeft in vergelijking met de meetfouten geen grote invloed. De straal van de buizen was 9,9 mm.

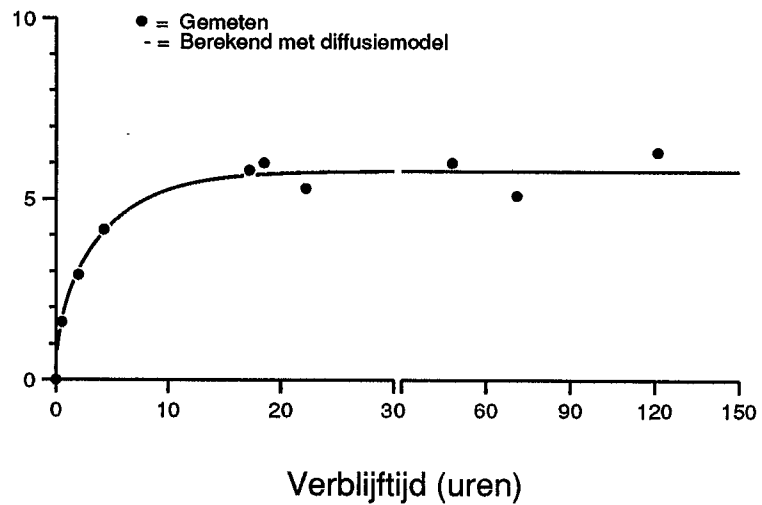
Beide figuren laten een redelijke overeenkomst zien tussen de gemeten waarden en de curve die berekend is met het diffusiemodel. De conclusie is daarom dat diffusie bepalend is voor de toename van het kopergehalte van drinkwater bij stilstand in koperen buizen.

Kopergehalte (mg/l)



Figuur 7 Vergelijking van de experimentele en theoretische toename van het kopergehalte in een koperen buis; watertype met een laag koperoplossend vermogen.

Kopergehalte (mg/l)



Figuur 8 Vergelijking van de experimentele en theoretische toename van het kopergehalte in een koperen buis; watertype met een hoog koperoplossend vermogen.

Uit vergelijking [2] en [3] volgt onderstaande uitdrukking voor de initiële helling van de stagnatiecurve:

$$\frac{\delta[\text{Cu}](t \rightarrow 0)}{\delta t} = K a^{-2} \quad [4]$$

waarin K een constante is.

Uit deze vergelijking blijkt dat bij korte verblijftijden de toename van het kopergehalte omgekeerd evenredig is met het kwadraat van de buisstraal. Uit oogpunt van koperafgifte zijn buizen met een kleine straal dus ongunstig.

Het diffusiemodel biedt de mogelijkheid om de grenswaarde van 3 mg/l na 16 uur stilstand te herleiden tot grenswaarden bij kortere verblijftijden. Voor de praktijk is dit van betekenis, omdat metingen bij kortere verblijftijden eenvoudiger zijn uit te voeren. In tabel 1 is een voorbeeld van zo'n omrekening weergegeven voor buizen met een inwendige diameter van 13 en 19,8 mm.

Tabel 1 Omrekening van de grenswaarde in het Waterleidingbesluit voor koper in drinkwater van 3 mg/l na 16 uur stilstand naar grenswaarden bij kortere verblijftijden.

Verblijftijd (uren)	Grenswaarde kopergehalte (mg/l)	
	Ø13 mm	Ø19,8 mm
0,5	1,09	0,79
1,0	1,49	1,09
2,0	1,97	1,48
4,0	2,50	1,98
8,0	2,89	2,54

In een aantal opstellingen zijn ook van **nieuwe** buizen direct na de installatie volledige stagnatiecurven gemeten. Deze curven vertonen dezelfde karakteristieken als die van de gepassiveerde buizen.

5.3 Effect van de waterkwaliteit

5.3.1 Gepassiveerde buizen

Bijlage 2 laat zien dat er grote verschillen bestaan tussen de plateauwaarden van de gepassiveerde opstellingen in de onderzochte pompstations. Dit duidt op een grote invloed van de waterkwaliteit. Teneinde deze invloed vast te kunnen stellen, zijn de resultaten in bijlage 2 als volgt bewerkt: allereerst is door curve-fitting met vergelijking [2] voor alle koper-stagnatiecurven de plateauwaarde en de B-waarde bepaald. De resultaten hiervan zijn weergegeven in bijlage 3. De getrokken lijnen in bijlage 2 stellen de curven voor die bij de fitting verkregen zijn. Vervolgens zijn de buizen met een spreiding van meer dan 30% in $[Cu]_{\max}$ of van 100% in B uit het bestand verwijderd. In totaal betrof dit circa 10% van het aantal onderzochte buizen. Voor verdere analyses worden deze metingen te onnauwkeurig geacht.

Daarna is van opstellingen met twee of meer buizen de gemiddelde plateauwaarde bepaald. Om beïnvloeding van sterk afwijkende buizen uit te sluiten, zijn vooraf plateauwaarden die onderling meer dan 20% verschillen op overeenstemming getoetst. Deze toets is uitgevoerd op basis van de Studentized Range toets en is beschreven in bijlage 4. Deze procedure geeft vanuit statistisch oogpunt enigszins een benadering. Een wellicht betere benadering wordt verkregen door bij de middeling plateauwaarden met een geringe spreiding een groter gewicht toe te kennen. Het is echter niet te verwachten dat dergelijke meer verfijnde maar tijdrovende analyses tot andere conclusies leiden. De resultaten van deze gegevensbewerking zijn opgenomen in tabel 2. Hierin zijn tevens de karakteristieken van de watertypen vermeld. De chloride- en sulfaatgehalten zijn ontleend aan de VEWIN-statistieken van 1981. De overige parameters zijn voor het merendeel in dit onderzoek bepaald.

Tabel 2 Overzicht van plateauwaarden van de gepassiveerde opstellingen en van de karakteristieken van de betreffende watertypen.

pomp-station	[Cu] _{max} (mg/l)	pH	[O ₂] (mg/l)	TAC (mmol/l)	[Cl ⁻] (mg/l)	[SO ₄ ²⁻] (mg/l)	KMnO ₄ (mg/l)	T (°C)
10.4	0,40	7,7	10,5	2,15	176	131	0	13
13.1	1,58	7,75	9,0	3,38	131	65	4,9	18
13.2	2,79	7,4	7,0	3,61	166	75	5,0	15
18.4	1,21	8,0	8,0	2,50	35,5	1	14,7	13,2
18.5	2,56	7,7	7,0	6,5	23	1	15,4	13,8
30.1	1,26	8,0	8,0	5,17	36	0	29	17,2
30.2	1,75	7,65	8,4	4,46	27	5	21	11,2
30.3	2,33	7,6	8,9	5,24	92	2	12	9,4
31.2	0,33	8,0	5,6	1,70	20	12,7	1	16,4
31.4	5,78	7,45	10,4	5,81	49	95,2	15	19,8
31.6	0,15	8,3	9,8	1,0	12	12,6	,05	18,0
31.7	0,37	7,9	6,5	0,75	18	11,2	,05	16,2
31.8	2,76	7,0	7,7	2,00	29	36,0	5	12,8
31.9	0,42	7,65	10,4	1,30	17	18,6	,05	8,0
32.1i	0,57	8,0	4,5	2,58	72	15	17,7	12
35.1	3,57	7,4	7,1	5,63	7,6	3,8	6	12
35.4	1,00	7,7	12,0	2,62	7,0	3	6	12
60.2	3,28	7,6	9,7	3,95	18,6	12,5	7,0	11,9
60.3	2,91	7,45	11,9	1,66	32,8	48,5	3,4	13,2
60.4	0,23	7,85	10,9	1,46	17,1	16,2	1,4	8,4
60.5	1,98	7,5	10,1	3,50	14,6	1,9	13,0	8,2
60.6	0,24	7,55	11,5	2,07	20,1	15,3	2,3	12,0
60.7	0,21	7,35	11,6	2,11	31,1	16,6	1,4	13,5
60.8	1,66	7,6	8,1	4,38	15,5	0,8	18,4	11,1
86.1	1,65	7,75	10,3	2,98	21	10,9	1,9	9,9
86.2	2,79	7,6	9,1	4,41	19,7	5,5	7,4	9,2
86.3	1,60	7,7	10,0	4,07	38,0	15,7	5,7	17,7
86.4	0,27	8,45	10,8	2,90	32,5	0	14	13,8

Met behulp van multiple lineaire regressie is het relatieve belang onderzocht van de boven genoemde waterparameters voor het koperoplossend vermogen. Deze analyse is beschreven in bijlage 5 en wees uit dat statistisch gezien de pH, het totaal anorganisch koolstofgehalte (TAC) en het sulfaatgehalte van invloed zijn op de plateauwaarden. De volgende relatie werd gevonden:

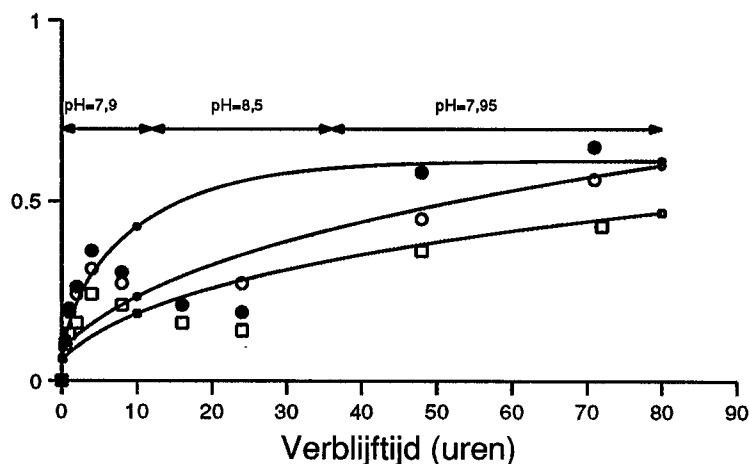
$$[\text{Cu}]_{\text{max}} = 0,52 \text{ TAC} - 1,37 \text{ pH} + 0,02 [\text{SO}_4^{2-}] + 10,2 \quad [5]$$

waarbij $[\text{Cu}]_{\text{max}}$ en $[\text{SO}_4^{2-}]$ in mg/l en TAC in mmol/l.

Toetsing heeft uitgewezen dat voor de onderzochte watertypen pH, TAC en $[\text{SO}_4^{2-}]$ onafhankelijke variabelen zijn. Uit vergelijking [5] blijkt dat het koperoplossend vermogen toeneemt bij toenemend TAC- en sulfaatgehalte en dalende pH. De standaardafwijking van de voorspelling volgens vergelijking [5] bedraagt in het onderzochte traject circa 0,7 mg/l (zie bijlage 5). Rekening houdend met het schonen van de meetresultaten, is dit een aanzienlijke spreiding.

Invloeden van de pH konden ook vastgesteld worden bij pompstations waar, als gevolg van wisselingen in het aangevoerde water en/of de zuivering, de watersamenstelling binnen de meetperiode van een stagnatiecurve vrij sterk varieerde. Figuur 9 laat als voorbeeld de meetresultaten zien van een pompstation waar de pH van het influent bij 16 en 24 uur ruim een halve eenheid hoger was dan bij de andere verblijftijden (8,5 respectievelijk 7,9). De andere gemeten waterparameters varieerden niet.

Kopergehalte (mg/l)



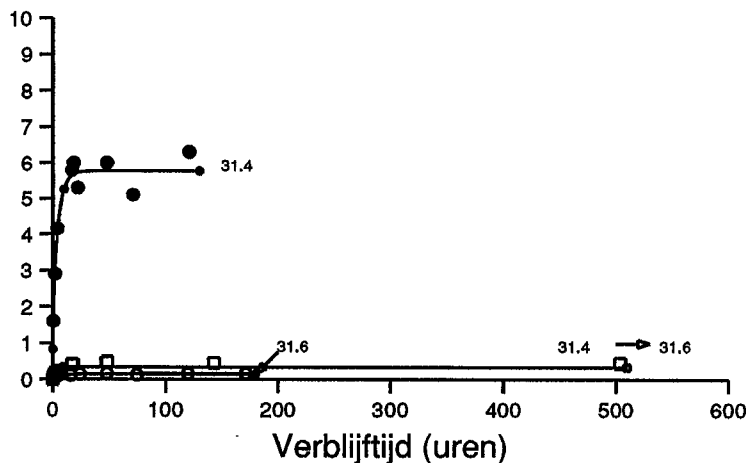
Figuur 9 Invloed van variaties in de pH op de resultaten van de koperen buizenproef in een van de pompstations. Getrokken lijnen berekend op basis van de metingen bij pH = 7,9.

Duidelijk is het (gunstige) effect van de pH-verhoging te zien. De grootte van dit pH-effect is af te leiden door interpolatie van de metingen bij pH = 7,9 volgens de getrokken curven. Deze curven zijn

berekend door fitting van de metingen bij pH = 7,9 met behulp van vergelijking [2]. De pH-verhoging van 0,6 blijkt overeen te komen met een afname van het kopergehalte variërend van 0,1 tot 0,35 mg/l.

Het voorgaande leert dat wijziging van de watersamenstelling een effectieve methode is om de koperafgifte terug te dringen. Om inzicht te krijgen in de snelheid waarmee de koperafgifte zich na conditionering aanpast, is de (gepassiveerde) opstelling van een pompstation met een sterk koperoplossend watertype (31.4) verplaatst naar een pompstation met een zwak koperoplossend watertype (31.6). Na veertien dagen doorstroming is daar de stagnatiecurve verkregen die in figuur 10 met 31.4 → 31.6 is aangeduid.

Kopergehalte (mg/l)

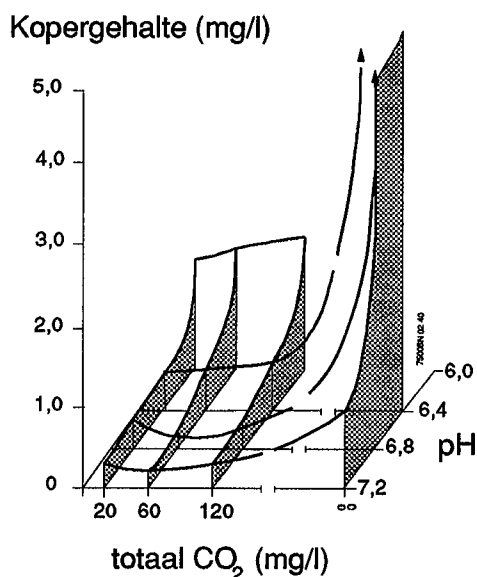


Figuur 10 Koper-stagnatiecurve van de opstellingen 31.4 en 31.6 en van opstelling 31.4 na verplaatsing naar pompstation 31.6 en veertien dagen doorstroming (curve 31.4 → 31.6).

De koper-stagnatiecurve, die met de verplaatste opstelling is gemeten, benadert de curve die met de oorspronkelijke, gestabiliseerde opstelling gemeten is, zeer dicht. Blijkbaar stelt de koperafgifte zich na conditionering snel op het nieuwe niveau in.

De koperen buizenproef is dus geschikt om de effecten van mengwater en van wisselingen in de watersamenstelling te bepalen.

De buitenlandse literatuur geeft geen kwantitatieve relaties tussen de koperafgifte en de watersamenstelling, wel trends. Tanaka en Nishio (1982) rapporteren trends die vrijwel met die in dit onderzoek overeenstemmen (zie figuur 11), zij het dat de verbanden niet lineair zijn. Niet duidelijk is overigens, of zij aan oude dan wel nieuwe buizen hebben gemeten.



Figuur 11 Invloed van de pH en TAC op de koperafgifte, zoals gemeten door Tanaka en Nishio (1982).

Vele onderzoekers (Meyer (1981), Atlas et al. (1982), Hedberg en Johansson (1986), Vik (1986), Wagner (1988)) bevestigen de afname van de koperafgifte bij een toenemende pH. Hedberg en Johansson constateren een sterkere toename van het kopergehalte bij hogere waterstofcarbonaatgehalten (>100 mg/l). Bij pH = 7,5 vinden deze onderzoekers een toename van de koperafgifte bij een toenemend waterstofcarbonaatgehalte, een trend die met de bevindingen in dit onderzoek overeenkomt. Bij pH-waarden van 8,5 en 9,5 wordt vrijwel geen invloed van het waterstofcarbonaatgehalte gemeten. Hedberg en Johansson meten geen invloed van chloride- en sulfaationen bij waterstofcarbonaatconcentraties van meer dan 100 mg/l. Atlas et al.

melden een sterke stijging van het koperoplossend vermogen onder invloed van vrij chloor, met name bij pH-waarden beneden de 7.

5.3.2 Nieuwe buizen

Zoals te zien is in figuur 3, vertoont ook de koperafgifte in nieuwe buizen grote verschillen tussen de onderzochte pompstations. In tabel 3 zijn de gegevens uit deze figuur weergegeven samen met de karakteristieken van de betreffende watertypen.

Tabel 3 Overzicht van de kopergehalten in nieuwe buizen (na 16 uur stilstand) en van de karakteristieken van de betreffende watertypen.

pomp-station	[Cu] _{16h} (mg/l)	pH	[O ₂] (mg/l)	TAC (mmol/l)	[Cl ⁻] (mg/l)	[SO ₄ ²⁻] (mg/l)	KMnO ₄ (mg/l)	T (°C)
30.2	2,85	7,8	8,7	4,35	27,0	5,0	21,0	10,0
30.3	2,75	7,8	9,3	5,15	92,0	2,0	12,0	10,5
60.1	3,5	7,5	8,5	4,8	24,0	0,7	4,1	11,5
60.2	3,5	7,45	10,2	4,0	18,6	12,5	7,0	11,5
60.3	1,7	7,4	11,4	1,9	32,8	48,5	3,4	14,5
60.4	0,83	7,8	11,4	1,5	17,1	16,2	1,4	7,5
60.5	3,9	7,45	10,5	3,5	14,6	1,9	13,0	6,0
60.6	1,8	7,55	11,4	2,1	20,1	15,3	2,3	9,5
60.7	3,0	7,3	11,8	2,15	31,1	16,6	1,4	13,5
60.8	3,5	7,5	8,3	4,35	15,5	0,8	18,4	11,0
86.1	3,2	7,65	10,2	2,75	21,0	10,9	1,9	10,0
86.2	3,2	7,55	9,2	4,4	19,7	5,5	7,4	9,5
86.3	2,8	7,75	9,5	3,6	38,0	15,7	5,7	18,0
86.4	0,79	8,35	10,5	2,65	32,5	0,0	14,0	15,5

Op dezelfde wijze als beschreven in de vorige paragraaf is de relatie onderzocht tussen de koperafgifte en de watersamenstelling. Het volgende verband werd gevonden (bijlage 5):

$$[\text{Cu}]_{16\text{h}} = 0,55 \text{ TAC} - 2,26 \text{ pH} + 18,1 \quad [6]$$

waarbij [Cu]_{16h} in mg/l en TAC in mmol/l.

Ook voor de koperafgifte door nieuwe buizen resulteert een positieve correlatie met het TAC-gehalte en een negatieve correlatie met de pH. Het sulfaatgehalte ontbreekt nu in de regressievergelijking. Volgens de berekeningen in bijlage 5 bedraagt de standaardafwijking van de voorspellingen volgens vergelijking [6] in het onderzochte traject circa 0,7 mg/l.

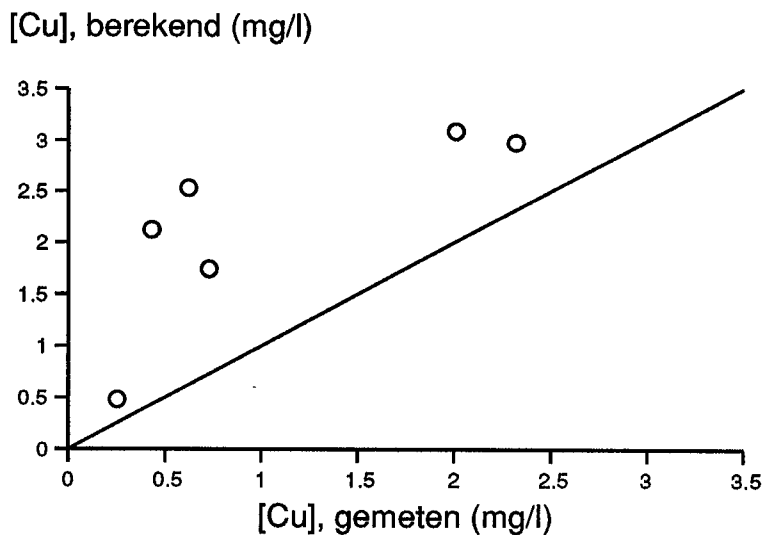
5.4 Relatie koperen buizenproef en kopergehalte aan de tapkraan

De resultaten in de vorige paragrafen zijn ontleend aan metingen met proefopstellingen in pompstations. De vraag is in hoeverre deze resultaten relatie hebben met het kopergehalte van het drinkwater aan de tapkraan. Deze vraag is niet eenvoudig te beantwoorden omdat op dit gebied nauwelijks onderzoeksmateriaal voorhanden is. Slechts een tweetal onderzoeken bieden aanknopingspunten. Een hiervan betreft een onderzoek dat in de periode 1982-1984 in KIWA-verband is uitgevoerd naar de waterkwaliteit tijdens distributie (Hulsmann, 1985). In dit onderzoek is in het voorzieningsgebied van een aantal pompstations in negen panden met koperen dienst- en binnenleidingen onder meer het kopergehalte van het water aan de tapkraan gemeten na 8 uur stilstand. Verder zijn van het bemonsterde water een aantal andere parameters bepaald, waaronder de pH en het waterstofcarbonaatgehalte, zodat het mogelijk is om het koperoplossend vermogen van het water in de dienst- en binnenleidingen te berekenen met behulp van vergelijking [5]. Deze vergelijking is van toepassing, omdat in het onderzoek van Hulsmann alleen percelen bemonsterd zijn waar gedurende minimaal twee jaar voorafgaande aan het onderzoek normaal gebruik is gemaakt van de waterleiding. Nieuwe leidingen, waarop vergelijking [6] van toepassing is, zijn in het onderzoek dus niet meegenomen. De sulfaatconcentratie is in het onderzoek niet gemeten, maar hiervoor kunnen in vergelijking [5] de waarden af pompstation worden ingevuld, ervan uitgaande dat het sulfaatgehalte vrijwel niet verandert tijdens de distributie.

In tabel 4 en figuur 12 zijn de berekende en gemeten koperconcentraties weergegeven. In tabel 4 zijn verder de relevante karakteristieken van de watertypen vermeld.

Tabel 4 Vergelijking tussen het berekende en gemeten kopergehalte aan de tapkraan. Gemeten waarden na 8 uur stilstand (ontleend aan Hulsmann, 1985); berekende waarden betreffen koperplateauwaarde $[Cu]_{max}$, zoals verkregen met vergelijking [5] op basis van de watersamenstelling aan de tapkraan.

Bedrijf	pH	TAC (mmol/l)	$[SO_4^{2-}]$ (mg/l)	gemeten $[Cu]$ (mg/l)	berekend (mg/l)
1.	7,45	5,6	3,8	2,32	2,98
2.	8,15	2,4	10	0,254	0,48
3.	7,55	5,3	24	2,01	3,09
4.	7,8	3,4	23	0,729	1,74
5.	8,05	3,1	67	0,432	2,12
7.	7,74	3,25	62	0,622	2,53



Figuur 12 Vergelijking tussen het berekende en gemeten kopergehalte aan de tapkraan. Gemeten waarden na 8 uur stilstand (ontleend aan Hulsmann, 1985); berekende waarden betreffen koperplateauwaarde $[Cu]_{max}$, zoals verkregen met vergelijking [5] op basis van de watersamenstelling aan de tapkraan. Getrokken curve: $[Cu]_{berekend} = [Cu]_{gemeten}$.

Elk punt in figuur 12 stelt het gemiddelde kopergehalte van negen verschillende panden voor. De metingen van bedrijf 6 uit het rapport van Hulsmann zijn weggelaten omdat bij dit bedrijf de negen panden verspreid over de voorzieningsgebieden van meerdere pompstations zijn gekozen, zodat de herkomst van het water en daarmee het sulfaatgehalte niet bekend is. Daardoor is het niet mogelijk om met formule [5] het kopergehalte te berekenen.

Er blijkt een verband te bestaan tussen de berekende en gemeten koperconcentraties. De berekende waarden liggen echter systematisch boven de gemeten waarden. De afwijkingen variëren van een factor 1,5 tot 4. Ook als bedacht wordt dat de standaardafwijking van de voorspelling volgens vergelijking [5] 0,7 mg/l bedraagt (zie par. 5.3.1), blijven deze afwijkingen opvallend.

Voor een deel hebben de afwijkingen te maken met de verschillende standtijden die bij de berekeningen en de metingen zijn aangehouden; de berekende waarden hebben betrekking op plateauwaarden en die worden in het algemeen na langere standtijden bereikt dan de 8 uur die bij de metingen is aangehouden. Naar verwachting heeft dit echter geen grote invloed, omdat na 8 uur stilstand bij buizen met een straal van 9,9 mm het kopergehalte meestal circa 85% van de plateauwaarde heeft bereikt. Bij de kleinere, meer in drinkwaterinstallaties toegepaste 6,5 mm buizen is dit percentage nog hoger.

Opvallend is dat de watertypen met de grootste verschillen tussen de berekende en gemeten waarde relatief veel sulfaat bevatten. Dit duidt erop dat vergelijking [5] de invloed van sulfaat overschat.

Verschillen in dezelfde orde van grootte tussen aan de tapkraan gemeten en met formule [5] berekende koperconcentraties constateert Waterleidinglaboratorium Zuid in een onderzoek dat zij in 1988 in samenwerking met Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant (WOB) heeft uitgevoerd (Luijten). In dit onderzoek zijn in het voorzieningsgebied van vier pompstations van de WOB op tien monsterpunten bij herhaling monsters genomen na 16 uur stilstand. De resultaten zijn in onderstaande tabel samengevat. Hierin zijn ook de kopergehalten

weergegeven, zoals berekend met formule [5] op basis van de watersamenstelling af pompstation.

Tabel 5 Vergelijking tussen gemeten en berekende kopergehalten aan de tapkraan. Gemeten waarden na 16 uur stilstand (ontleend aan Luijten, 1989). Berekende waarden betreffen koper-plateauwaarde verkregen met formule [5] op basis van de samenstelling van het water af pompstation.

pompstation	gemeten kopergehalte na 16 uur stilstand in mg/l			berekende koper-plateauwaarde in mg/l [Cu] _{max}
	n	x	s	
1	62	1,7	0,6	2,7
2	29	1,4	0,8	3,8
3	27	0,8	0,4	3,2
4	20	2,3	1,2	3,1

n = aantal metingen
x = gemiddelde waarde
s = standaardafwijking

Opvallend in bovenstaande tabel is het grote verschil tussen de gemeten en berekende kopergehalten. Verder is het opmerkelijk dat er geen verband is tussen beide grootheden.

Zowel het onderzoek van Hulsmann als dat van Luijten duiden er dus op dat formule [5] het kopergehalte aan de tapkraan overschat. Wellicht geldt dit ook voor de koperen buizenproef waarop deze formule gebaseerd is.

Verschillende verklaringen kunnen hiervoor genoemd worden;

- de watertypen uit beide veldonderzoeken passen niet in de populatie watertypen, waarop formule [5] is gebaseerd;
- de binnenzijde van de koperen buizen in de bemonsterde percelen bevatten afzettingen van kalk-, ijzer- of andere verbindingen, waardoor de koperafgifte geremd wordt. Dergelijke afzettingen worden in bepaalde gebieden vaak geconstateerd;
- tijdens de distributie verandert de samenstelling van het water en daarmee het koperoplossend vermogen. Dit kan vooral gelden in gebieden met asbestcementleidingen. Onlangs is gebleken dat in dergelijke leidingen, ook als ze tientallen jaren oud zijn, de pH van het water aanzienlijk toe kan nemen (Van den Hoven,

Van Eekeren, 1988). Het kopergehalte aan de tapkraan zal dan lager zijn dan op grond van de watersamenstelling af pompstation voorspeld wordt. Deze verklaring geldt niet voor het onderzoek van Hulsmann, omdat de kopergehalten hier berekend zijn op basis van de watersamenstelling aan de tapkraan;

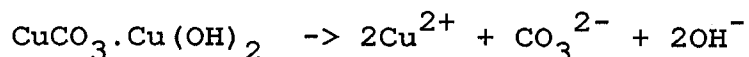
- verder kunnen onvolkomenheden bij de bemonstering of de voorbereiding daarvan een grote rol spelen. Voorbeelden hiervan zijn dat de afgetapte leiding andere materialen dan koper bevat, dat door tussentijdse tappingen van de bewoners de vereiste standtijd niet wordt aangehouden, en dat bij de monstername vers water in de monsterfles komt. Kenmerkend voor metingen aan de tapkraan is dan ook dat de resultaten vaak een sterke spreiding vertonen, zelfs bij een vaste standtijd. Zo vindt Luijten in zijn onderzoek zowel binnen een perceel als tussen percelen binnen een voorzieningsgebied sterk uiteenlopende kopergehalten, hetgeen ook tot uiting komt in de relatief hoge standaardafwijkingen in tabel 5.

Nadere uitspraken over deze oorzaken zijn op basis van het huidige schaarse onderzoeksmateriaal niet mogelijk. Hiervoor zal meer onderzoek gedaan moeten worden.

6 KOPER IN DRINKWATER IN RELATIE TOT FYSISCH-CHEMISCHE
OPLOSBAARHEIDSMODELLEN

Het onderzoek met de koperen buizenopstellingen geeft empirische verbanden tussen de koperafgifte en de watersamenstelling. De mate waarin deze verbanden aansluiten bij fysisch-chemische inzichten en daarmee meer dan alleen statistische betekenis hebben, is een onderwerp dat in dit hoofdstuk oriënterend geanalyseerd wordt. Voor dit doel worden de uitkomsten van de koperen buizenproeven vergeleken met voorspellingen op basis van een fysisch-chemisch oplosbaarheidsmodel. Aanname in dit model is dat het totale kopergehalte van drinkwater afhangt van:

1. het oplosbaarheidsprodukt van malachiet. Deze verbinding is gekozen, omdat malachiet in het merendeel van de deklagen aan de waterzijde is aangetroffen (hoofdstuk 4). De oplosreactie van malachiet is:

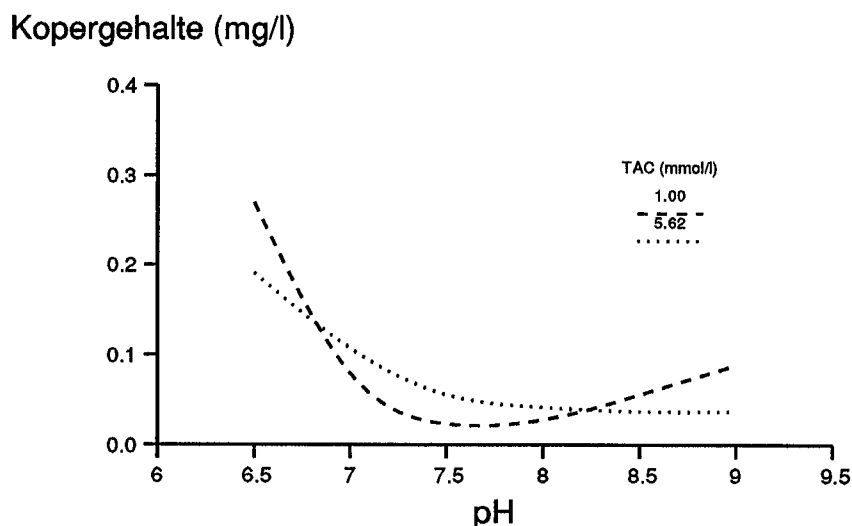


2. de concentratie van anorganische ionen waarmee koper complexen en ionparen kan vormen: OH^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , F^- , NO_3^- , Cl^- en verder NH_3 .
3. interacties tussen enkele van de onder 2 genoemde anionen en Ca^{2+} en Mg^{2+} .

Bijlage 6 geeft een volledig overzicht van de evenwichten die in het model zijn opgenomen met de bijbehorende evenwichtsconstanten (bij 25 °C). Deze constanten zijn verkregen uit Sillen en Martell (1964), Smith en Martell (1976), Freyer (1978) en Ives en Rawson (1962).

Uit de reactievergelijkingen in deze bijlage kan een stelsel niet-lineaire vergelijkingen afgeleid worden, dat (iteratief) is op te lossen, wanneer de totaalconcentraties van de volgende componenten bekend zijn: TAC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- en NH_3 . Voor een "gemiddelde" drinkwatersamenstelling ($[\text{Ca}^{2+}] = 1 \text{ mmol/l}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 0,2 \text{ mmol/l}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,03 \text{ mmol/l}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,2 \text{ mmol/l}$,

[Cl⁻] = 1 mmol/l, [F⁻] = 0,006 mmol/l) is op deze wijze de totale koperconcentratie berekend als functie van de pH bij constante TAC-concentratie en als functie van het TAC-gehalte bij constante pH. De resultaten zijn weergegeven in de figuren 13 en 14. Bij de berekeningen zijn de evenwichtsconstanten in bijlage 6 met behulp van de gemodificeerde Debye-Hückel vergelijking (zie MacInnes, 1961) gecorrigeerd voor de ionsterkte-afhankelijkheid (I = 0,01 mol/l).



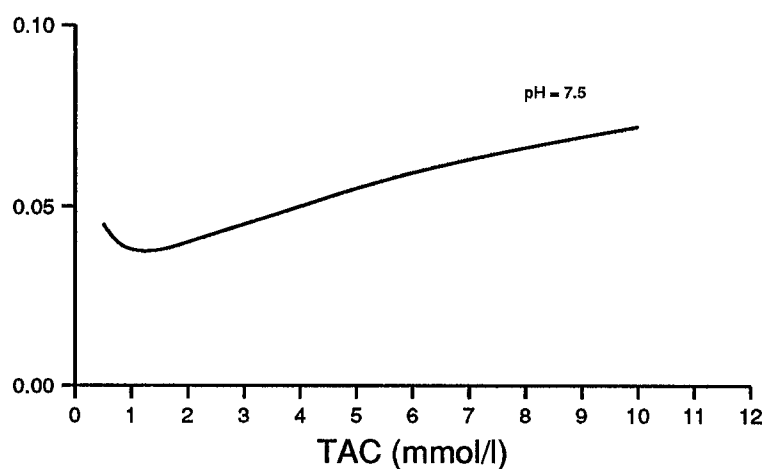
Figuur 13 Totale koperconcentratie als functie van de pH bij constante TAC-concentratie, zoals berekend met een malachiet-oplosbaarheidsmodel.

Uit de berekeningen blijkt, dat het model tot een pH-waarde van circa 8 een afname voorspelt van het kopergehalte met toenemende pH. Vanaf TAC-gehalten van 1 mmol/l stijgt het kopergehalte met toenemende TAC-concentratie. Beide trends stemmen overeen met die gevonden in de buizenproeven. In absolute zin is er echter een aanzienlijke afwijking: de modelvoorspellingen liggen tamelijk ver onder de resultaten van de buizenopstellingen. Oorzaken van deze verschillen kunnen zijn:

- onjuiste waarden voor de evenwichtsconstanten;
- beïnvloeding door het oplossen van andere corrosieproducten in de deklaag (bijvoorbeeld cupriet);

- de aanwezigheid van complexerende stoffen in het water, die niet in het model zijn opgenomen (humuszuren);
- de aanwezigheid van koperhoudende deeltjes. Ook hiermee houdt het model geen rekening.

Kopergehalte (mg/l)



Figuur 14 Totale koperconcentratie als functie van het TAC-gehalte bij constante pH, zoals berekend met een malachiet-oplosbaarheidsmodel.

Laatstgenoemde twee mogelijkheden zijn nader onderzocht door twee willekeurige monsters uit koperen buizen (opstelling 18.4 en 31.8) te centrifugeren en te filtreren en vervolgens het effect op de totale koperconcentratie te meten (AAS). Bij de filtratie is een voorloop niet opgevangen om adsorptie-effecten te vermijden. De resultaten zijn opgenomen in tabel 6.

Tabel 6 Effect van filtreren en centrifugeren op de totale koperconcentratie in monsters van opstelling 18.4 en 31.8.

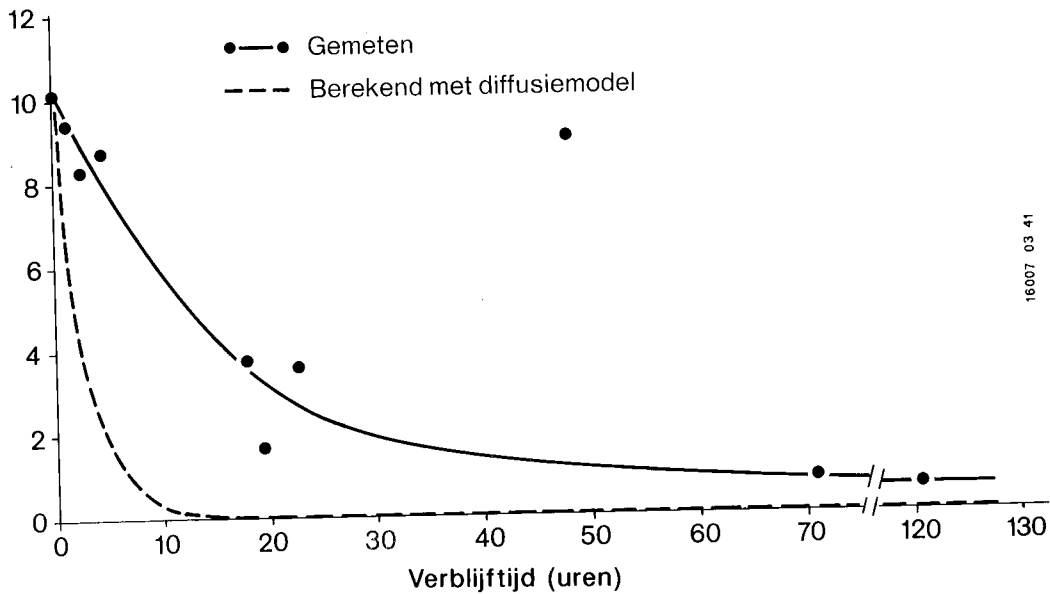
Behandeling	Kopergehalte (mg/l)	
	Monster 18.4	Monster 31.8
Geen	0,8	2,7
Aanzuren met salpeterzuur	0,9	3,1
Filtratie over 0,45 μ		2,4
Filtratie over 0,20 μ		2,4
Filtratie over 0,05 μ	0,4	1,9
Centrifugeren (15 min. bij ca. 13000 g)	0,5	1,1

Duidelijk blijkt hieruit dat het koper in deze monsters voor een groot deel in colloïdale vorm voorkomt. Dit verklaart gedeeltelijk de te lage modelvoorspellingen. Nader onderzoek is nodig om uitspraken te kunnen doen over de herkomst en aard van deze koperhoudende deeltjes. Gezien de reproduceerbaarheid van de buizenproeven moet wel geconcludeerd worden, dat het niet om afbrokkelende delen van de deklaag gaat.

7 DALING VAN HET ZUURSTOFGEHALTE

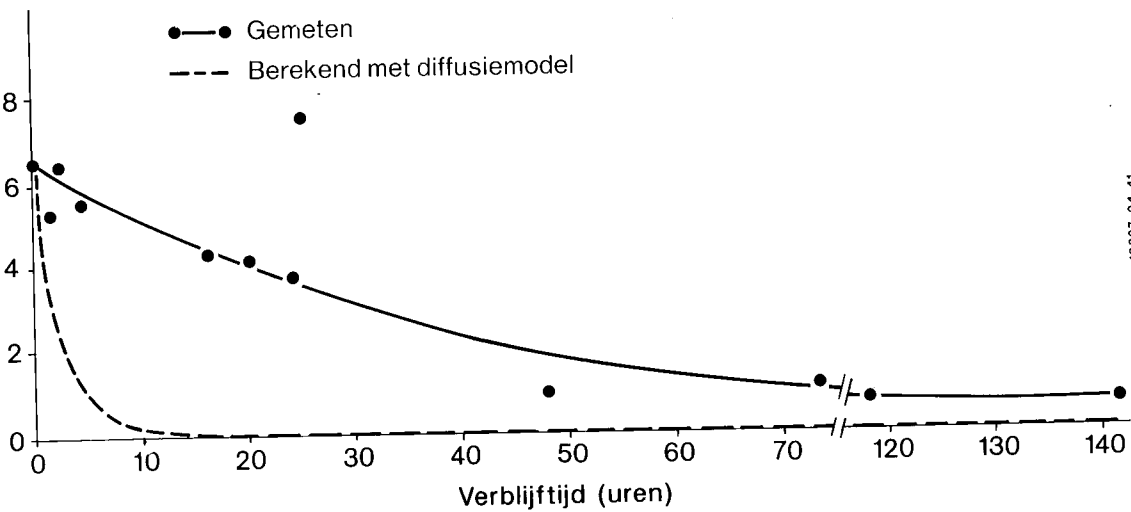
Blijkens de reactievergelijkingen in hoofdstuk 4 kunnen de inwendige corrosieprocessen in koperen buizen invloed hebben op de pH en het TAC- en zuurstofgehalte van het water. Dergelijke invloeden zijn inderdaad in dit onderzoek geconstateerd. Met name het zuurstofgehalte kan tijdens de stagnatie aanmerkelijk dalen. Ter illustratie hiervan zijn de zuurstof-verblijftijd curven van de **gepassiveerde** opstellingen 31.4 en 31.7 weergegeven in figuur 15.

Zuurstofgehalte (mg/l)



16007 03 41

Zuurstofgehalte (mg/l)



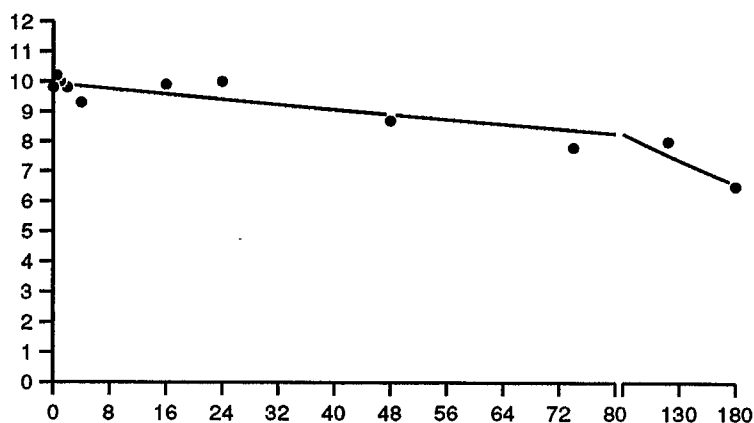
16007 04 41

Figuur 15 Zuurstofgehalte van het water van pompstation 31.4 (boven) en 31.7 (onder) als functie van de verblijftijd in een gepassiveerde koperen buis.

In beide koperen buizenopstellingen daalt de zuurstofconcentratie na verloop van tijd onder de minimaal vereiste concentratie van 2 mg/l (Waterleidingbesluit). Blanco proeven met glazen flessen hebben overigens aangetoond dat de zuurstofconsumptie het gevolg is van processen aan de buiswand en niet in de waterfase.

De afname van het zuurstofgehalte in figuur 15 is langzamer dan op grond van de diffusiesnelheid van zuurstof vanuit de waterfase naar de buiswand verwacht zou worden. In dat geval verloopt de afname namelijk volgens de gestippelde curven, zoals blijkt uit berekeningen met het in par. 5.2 beschreven diffusiemodel. Een verklaring voor deze afwijking is dat (een deel van) het zuurstofverbruik plaats vindt aan het grensvlak tussen buiswand en deklaag, zodat de betrokken zuurstofmoleculen door de deklaag heen moeten dringen. Afhankelijk van de dikte en de porositeit van deze laag zal het zuurstoftransport hierdoor in meerdere of mindere mate gehinderd worden. In sommige gevallen blijkt deze hindering zo sterk te zijn, dat vrijwel geen zuurstofconsumptie gemeten wordt (zie figuur 16).

Zuurstofgehalte (mg/l)



Standtijd (uren)

Figuur 16 Zuurstofgehalte van het water van pompstation 31.6 als functie van de verblijftijd in een gepassiveerde koperen buis.

In dergelijke situaties beschermt de deklaag de onderliggende buiswand vrijwel volledig tegen zuurstofcorrosie. Het geval in figuur 16 betrof een deklaag met een op het oog dichte laag malachiet.

Het zuurstofverbruik in **nieuwe** koperen buizen is niet systematisch onderzocht. Enkele metingen bij langere verblijftijden duiden op een groter zuurstofverbruik dan in gepassiveerde buizen, hetgeen, vanwege het ontbreken van een deklaag, te verwachten is.

8 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

1. Bepalend voor de koperafgifte aan drinkwater zijn de samenstelling, de verblijftijd van het water en de ouderdom en de diameter van de koperen buis.

De koperafgifte door **oude, gepassiveerde buizen** neemt af bij toenemende pH en afnemende totaal anorganisch koolstof (TAC)- en sulfaatgehalte.

De koperafgifte door **nieuwe buizen** neemt af met toenemende pH en afnemend TAC-gehalte.

2. Aanpassen van de watersamenstelling is een zeer effectieve methode om de koperafgifte uit het waterleidingnet terug te dringen.
3. Het kopergehalte van drinkwater uit een koperen buis kan worden voorspeld met een empirische relatie, waarin behalve de verblijftijd en de buisdiameter, de pH, TAC en het sulfaatgehalte de bepalende factoren zijn. De standaardafwijking van de voorspelling bedraagt 0,7 mg/l.
4. De koperafgifte door nieuwe koperen buizen is in veel gebieden dermate hoog, dat in nieuwbouw en renovatiewijken veelal rekening gehouden moet worden met een overschrijding van de grenswaarde in het Waterleidingbesluit.
5. Na de invoering van conditionering van het water, stelt de koperafgifte zich binnen enkele weken in op het nieuwe niveau.
6. De toename van het kopergehalte van drinkwater bij stilstand in een koperen leiding, volgt een vast patroon. Dit patroon kan goed met een diffusiemodel worden beschreven. Met dit model is het mogelijk om de huidige grenswaarde van 3 mg/l na 16 uur stilstand om te rekenen naar grenswaarden bij kortere verblijftijden. Voor metingen in het voorzieningsgebied is dit van betekenis, omdat dergelijke metingen eenvoudiger zijn uit te voeren bij kortere verblijftijden.
7. Men moet ermee rekening houden dat metingen aan de tapkraan lagere uitkomsten geven dan de koperen buizenproef, zoals uitgevoerd in het pompstation, c.q. de onder 3) genoemde empirische relatie. Mogelijke oorzaken hiervan zijn dat de watersamenstelling tijdens de distributie verandert en dat aan de binnenzijde van dienstleidingen en drinkwaterinstallaties afzettingen van

kalk- en ijzerverbindingen aanwezig zijn, die een barrière vormen voor de afgifte van koper. Blijkbaar moet de koperen buizenproef in het pompstation beschouwd worden als een worst-case situatie.

Nader onderzoek op dit gebied verdient aanbeveling.

8. De volgende werkwijze verdient aanbeveling bij de toetsing van het kopergehalte aan het Waterleidingbesluit:

- a. berekening van het koperoplossend vermogen met behulp van de onder 3) genoemde empirische relatie;
- b. voor die pompstations, waar de berekende waarde hoger is dan de grenswaarde in het Waterleidingbesluit: uitvoering van de koperen buizenproef volgens de methode beschreven in hoofdstuk 3.

Uitvoering van deze proef verdient overigens ook serieuze overweging voor die pompstations, waar de berekende waarde lager is dan de grenswaarde in het Waterleidingbesluit;

- c. voor die pompstations, waar ook de met een koperen buizenproef gemeten waarde hoger is dan de grenswaarde in het Waterleidingbesluit: uitvoering van metingen in het voorzieningsgebied, voor zover er althans aanleiding is te veronderstellen dat daar wel aan de norm voldaan wordt.

- 9 LITERATUUR
- ABRAMOWITZ, M. en I.A. STEGUN: "Handbook of mathematical functions", New York (Dover Publ. Inc.), 1970.
- ATLAS, D., J. COOMBS en O.T. ZAJICEK: "The corrosion of copper by chlorinated drinking waters", Water Res. **16**, 693, 1982.
- CRANK, J.: "The mathematics of diffusion", Oxford (Clarendon Press), 1975.
- FREYER, R.K.: "Aqueous solutions" Vol. 2, Berlin (De Gruyter), 1978.
- GEZONDHEIDSRAAD: "Advies inzake het ontwerp-basisdocument koper van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne", april 1989 (opgenomen in Slooff et al., 1990).
- HEDBERG, T. en E. JOHANSSON: "Protection of pipes against corrosion", Proc. IWSA-symp. Rome, 1986.
- HOVEN, Th.J.J. VAN DEN: "Het koperoplossend vermogen van drinkwater: eerste resultaten van landelijk onderzoek", H₂O **17**, 603, 1984.
- HOVEN, Th.J.J. VAN DEN: "Het loodgehalte van drinkwater", KIWA-mededeling 96, 1986.
- HOVEN, Th.J.J. VAN DEN en M.W.M. VAN EEKEREN: "Optimale samenstelling van drinkwater", KIWA-mededeling 100, 1988.
- HULSMANN, A.D.: "Waterkwaliteit aan het tappunt", KIWA-mededeling 92, 1985.
- IVES, D.J.G. en A.E. RAWSON: "Copper corrosion", J. Electrochem. Soc. **109**, 447, 1962.
- JOHNSON, N.L.J. en F.C. LEONE: "Statistics and experimental design in engineering and the physical sciences", Vol. I, Londen (Wiley and Sons), 1976.
- JONG, J.W. DE, B.J.A. HARING, K.J. HOOGSTEEN, en A.W. VAN NES: "De invloed van de drinkwaterkwaliteit op het kopergehalte in afvalwater en in zuiveringslib in de provincies Friesland, Groningen en Drenthe", H₂O **17**, 556, 1984.
- LUIJTEN, J.A.: "Kopergehalte in drinkwater distributiegebied WOB", Intern rapport Waterleidinglaboratorium Zuid, 1989.
- MACINNES, D.A.: "The principles of electrochemistry", New York (Dover Publ. Inc.), 1961.

- MEYER, E.: "Gesetzmässigkeiten des Eintrags von Schwermetallen in das Trinkwasser durch Rohrwerkstoffe bei unterschiedlicher Wasserbeschaffenheit", Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52, 9, 1981.
- NEFF, C.H. in "Plumbing Materials and Drinking Water Quality", Th. j. Sorg en F.A. Bell, Noyes Publications, 1986.
- PARSONS, R.: "Handbook of electrochemical constants", Londen (Butterworth), 1959.
- SILLEN, L.G. en A.E. MARTELL: "Stability constants of metal-ion complexes", Spec. Publ. 17, Londen (The Chemical Society), 1964.
- SLOOFF, W., R.F.M.J. CLEVEN, J.A. JANUS en J.P.M. ROS: Basisdocument Koper, RIVM-rapport, 1990.
- SMITH, R.M. en A.E. MARTELL: "Critical Stability Constants", Vol. 4, New York (Plenum Press), 1976.
- TANAKA, R. en M. NISHIO, gerefereerd door Yamauchi, S., K. Nagata, en S. Sato: Proc. Int. Symp. on corrosion of copper and copper alloys in building, Tokyo, 1982.
- UNIE VAN WATERSCHAPPEN: Jaaroverzicht 1984 van de Begeleidingscommissie richtlijn zuiveringsslib, 1985.
- VIK, E.A.: "The effects of corrosion control of low alkalinity waters-Norwegian experiences", Aqua 4, 198, 1986.
- WAGNER, I.: "Kupfer im Trinkwasser von Hausinstallationen aus Kupfer", GWF Wasser-Abwasser, 129, 690, 1988.

10 LIJST VAN BIJLAGEN

- 1 Deelnemende waterleidingbedrijven en waterleidinglaboratoria.
- 2 Resultaten koperen buizenproeven: koper-stagnatiecurven.
- 3 Resultaten bewerking koper-stagnatiecurven.
- 4 Toets van plateauwaarden op overeenstemming.
- 5 Multiple lineair regressiemodel voor de relatie tussen koper-plateauwaarden en de watersamenstelling voor gepassiveerde en nieuwe buizen.
- 6 Evenwichten in het malachiet-oplosbaarheidsmodel.

BIJLAGE 1

DEELNEMENDE WATERLEIDINGBEDRIJVEN EN WATERLEIDINGLABORATORIA

- NV Waterleiding Maatschappij Drenthe
- NV Waterleiding Friesland
- NV Waterleiding Maatschappij Overijssel
- NV Waterleiding Maatschappij Limburg
- NV Waterleiding Maatschappij Noord-West-Brabant
- NV Waterleidingmaatschappij voor de provincie Groningen
- NV Watermaatschappij Zuid-Holland Oost
- Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland
- Stichting Bronwaterleiding Hoeksche Waard
- Waterleidingbedrijf Midden-Nederland
- Stichting Waterlaboratorium Noord
- Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid

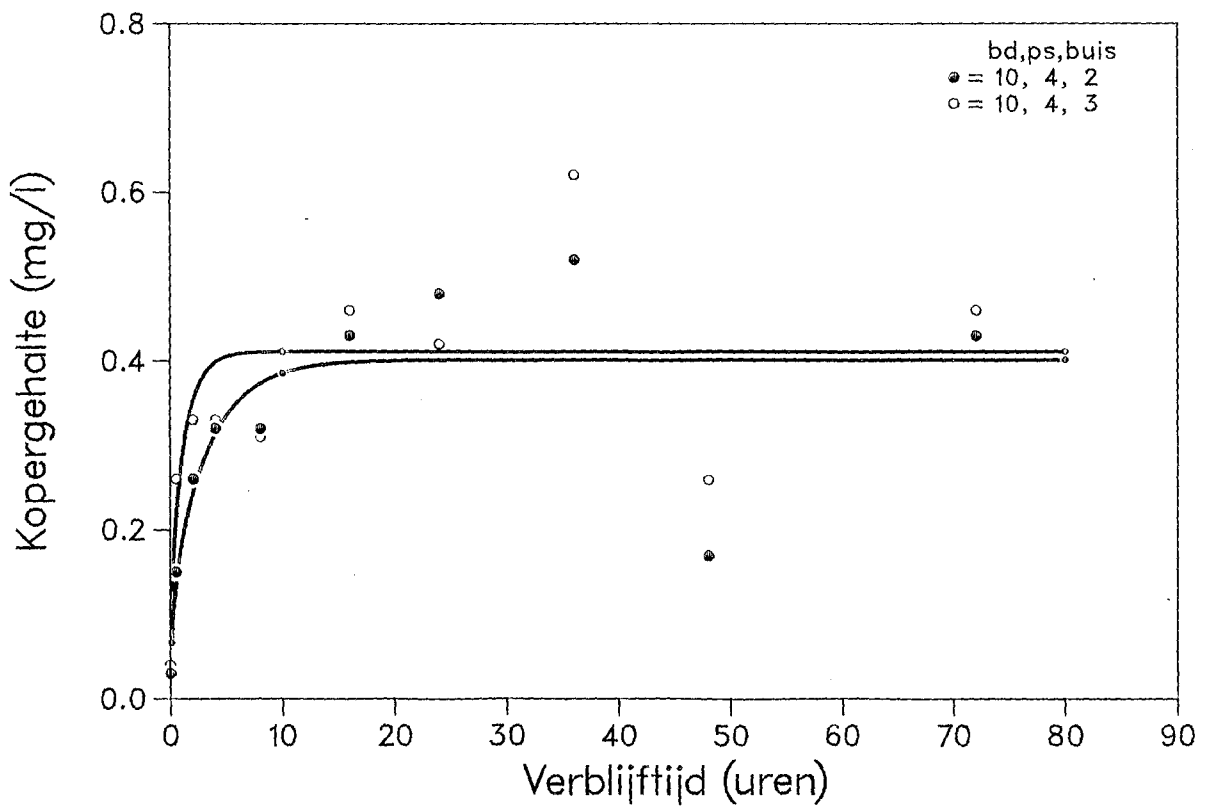
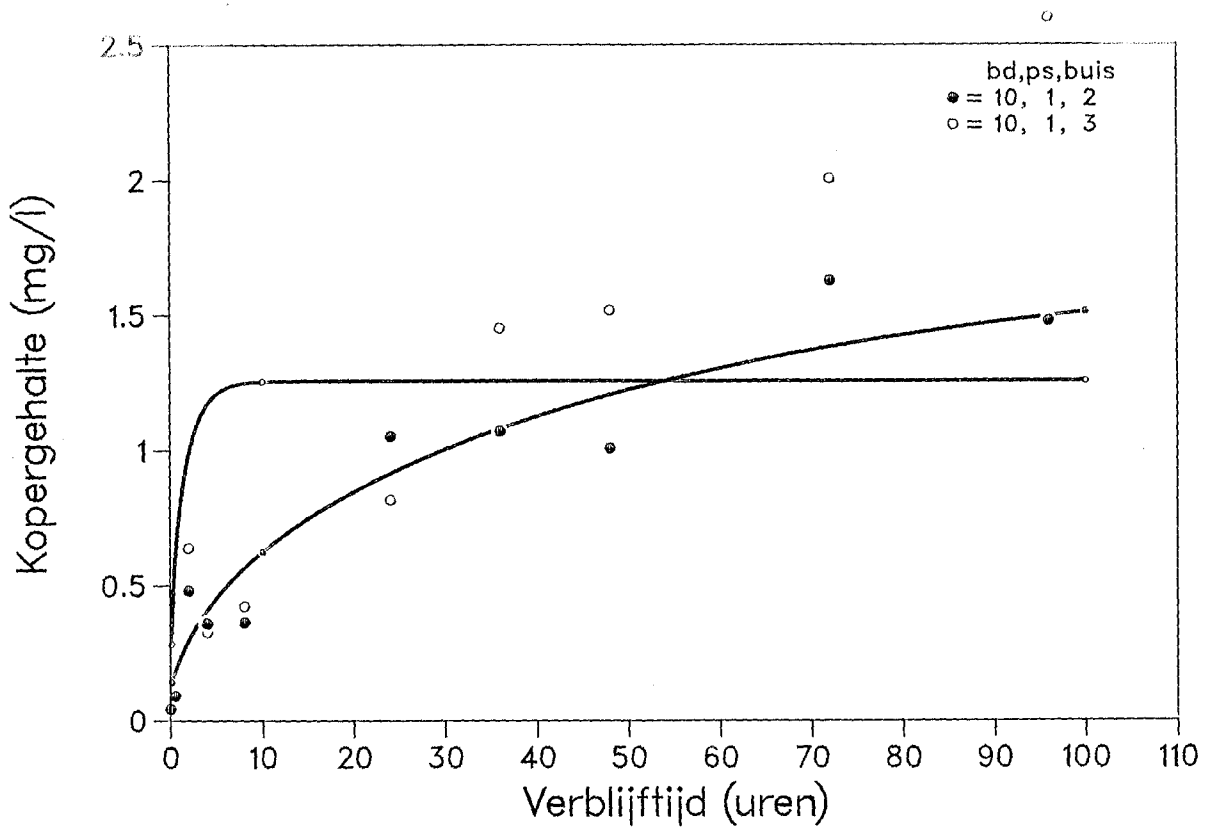
BIJLAGE 2

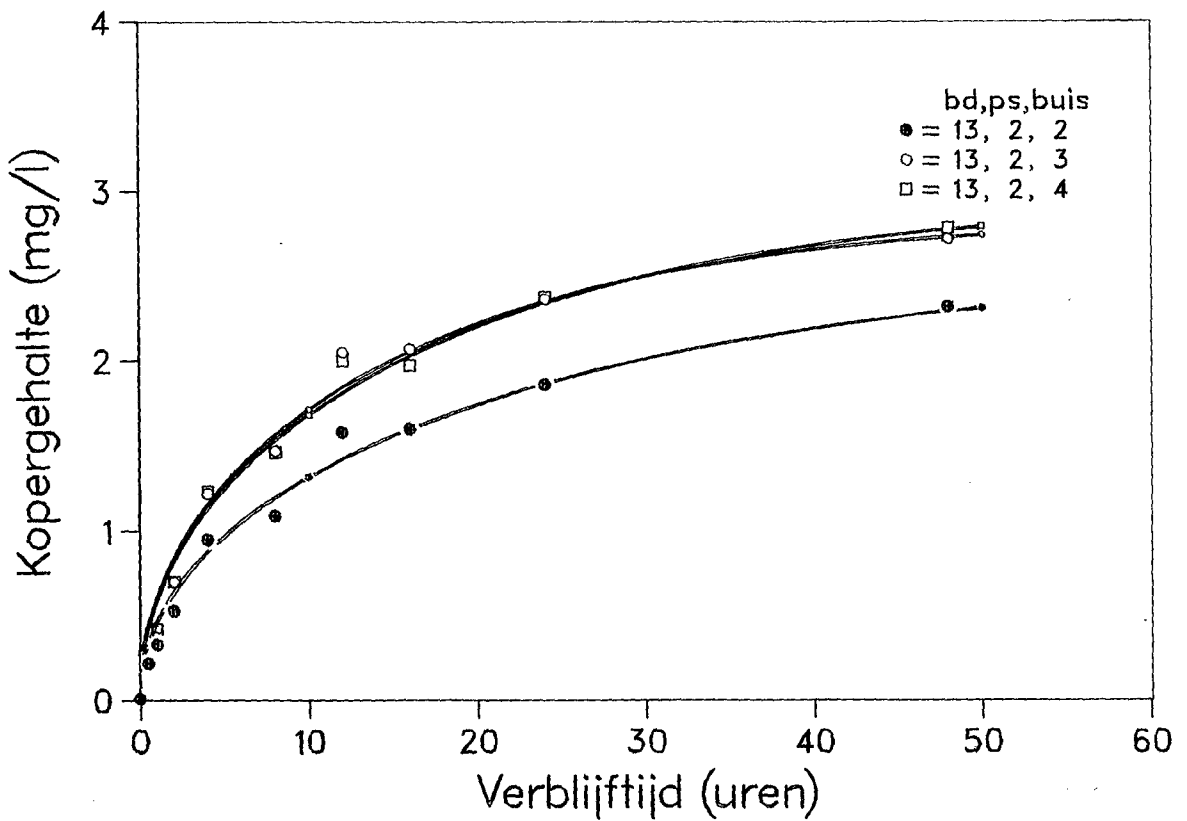
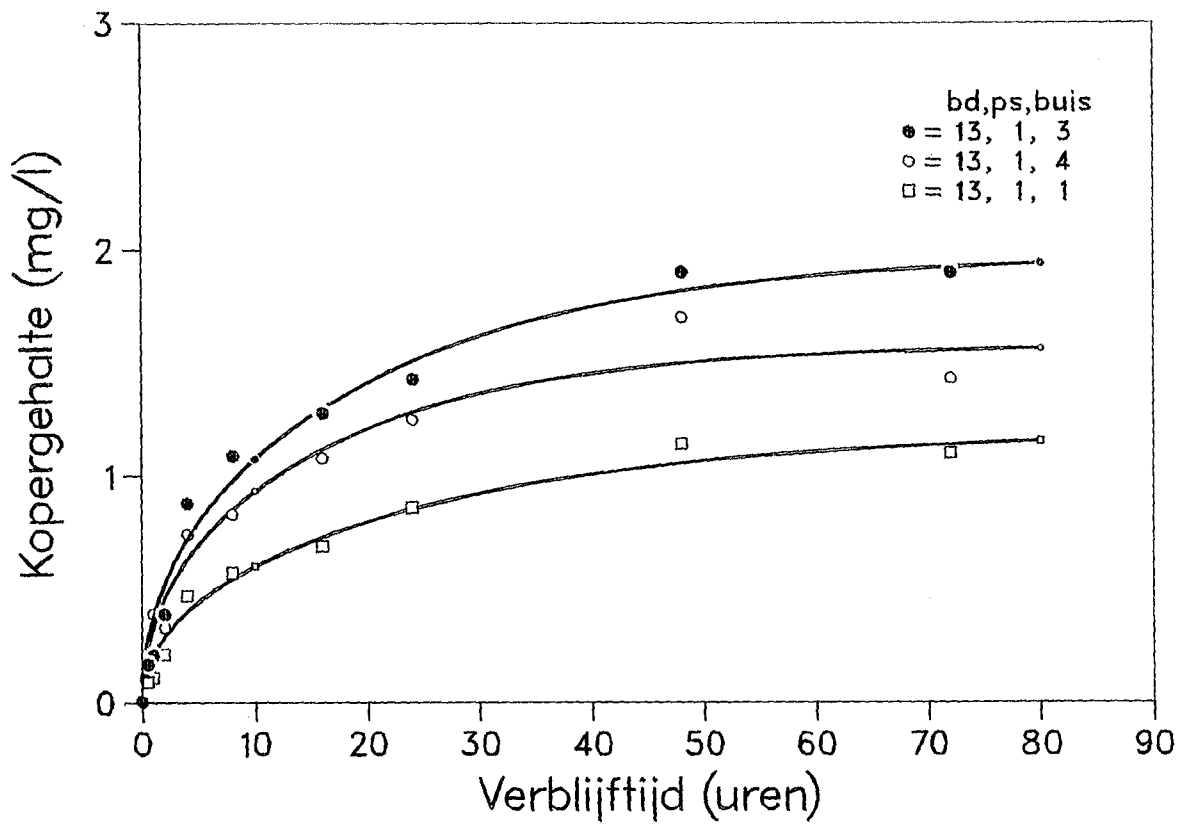
RESULTATEN KOPEREN BUIZENPROEVEN: KOPER-STAGNATIECURVEN

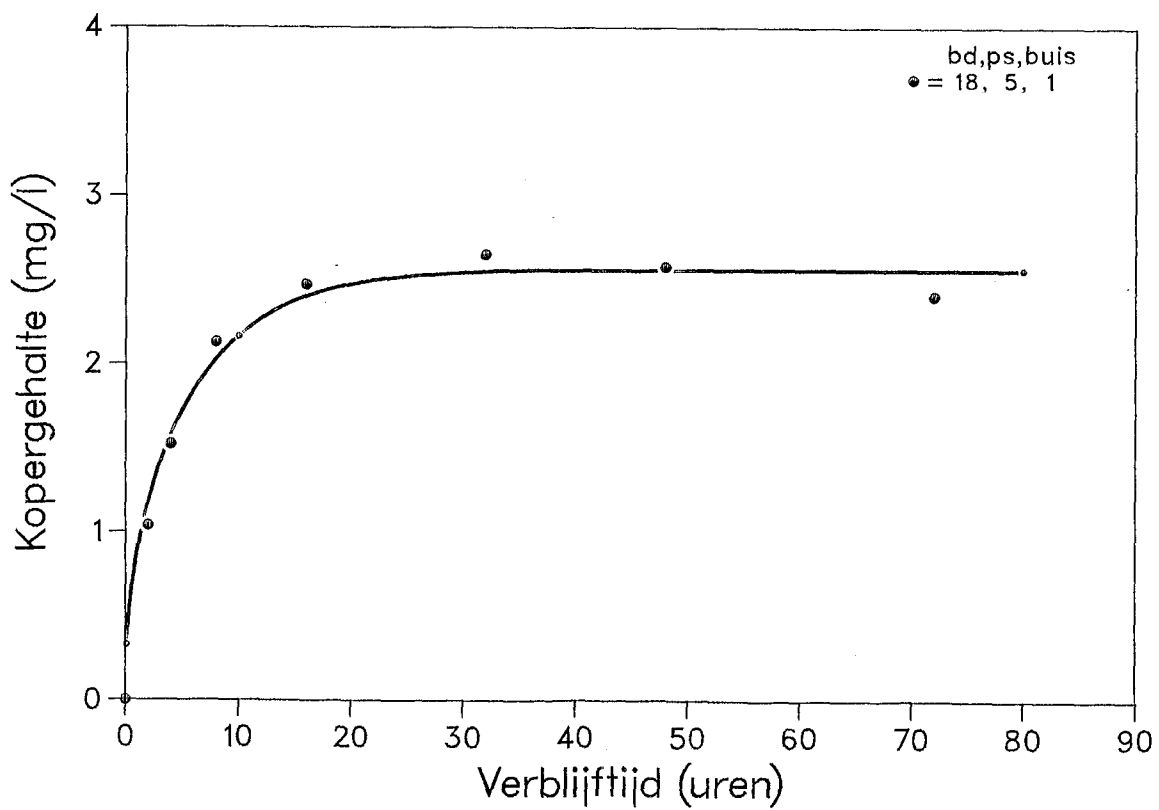
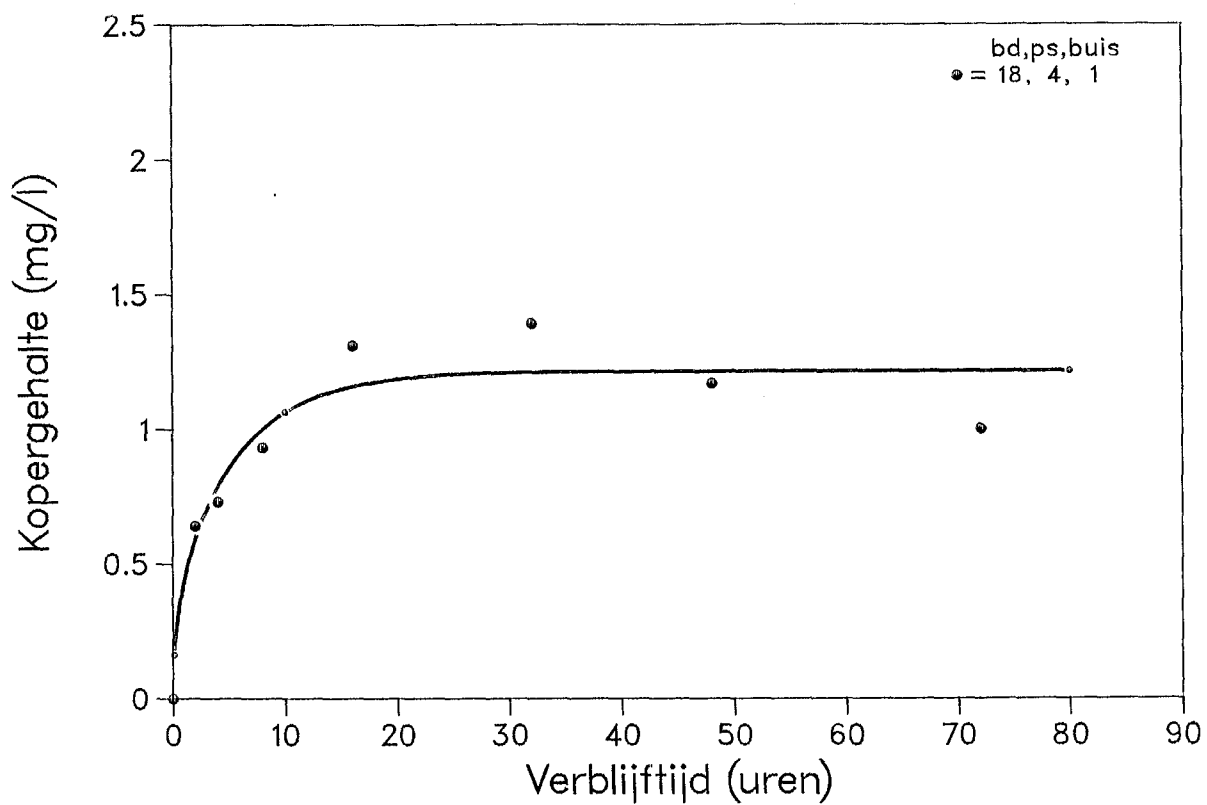
In de grafieken is bij 10 uur en bij de langste verblijftijd het symbool van de corresponderende buis verkleind weergegeven om identificatie te vergemakkelijken. Dit zijn dus geen meetpunten.

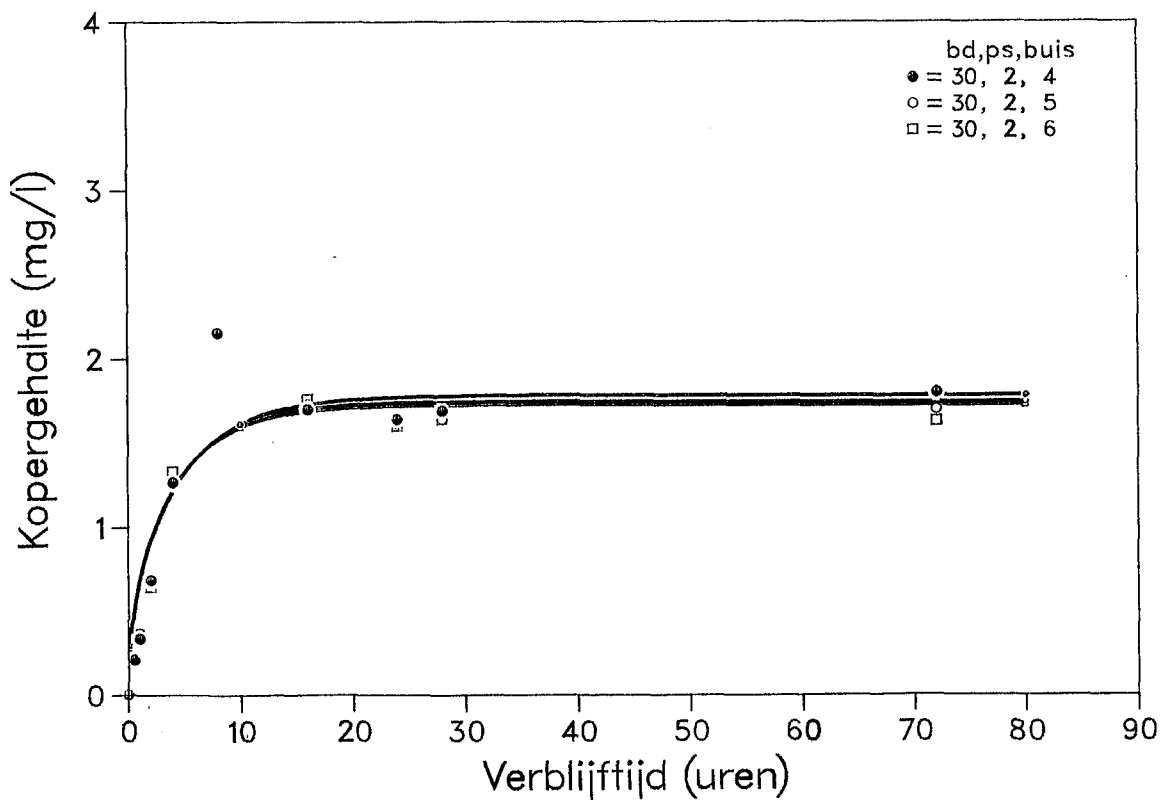
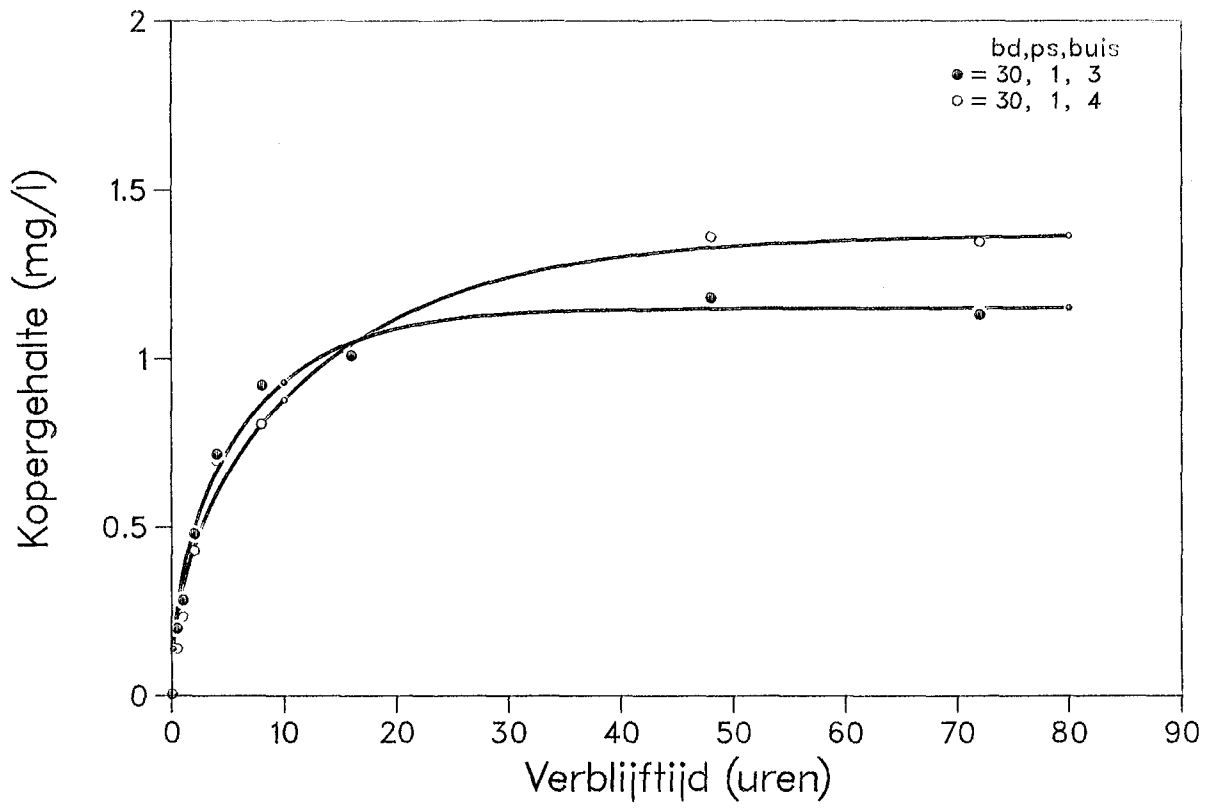
bd = codenummer waterleidingbedrijf

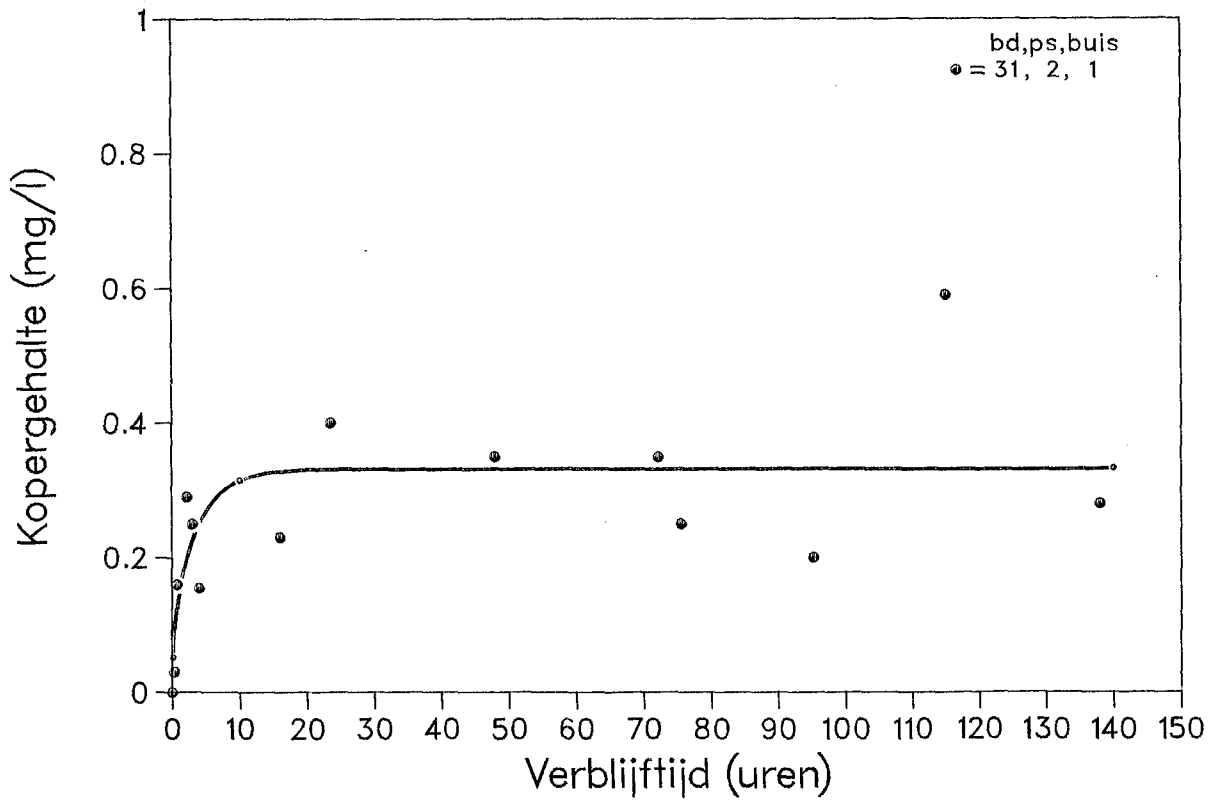
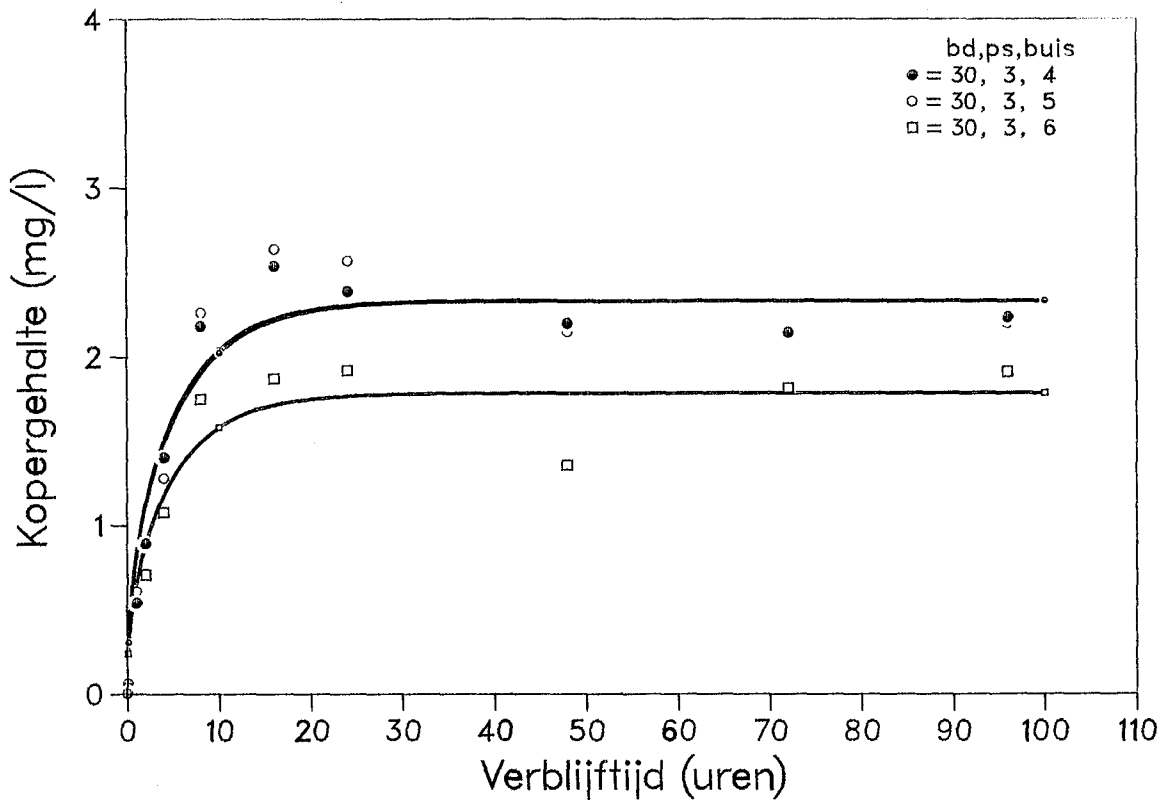
ps = codenummer pompstation

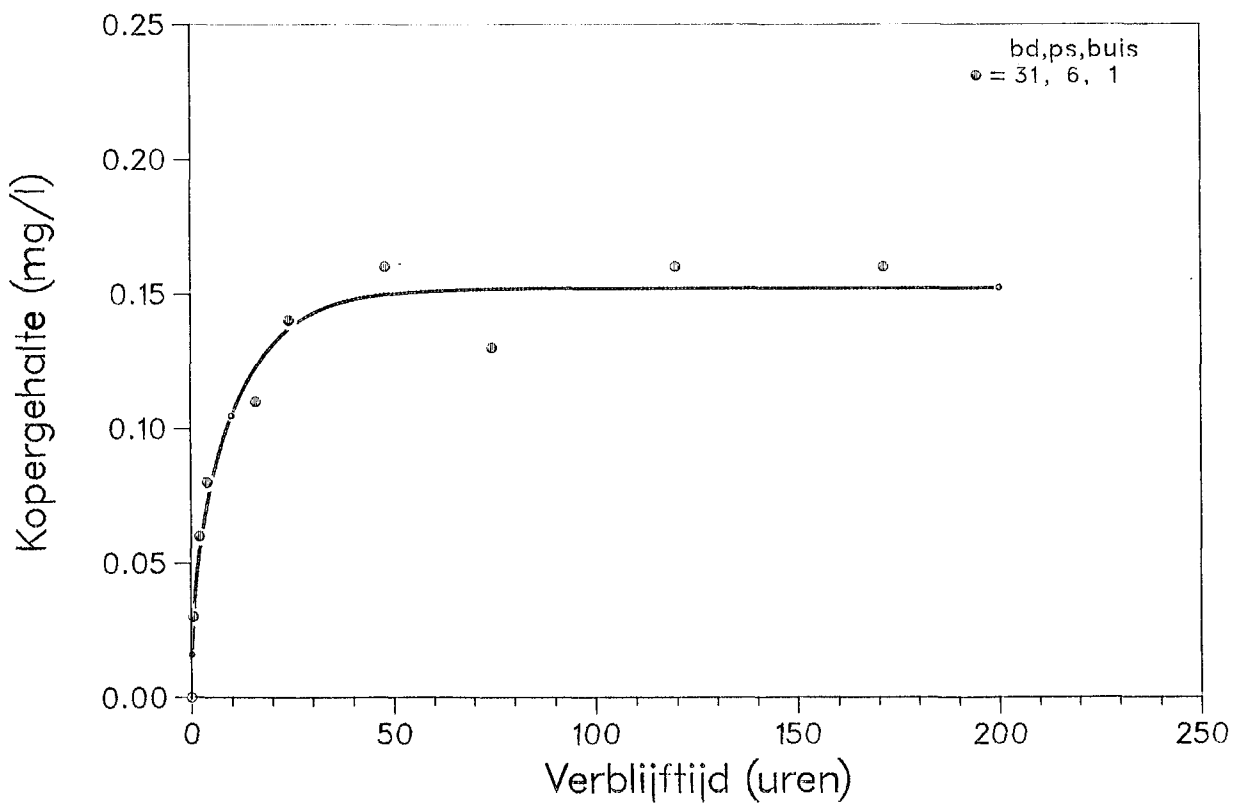
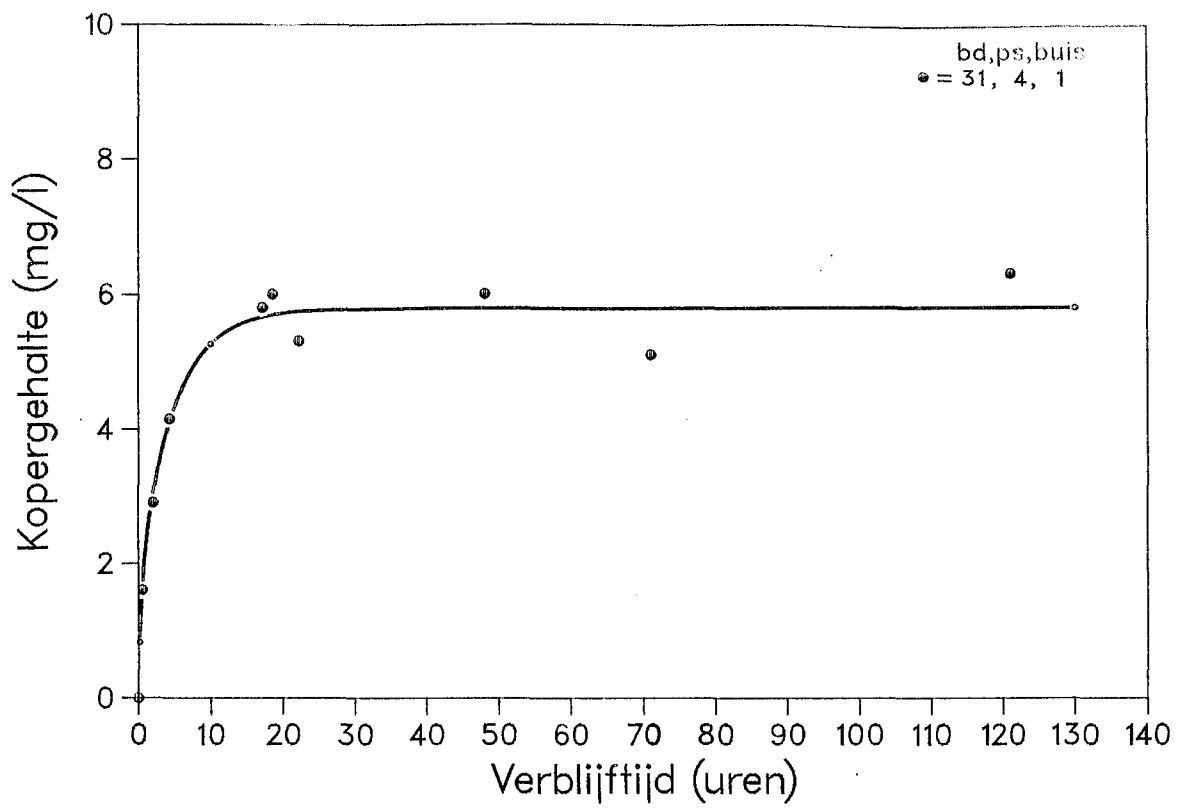


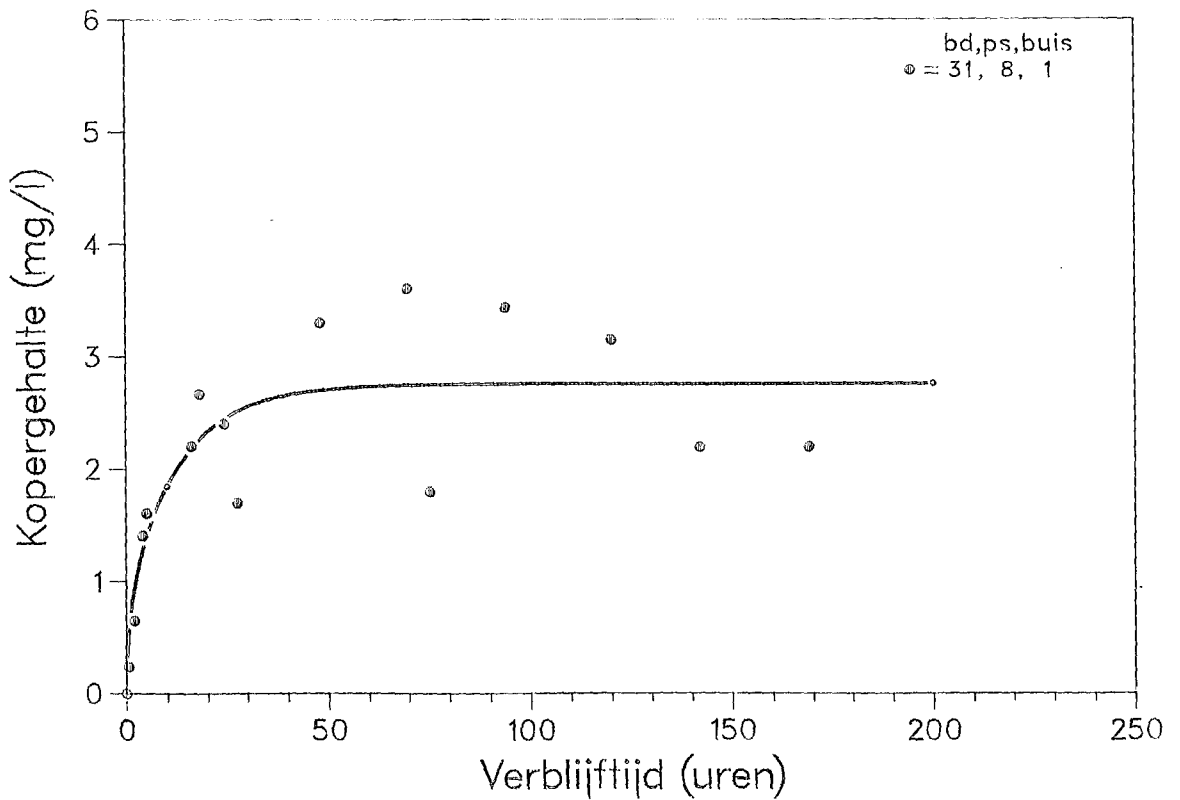
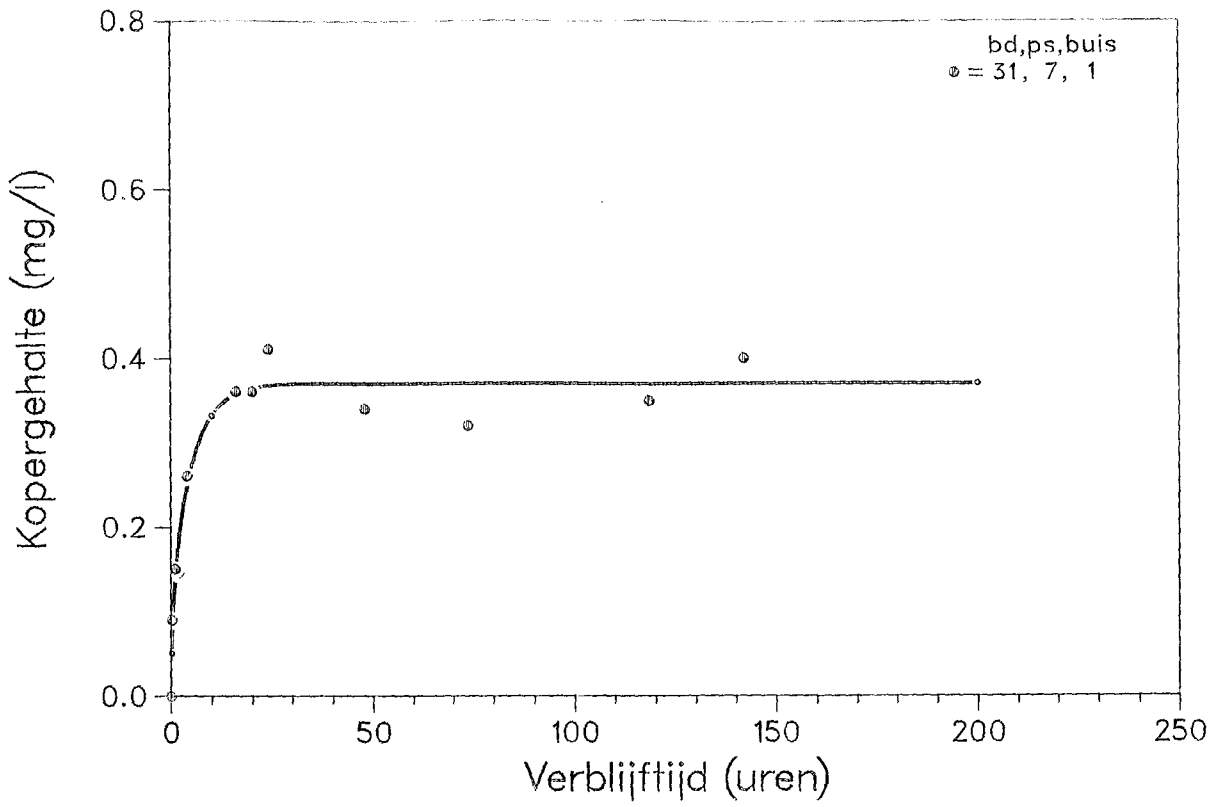


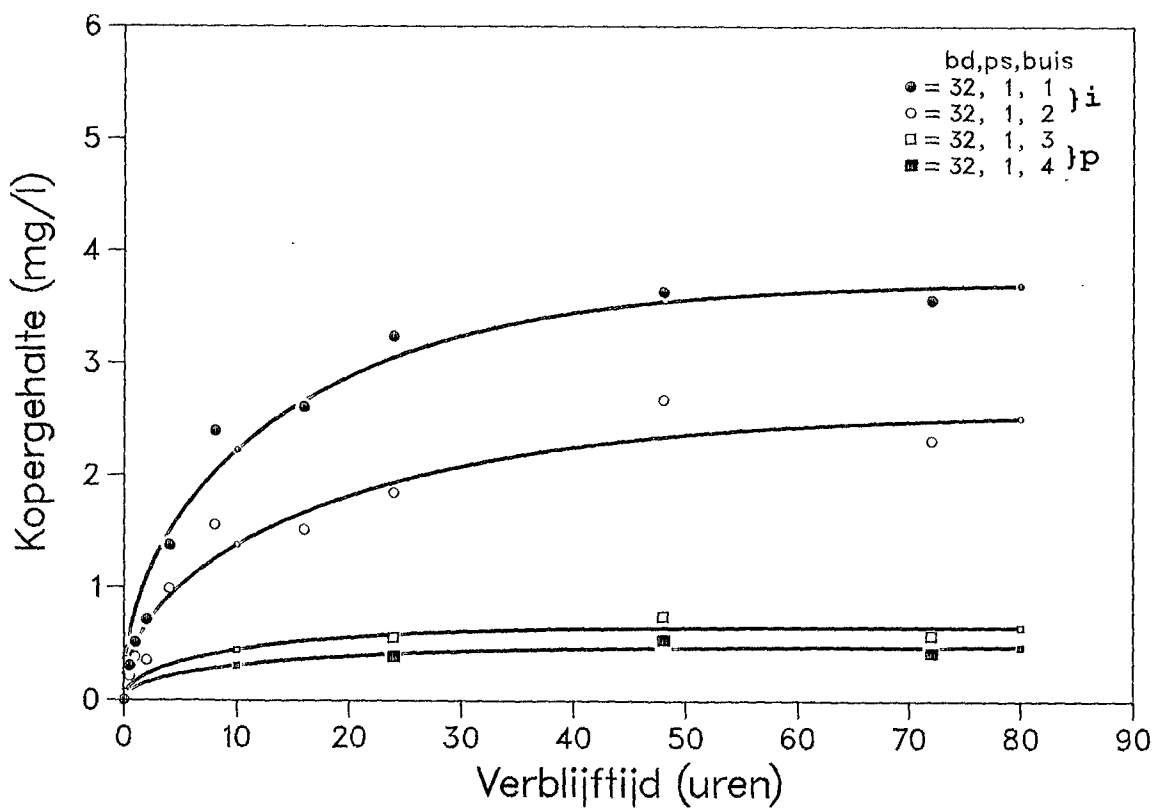
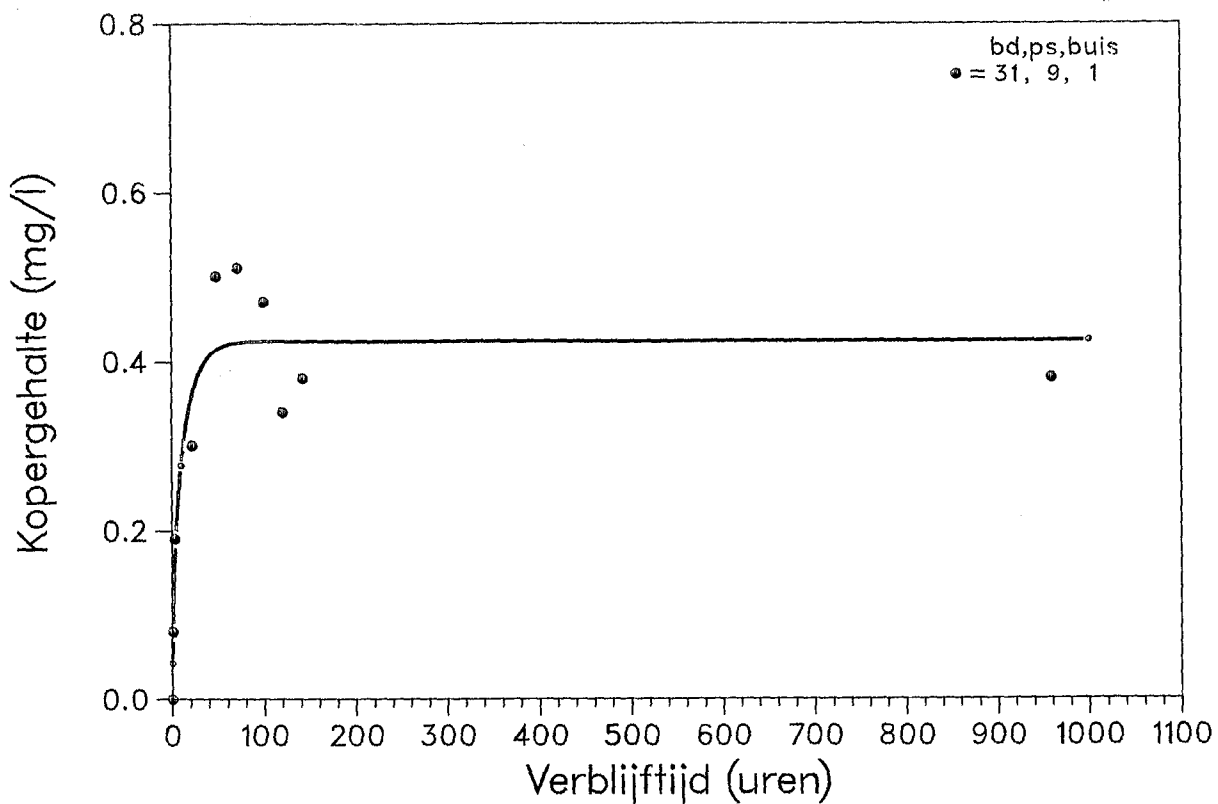


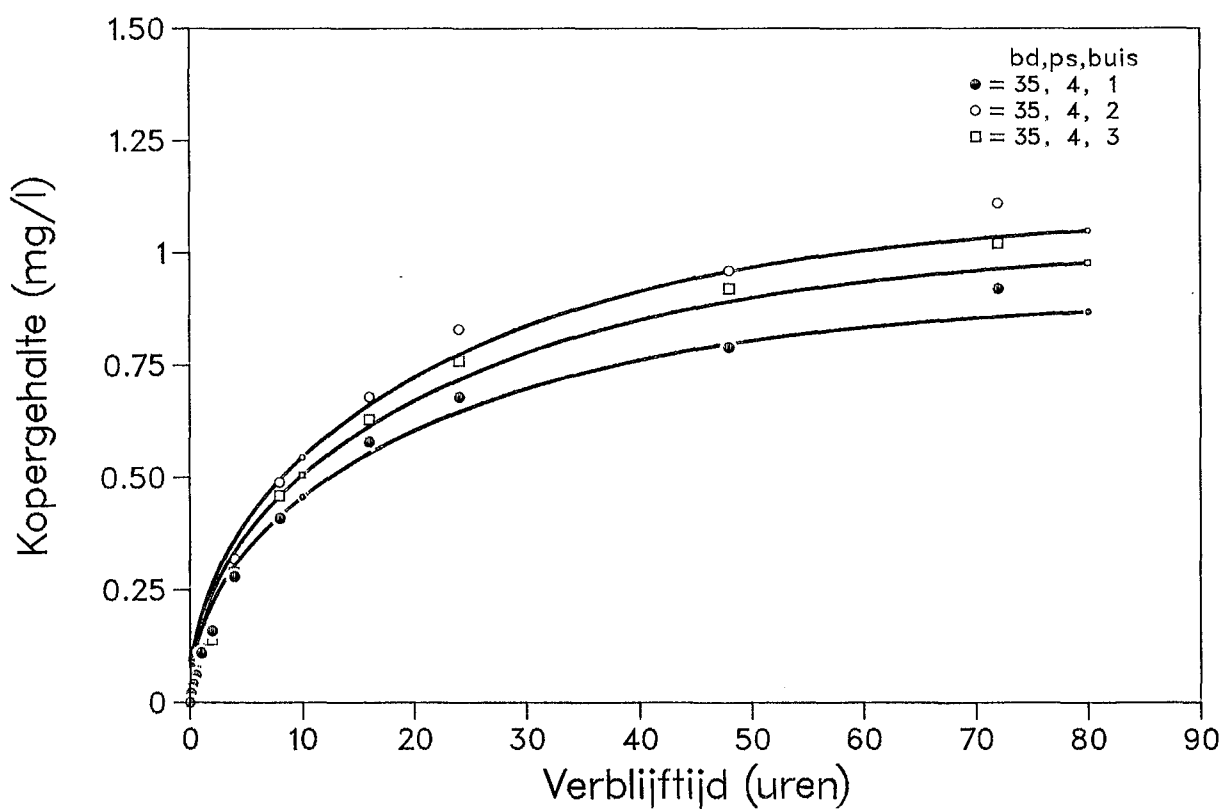
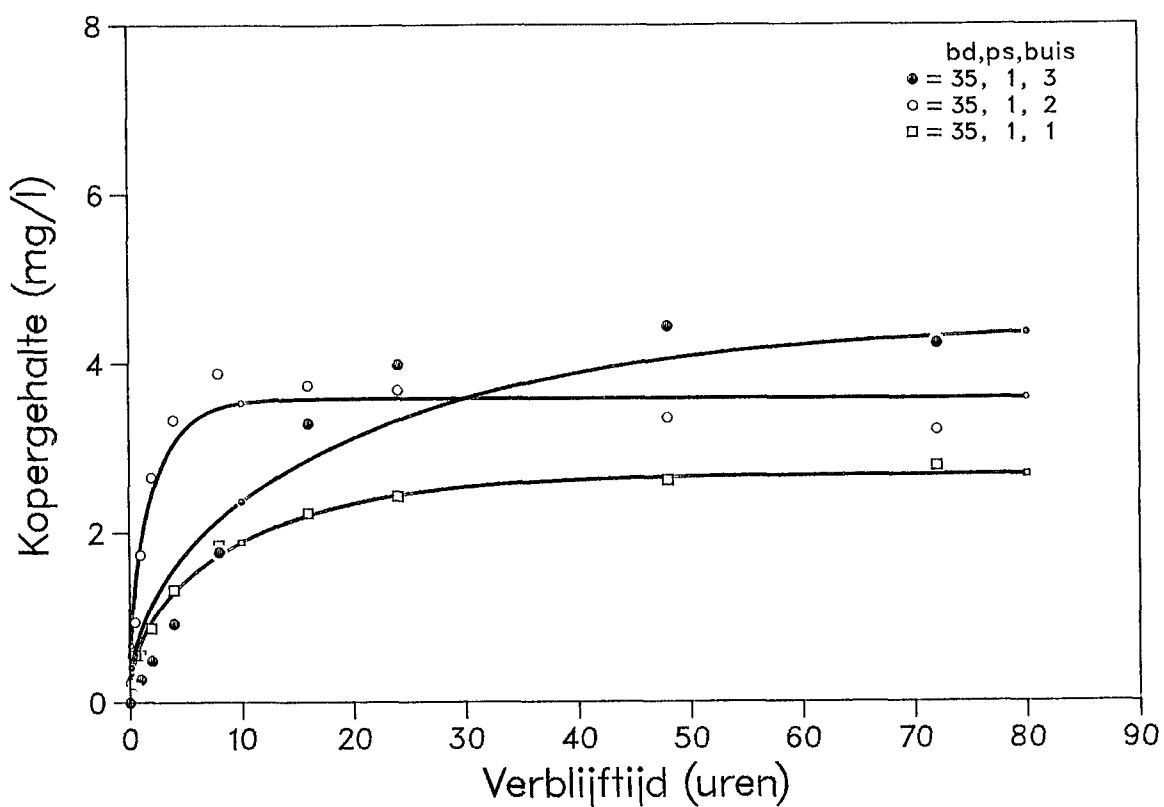


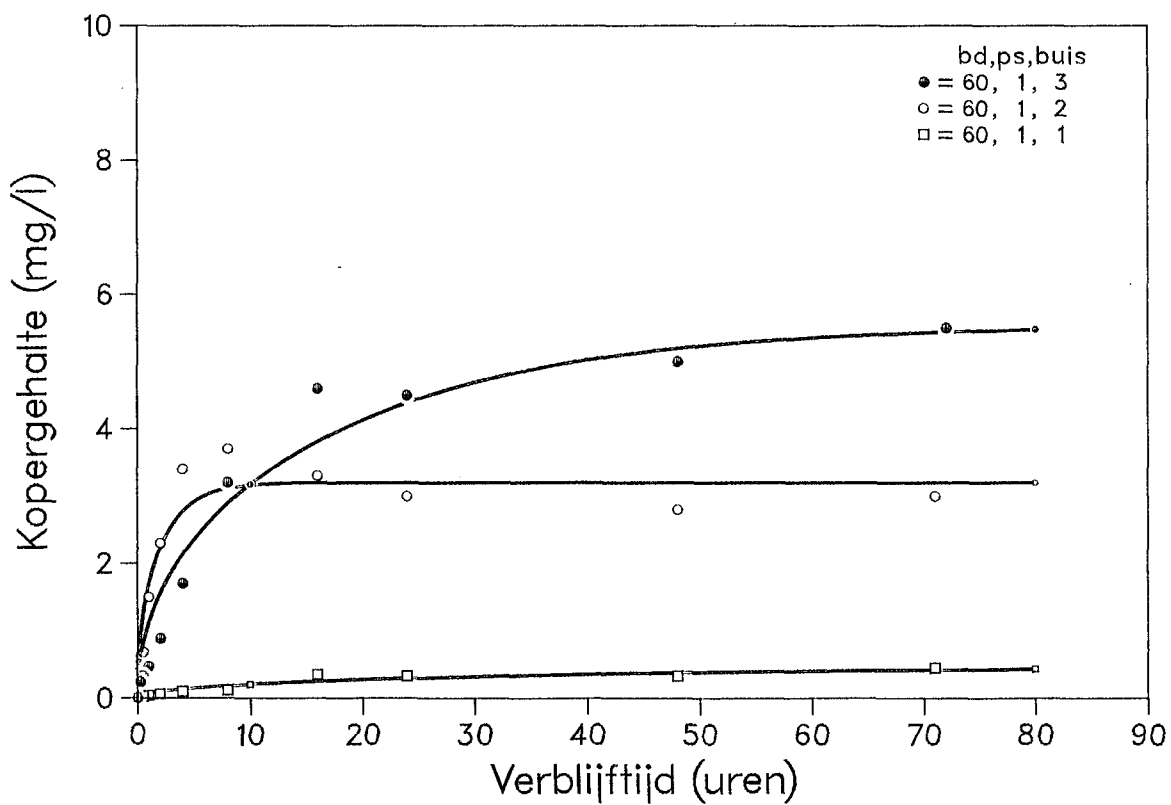
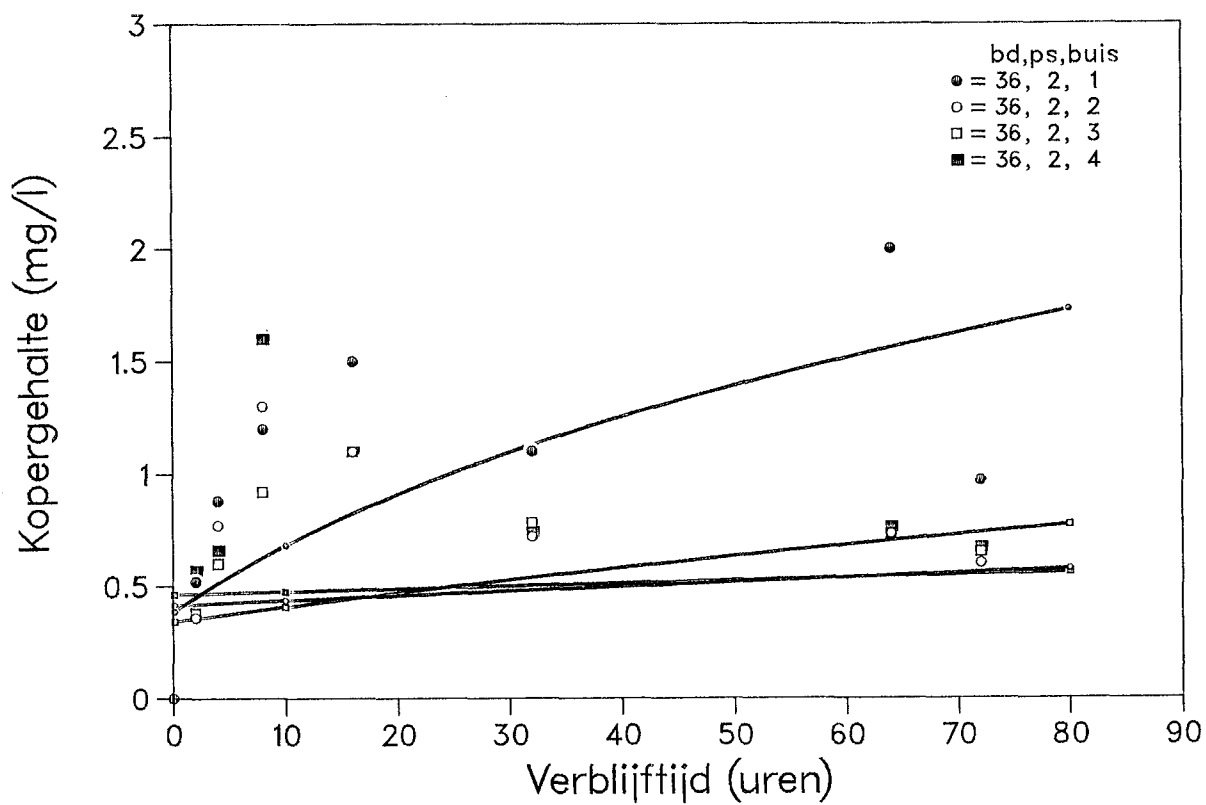


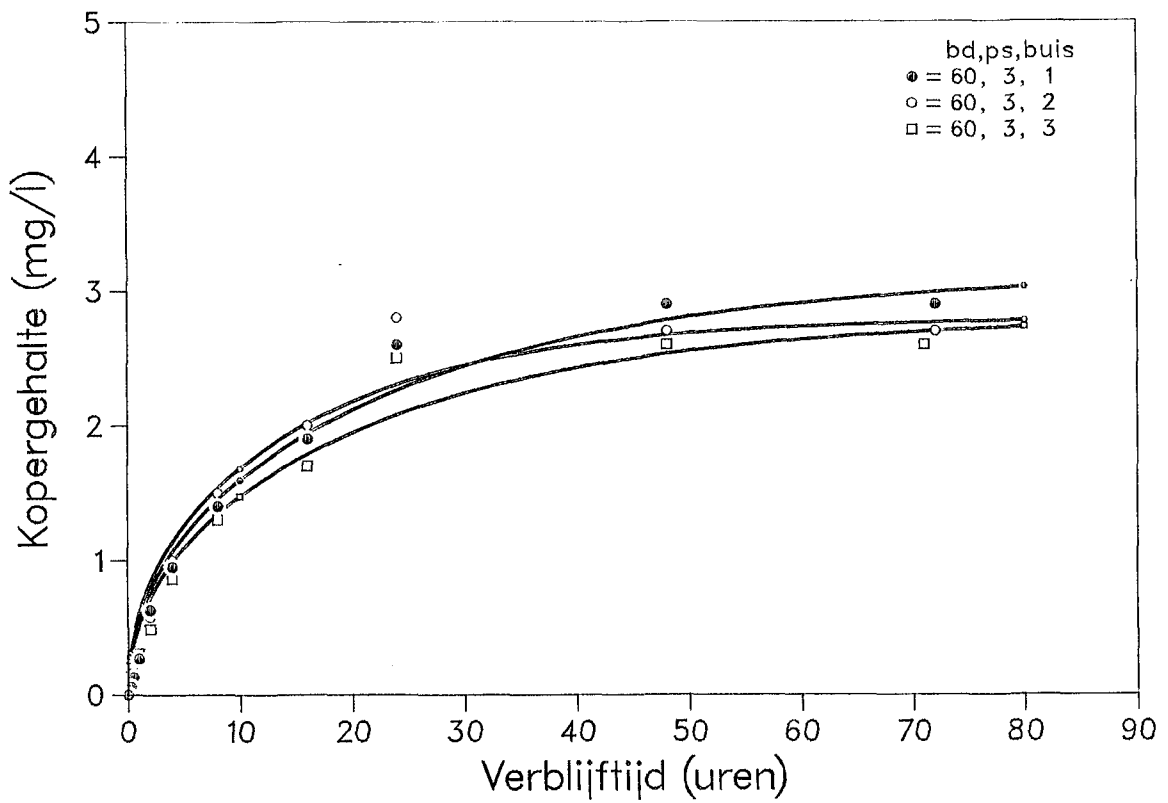
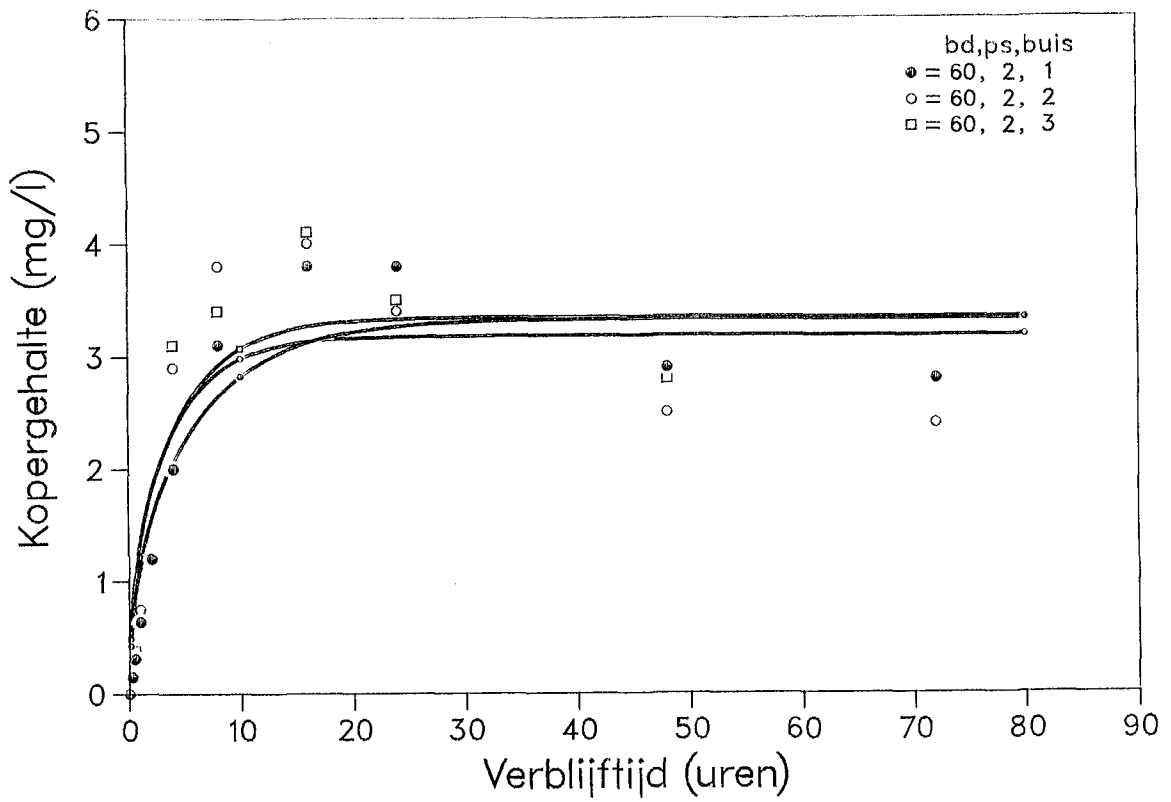


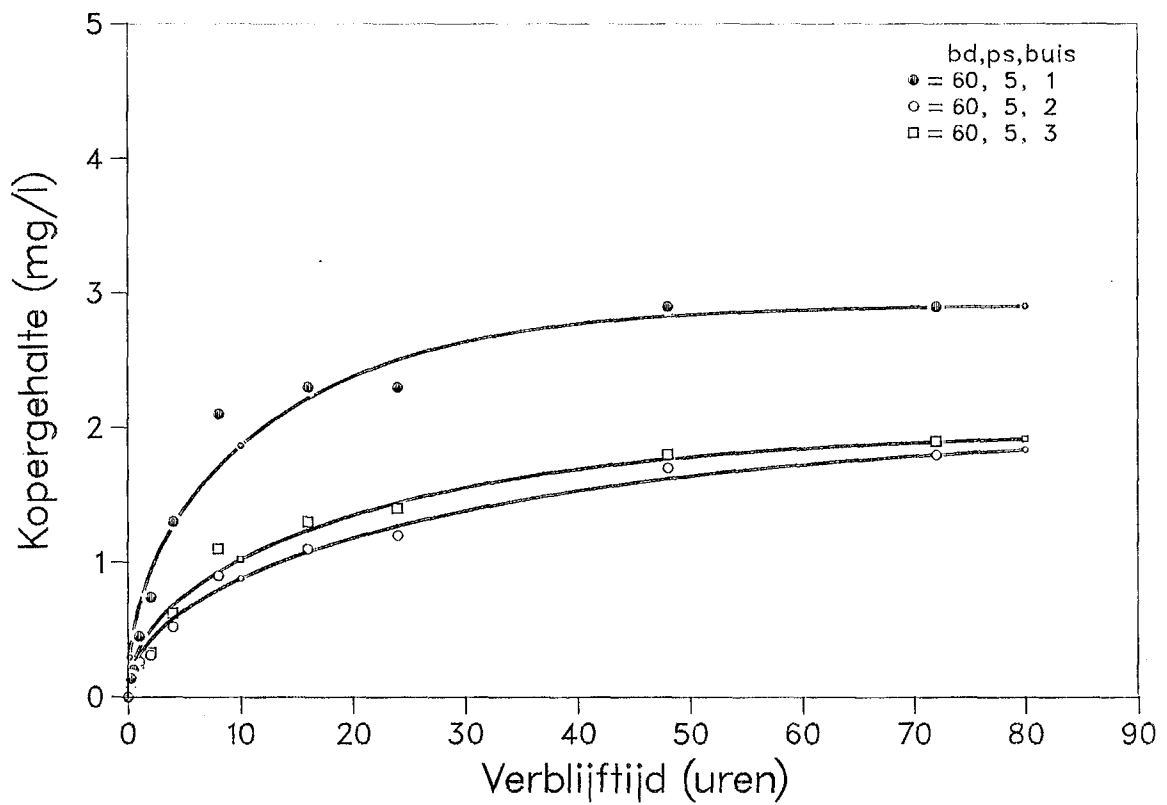
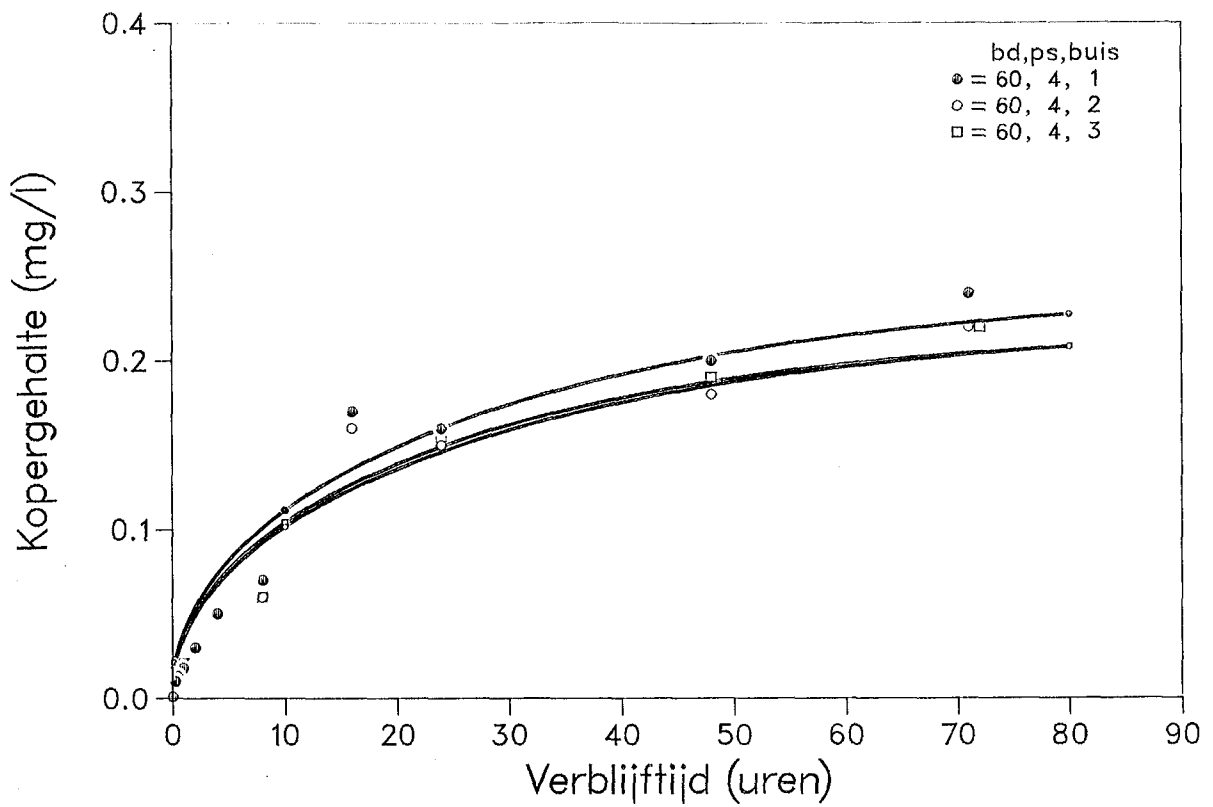


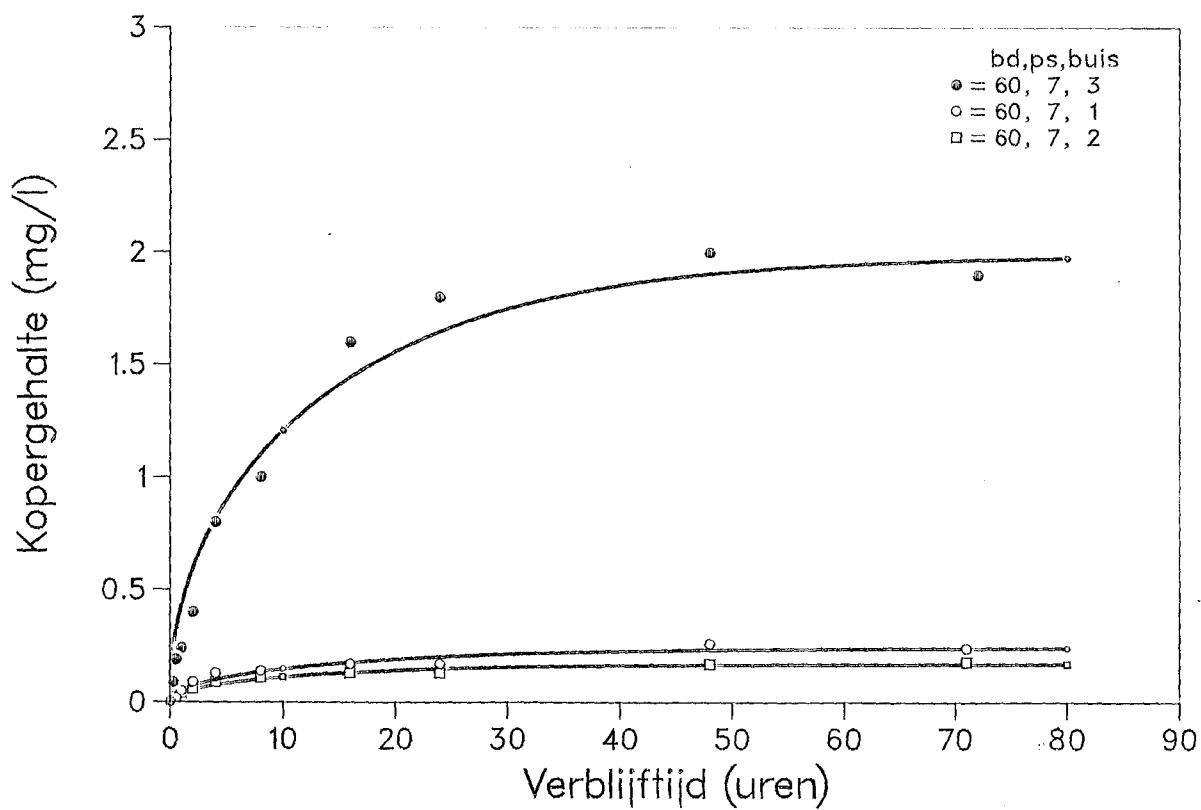
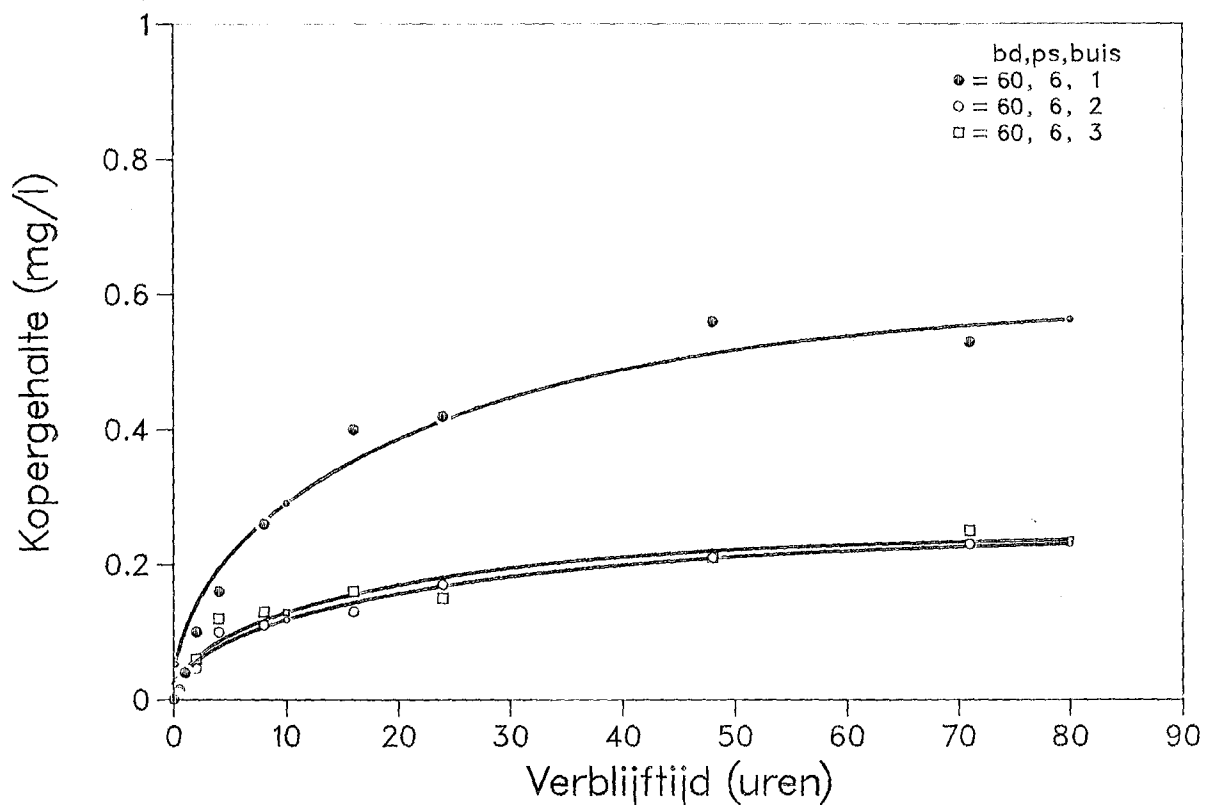


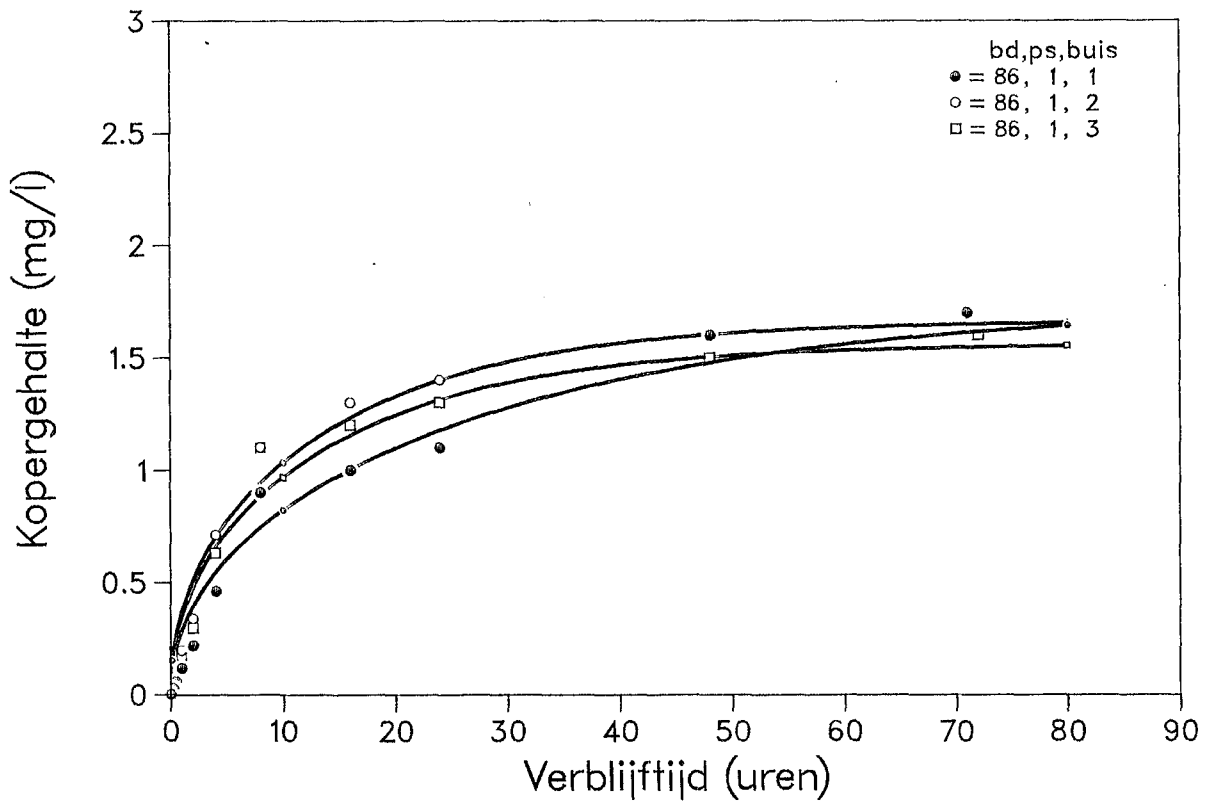
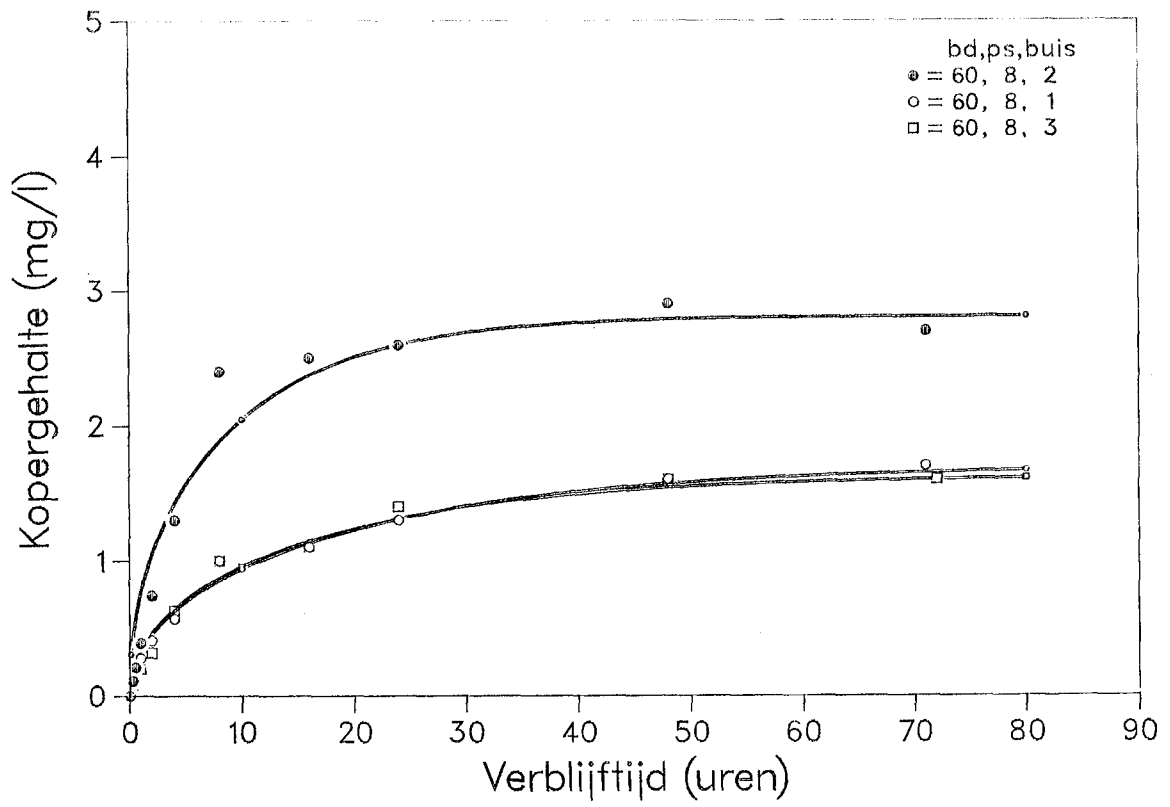


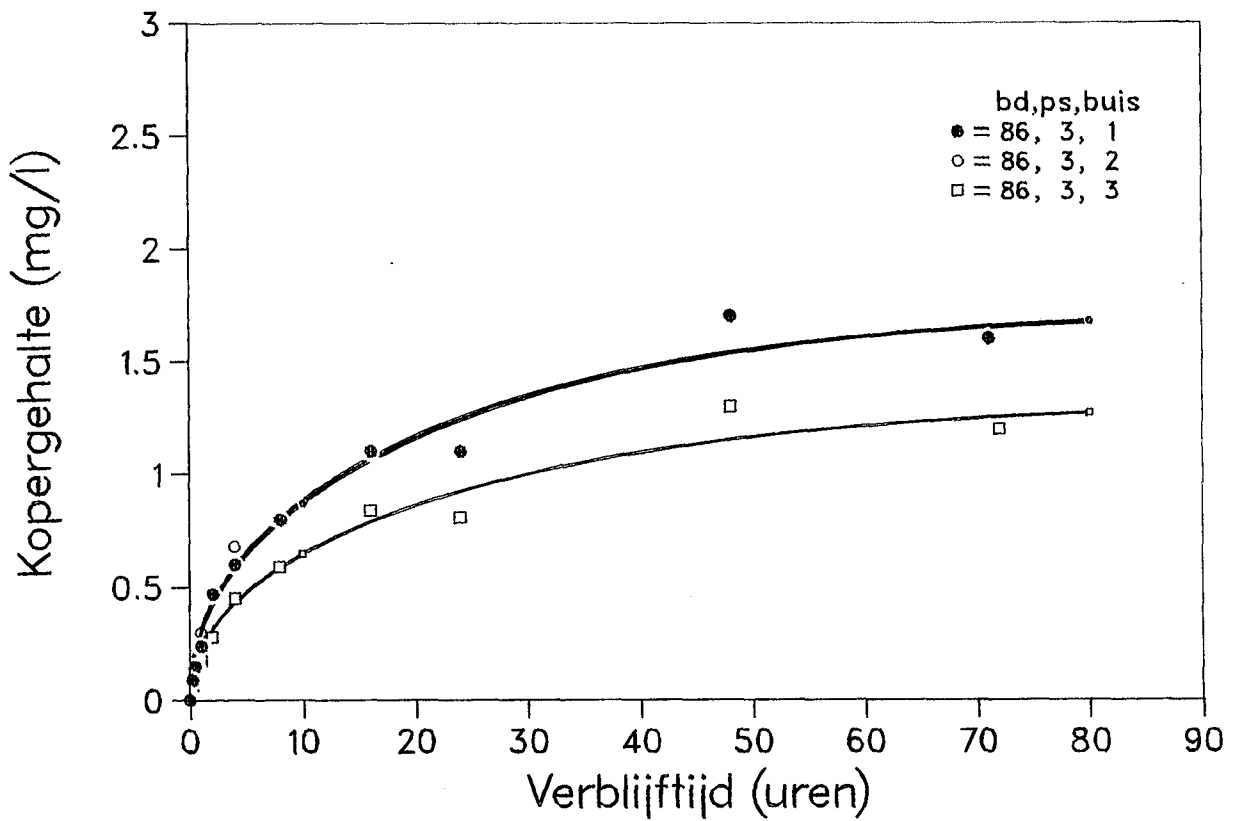
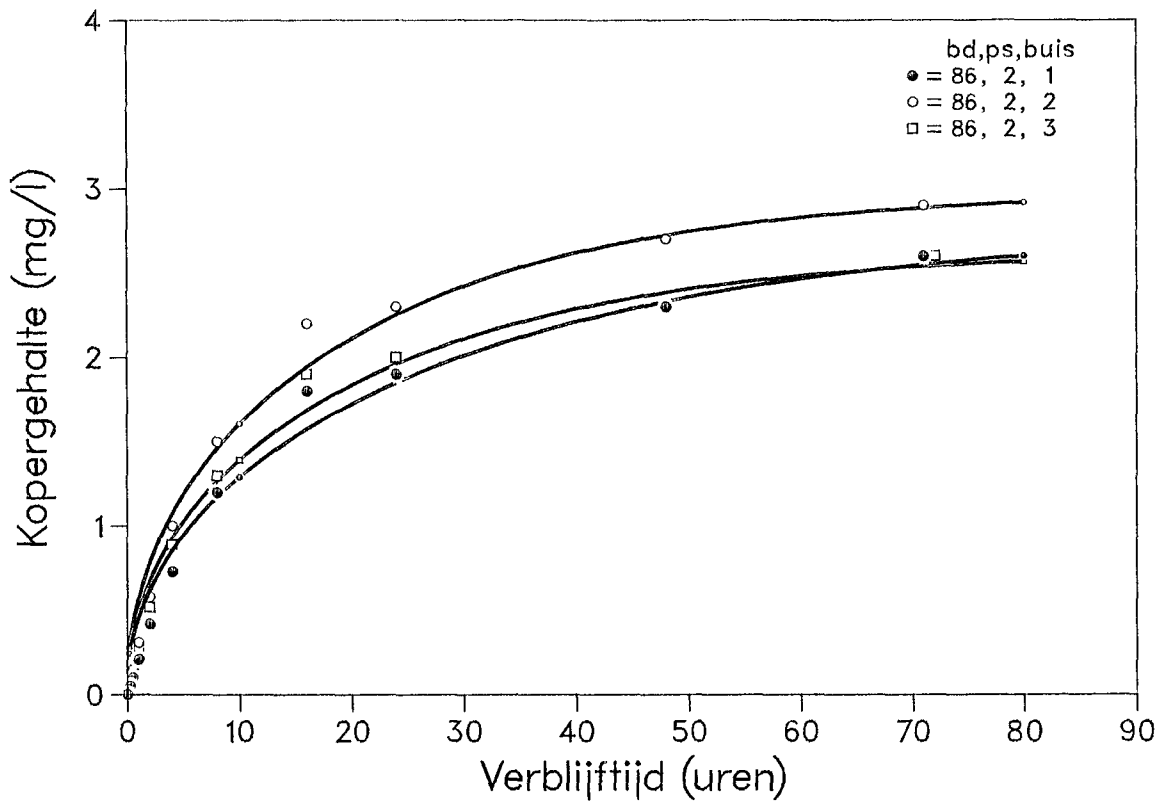


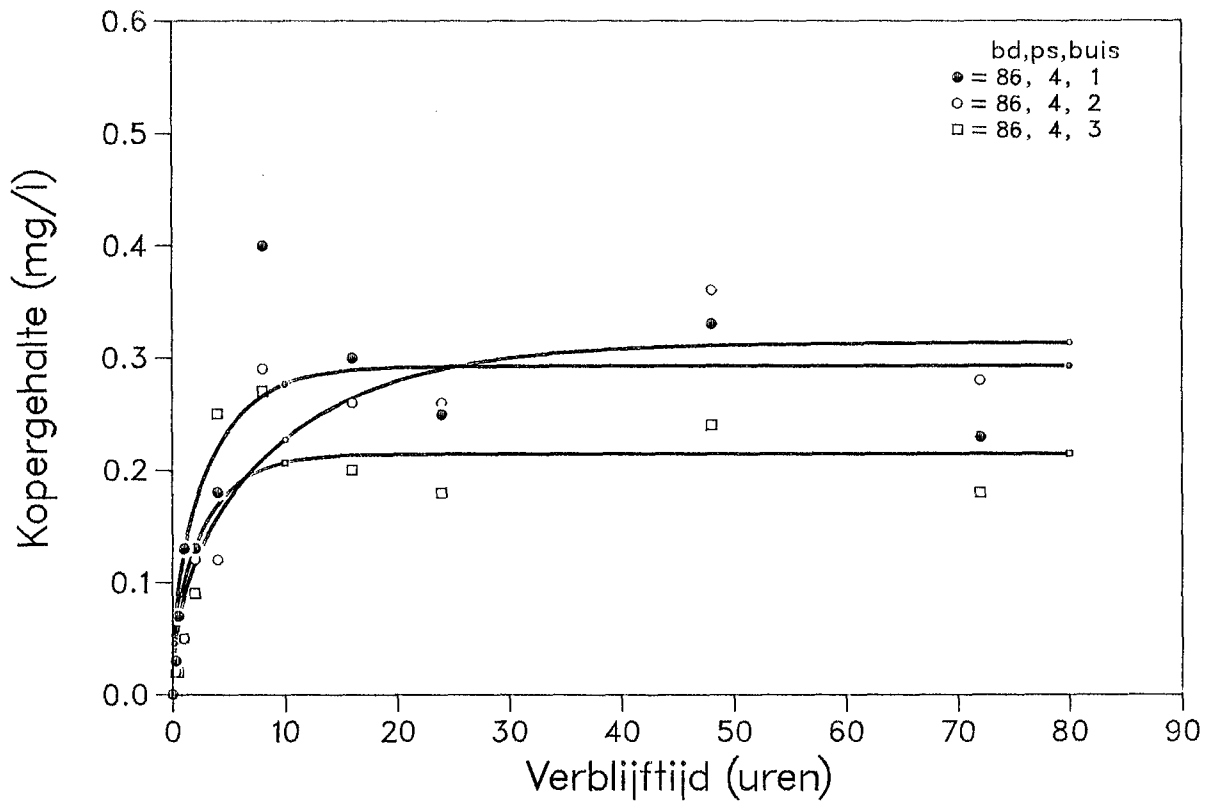












BIJLAGE 3

RESULTATEN BEWERKING KOPER-STAGNATIECURVEN

bd = codenummer waterleidingbedrijf
 ps = codenummer pompstation
 bs = buisnummer
 a = buisstraal
 [Cu]_{max} = plateauwaarde
 Δ[Cu]_{max} = relatieve fout in plateauwaarde
 B = parameter in vergelijking [2]
 ΔB = relatieve fout in B

bd	ps	bs	a (mm)	[Cu] _{max} (mg/l)	Δ[Cu] _{max} (%)	B (10 ⁻⁶ /sec)	ΔB (%)
10	1	2	9,9	1,71	>100	0,86	>100
10	1	3	9,9	1,26	>100	28	>100
10	4	2	9,9	0,40	11	14	76
10	4	3	9,9	0,41	12	38	>100
13	1	1	9,9	1,20	8,4	1,8	27
13	1	3	9,9	1,98	7,4	2,2	26
13	1	4	9,9	1,58	6,9	2,6	25
13	2	2	9,9	2,57	11	1,9	30
13	2	3	9,9	2,86	7,5	2,7	23
13	2	4	9,9	2,96	8,4	2,4	25
18	4	2	6,5	1,21	6,2	2,7	31
18	5	1	6,5	2,56	2,9	7,2	15
30	1	3	9,9	1,15	3,6	6,2	15
30	1	4	9,9	1,37	4,4	3,2	17
30	2	4	9,9	1,78	8,5	9,4	38
30	2	5	9,9	1,74	8,4	10	37
30	2	6	9,9	1,73	9,0	10	39
30	3	4	9,9	2,33	4,0	7,9	21
30	3	5	9,9	2,33	5,6	8,2	26
30	3	6	9,9	1,78	5,7	8,6	28
31	2	1	9,9	0,33	12	12	85
31	4	1	9,9	5,78	3,1	9,8	21

bd	ps	bs	a (mm)	[Cu] _{max} (mg/l)	Δ[Cu] _{max} (%)	B (10 ⁻⁶ /sec)	ΔB (%)
31	6	1	9,9	0,15	4,0	3,8	23
31	7	1	9,9	0,37	3,3	9,0	22
31	8	1	9,9	2,76	7,8	3,6	44
31	9	1	9,9	0,42	6,4	3,4	45
32	1i	1	9,9	3,73	6,6	2,7	24
32	1i	2	9,9	2,57	10	2,1	35
32	1p	3	9,9	0,66	12	3,8	83
32	1p	4	9,9	0,48	12	3,2	74
35	1	1	6,5	2,68	4,4	4,1	18
35	1	2	6,5	3,58	4,5	19	22
35	1	3	6,5	4,46	13	2,0	40
35	4	1	12,8	0,90	9,1	1,8	30
35	4	2	12,8	1,09	9,7	1,8	31
35	4	3	12,8	1,02	9,8	1,7	31
36	2	1	9,9	4,97	60	0,097	>100
36	2	2	9,9	5,39	32	0,0055	>100
36	2	3	9,9	4,44	33	0,021	>100
36	2	4	9,9	6,01	32	0,0029	>100
60	1	1	9,9	0,48	23	1,3	67
60	1	2	9,9	3,20	5,9	20	27
60	1	3	9,9	5,55	9,2	2,4	33
60	2	1	9,9	3,33	7,9	7,3	31
60	2	1	9,9	3,18	10	12	41
60	2	3	9,9	3,34	9,0	10	37
60	3	1	9,9	3,13	9,0	1,8	30
60	3	2	9,9	2,80	8,2	2,7	29
60	3	3	9,9	2,80	9,0	2,0	30
60	4	1	9,9	0,23	31	0,98	84
60	4	2	9,9	0,20	19	1,7	59
60	4	3	9,9	0,26	13	1,7	41
60	5	1	9,9	2,91	6,6	3,2	26
60	5	2	9,9	1,99	8,7	1,3	26
60	5	3	9,9	1,98	7,6	1,9	26

bd	ps	bs	a (mm)	[Cu] _{max} (mg/l)	Δ[Cu] _{max} (%)	B (10 ⁻⁶ /sec)	ΔB (%)
60	6	1	9,9	0,59	11	1,7	34
60	6	2	9,9	0,24	7,3	1,7	24
60	6	3	9,9	0,24	10	2,0	36
60	7	1	9,9	0,24	8,8	2,8	34
60	7	2	9,9	0,17	5,9	3,4	25
60	7	3	9,9	1,99	7,3	2,8	26
60	8	1	9,9	1,69	7,0	2,2	25
60	8	2	9,9	2,81	7,6	4,5	31
60	8	3	9,9	1,62	7,5	2,6	27
86	1	1	9,9	1,73	13	1,6	39
86	1	2	9,9	1,66	7,7	3,0	29
86	1	3	9,9	1,56	8,3	3,0	31
86	2	1	9,9	2,75	11	1,5	34
86	2	2	9,9	2,98	7,8	2,1	27
86	2	3	9,9	2,63	7,8	2,0	27
86	3	1	9,9	1,74	8,0	1,8	26
86	3	2	9,9	1,73	7,6	1,8	25
86	3	3	9,9	1,33	9,0	1,7	29
86	4	1	9,9	0,29	9,3	12	40
86	4	2	9,9	0,31	9,2	4,5	39
86	4	3	9,9	0,21	11	14	45

BIJLAGE 4

TOETS VAN PLATEAUWAARDEN OP OVEREENSTEMMING

Als voorbeeld gaan we uit van het geval dat van drie buizen de koper-plateauwaarde is gemeten. Toetsing van deze plateauwaarden op overeenstemming vindt op de volgende wijze plaats:

- Berekening van de spreiding in de gemiddelde plateauwaarde (S_g) volgens:

$$S_g = \sqrt{([S_1^2 + S_2^2 + S_3^2]/3)} \quad [1]$$

waarin S_i de spreiding in de plateauwaarde van buis i voorstelt.

- Bepaling van de statistische grootte $q(k, v)$ in tabel E op pagina 519 van Johnson en Leone (1976) (95% betrouwbaarheid). v is het aantal vrijheidsgraden en wordt gegeven door de volgende uitdrukking:

$$v = k(n-2) \quad [2]$$

waarin n het aantal meetpunten per curve voorstelt en k het aantal proefbuizen.

- Rangschikking van de plateauwaarden van laag naar hoog:
 $[Cu]_{\max 1}$, $[Cu]_{\max 2}$, $[Cu]_{\max 3}$
- Middeling van de plateauwaarden van buisnummer
* 1, 2 en 3 als ($[Cu]_{\max 2} - [Cu]_{\max 1}$) en ($[Cu]_{\max 3} - [Cu]_{\max 2}$) kleiner zijn dan $q \times S_g$;
* 1 en 2 als ($[Cu]_{\max 2} - [Cu]_{\max 1}$) en ($[Cu]_{\max 3} - [Cu]_{\max 2}$) respectievelijk kleiner en groter zijn dan $q \times S_g$;
* 2 en 3 als ($[Cu]_{\max 2} - [Cu]_{\max 1}$) en ($[Cu]_{\max 3} - [Cu]_{\max 2}$) respectievelijk groter en kleiner zijn dan $q \times S_g$.

Als $([Cu]_{\max 2} - [Cu]_{\max 1})$ en $([Cu]_{\max 3} - [Cu]_{\max 2})$ beide groter zijn dan $q \times S_g$, wordt het betreffende pompstation verder buiten beschouwing gelaten.

BIJLAGE 5

MULTIPLE LINEAIR REGRESSIEMODEL VOOR DE RELATIE TUSSEN KOPER-
PLATEAUWAARDEN EN DE WATERSAMENSTELLING VOOR GEPASSIVEERDE EN
NIEUWE BUIZEN

Algemeen

Multiple lineaire regressie analyse is erop gericht een model te vinden dat een variabele (de afhankelijke variabele: Y) beschrijft als lineaire functie van een aantal overige variabelen (de onafhankelijke variabelen: $X_1 \dots X_k$), volgens:

$$Y = a + b_1 X_1 + \dots + b_k X_k + e \quad [1]$$

waarin het intercept a en de overige regressiecoëfficiënten $b_1 \dots b_k$ onbekende constanten zijn en e de modelafwijking vertegenwoordigt. Indien kan worden aangenomen dat de betreffende modelafwijkingen aan bepaalde statistische eigenschappen voldoen, kunnen er aan de hand van het model uitspraken worden gedaan waarvan de onzekerheden zijn te kwantificeren.

Hier is de techniek gebruikt om $[Cu]_{\max}$ te beschrijven als lineaire functie van een aantal andere waterkwaliteitsvariabelen. Uitgaande van de waarnemingen uit de steekproef is een regressiemodel geselecteerd uit de verzameling mogelijke regressiemodellen, waarbij is gewogen tussen twee tegengestelde criteria, namelijk:

- het model moet zoveel mogelijk onafhankelijke variabelen bevatten, zodat de informatieinhoud van deze factoren de voorspelde waarde van de afhankelijke variabele kan beïnvloeden;
- het model moet zo min mogelijk onafhankelijke variabelen bevatten, omdat de onzekerheid van een voorspelling van de afhankelijke variabele toeneemt met het aantal onafhankelijke variabelen.

Voor het selecteren van een regressievergelijking bestaat er echter geen éénduidige techniek, voornamelijk omdat de doelstelling bij het selecteren niet duidelijk te omschrijven valt.

Hier is gekozen voor de "voorwaartse selectie procedure". Het model wordt dan stapsgewijs opgebouwd vanaf het kleinst mogelijke model, waarbij uit de kandidaat onafhankelijke variabelen steeds dié variabele in het model wordt opgenomen, die het model het meest ten goede komt. Na elke stap vindt er een evaluatie van de verandering van het model plaats. Als de laatst toegetreden variabele het model statistisch gezien nauwelijks meer ten goede komt wordt de procedure afgebroken. De risicodrempel bij het opnemen van een variabele bedroeg 5%. Bij de evaluatie van de resultaten van deze procedure zijn naast statistische overwegingen ook fysisch-chemische overwegingen betrokken.

Gepassiveerde buizen

Voor de gegevens van de gepassiveerde buizen (tabel 2 in par. 5.3) zijn modellen met en zonder constante getoetst. Het model zonder constante is uiteindelijk verworpen, omdat het de kopervariantie minder verklaarde en omdat het chemisch bezwaarlijk was. Zo ontbrak de pH in het model, terwijl pH-effecten zowel in laboratoriumonderzoek als praktijkmetingen onomstotelijk zijn vastgesteld. Verder gaf dit model een gering negatief effect te zien van de temperatuur, hetgeen ook niet strookt met de praktijk. Het model met de constante is:

$$[\text{Cu}]_{\text{max}} = 0,52 \text{ TAC} - 1,37 \text{ pH} + 0,02 [\text{SO}_4^{2-}] + 10,2 + e \quad [2]$$

waarbij $[\text{Cu}]_{\text{max}}$ en $[\text{SO}_4^{2-}]$ in mg/l en TAC in mmol/l en waarin e de modelafwijking is.

Dit model bevatte in eerste instantie ook het chloridegehalte, maar deze variabele is uit het model gelaten vanwege de sterke correlatie met $[\text{SO}_4^{2-}]$ ($r = 0,60$), $[\text{Cl}^-]$ bleek daarbij minder relevant voor het model dan $[\text{SO}_4^{2-}]$. De coëfficiënt van de pH en het intercept zijn zeer sterk gecorreleerd, ze trachten als het ware elkaar tegen te werken. Dit weerspiegelt het geringe bereik van de pH uit de steekproef. Het model beschrijft 72,7% van de variantie van $[\text{Cu}]_{\text{max}}$, de gemiddelde gekwadrateerde modelafwijking bedraagt 0,515.

Het model geldt slechts voor de condities van de watertypen uit de steekproef. Zo is er voor het bereik van de temperatuur uit de steekproef (8,0 tot 19,8 °C) geen significante relatie tussen $[Cu]_{\max}$ en de temperatuur vastgesteld. Bij grotere temperatuur bereiken valt zo'n relatie uit fysisch-chemische overwegingen wél te verwachten.

Het model kan gebruikt worden om een toekomstige waarneming van $[Cu]_{\max}$ (Y_0) te voorspellen als de corresponderende waarden van de onafhankelijke variabelen bekend zijn. Als aangenomen wordt dat de modelafwijkingen normaal verdeeld zijn met gemiddelde nul en een constante variantie en dat ze onafhankelijk van elkaar zijn, kan het betrouwbaarheidsinterval van zo'n voorspelling berekend worden. Dit wordt algemeen aangeduid als het voorspelinterval.

Het 95% voorspelinterval van een voorspelde waarneming volgens [2] bedraagt:

$$\hat{Y}_0 + 2,069 * \sqrt{\{0,515 * (1 + x'_0 * (1 / (X'X)) * x_0)\}} \quad [3]$$

waarin \hat{Y}_0 de voorspelde waarneming, x_0 de vector van corresponderende waarden van de onafhankelijke variabelen, x'_0 de getransponeerde hiervan, X de ontwerpmatrix van waarden van de onafhankelijke variabelen uit de steekproef, X' de getransponeerde hiervan en $(X'X)$ hun produkt is. Na verdere uitwerking en invulling van de vectoren en matrices worden de voorspellingswaarden en -intervallen verkregen die in tabel 1 zijn weergegeven. In deze tabel zijn ter vergelijking ook de gemeten waarden vermeld.

Tabel 1 Overzicht van gemeten en voorspelde waarden van $[Cu]_{\max}$ met 95% voorspelinterval.

Gemeten	Voorspeld	Ondergrens	Bovengrens
1,58	2,66	1,23	4,08
2,79	3,46	2,01	4,91
1,21	0,54	-0,81	1,89
2,56	3,04	1,61	4,48
1,26	1,92	0,52	3,32
1,75	2,13	0,78	3,47
2,33	2,54	1,17	3,92
0,33	0,36	-1,00	1,73
5,78	4,95	3,35	6,56
0,15	-0,41	-1,86	1,03
0,31	-0,03	-1,41	1,36
2,76	2,37	0,88	3,86
0,42	0,76	-0,61	2,12
0,57	0,87	-0,48	2,22
4,05	3,06	1,65	4,47
1,30	1,06	-0,28	2,40
3,28	2,08	0,75	3,42
2,91	1,83	0,44	3,22
0,23	0,52	-0,84	1,87
1,98	1,77	0,41	3,13
0,24	1,23	-0,12	2,58
0,21	1,55	0,16	2,94
1,66	2,07	0,72	3,42
1,65	1,34	0,01	2,66
2,79	2,18	0,83	3,53
1,60	2,07	0,74	3,40
0,27	0,11	-1,36	1,58

Nieuwe buizen

Ook voor het gegevensbestand van de nieuwe buizen (tabel 3 in par. 5.3) zijn modellen mét en zónder constante uitgeprobeerd. Het model zonder constante gaf een slechtere verklaring van de kopervariantie en leverde sterke correlaties tussen de regressiecoëfficiënten en is daarom verworpen. Mét constante resulteerde het volgende model:

$$[Cu]_{16h} = 0,55 \text{ TAC} - 2,26 \text{ pH} + 18,1$$

waarbij $[Cu]_{16h}$ in mg/l en TAC in mmol/l.

Deze vergelijking verklaart 75% van de variantie in $[Cu]_{16h}$.

Op dezelfde wijze als bij de oude buizen zijn de voorspelintervallen berekend. De resultaten staan vermeld in tabel 2

Tabel 2 Overzicht van gemeten en voorspelde waarden van $[Cu]_{\max}$ met 95% voorspelinterval.

Gemeten	Voorspeld	Ondergrens	Bovengrens
2,85	2,83	1,43	4,22
2,75	3,26	1,89	4,64
3,50	3,75	2,49	5,01
3,50	3,42	2,10	4,75
1,70	2,38	1,12	3,64
0,83	1,26	-0,07	2,58
3,90	3,15	1,78	4,51
1,80	2,15	0,76	3,55
3,00	2,74	1,37	4,12
3,50	3,50	2,24	4,77
3,20	2,28	0,96	3,61
3,20	3,42	2,16	4,68
2,80	2,53	1,20	3,85
0,79	0,65	-0,72	2,01

BIJLAGE 6

EVENWICHTEN IN HET MALACHIET-OPLOSBAARHEIDSMODEL

1. $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$ $\text{pK}_1 = 10,329 - 2 \sqrt{I}/(1 + 1,4\sqrt{I})$
2. $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{pK}_2 = 6,352 - 0,5 \sqrt{I}/(1 + 1,4\sqrt{I})$
3. $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$ $\text{pK}_3 = 3,15 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
4. $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaHCO}_3^+$ $\text{pK}_4 = 11,329 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
5. $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaOH}^- + \text{H}^+$ $\text{pK}_5 = -12,7 - \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
6. $\text{Ca}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{CaNO}_3^+$ $\text{pK}_6 = 0,7 - 2 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
7. $\text{Ca}^{2+} + 2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2^0$ $\text{pK}_7 = 0,6 - 3 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
8. $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4^0$ $\text{pK}_8 = 2,31 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
9. $\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MgCO}_3^0$ $\text{pK}_9 = 2,88 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
10. $\text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MgHCO}_3^-$ $\text{pK}_{10} = 11,28 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
11. $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgOH}^- + \text{H}^+$ $\text{pK}_{11} = 11,42 - \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
12. $\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{MgSO}_4^0$ $\text{pK}_{12} = 2,23 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
13. $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3 \downarrow \rightarrow 2 \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$
 $\text{pK}_{13} = -33,78 + 7 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
14. $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})^- + \text{H}^+$ $\text{pK}_{14} = -7,7 - \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
15. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2^0 + 2 \text{H}^+$
 $\text{pK}_{15} = -14,3 - \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
16. $\text{Cu}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$
 $\text{pK}_{16} = -26,9$
17. $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$
 $\text{pK}_{17} = -39,6 + \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
18. $2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$
 $\text{pK}_{18} = -10,7 - \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
19. $3 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+} + 4 \text{H}^+$
 $\text{pK}_{19} = -21,7 - 2 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$

20. $4 \text{Cu}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_4(\text{OH})_6^{2+} + 6 \text{H}^+$
 $\text{pK}_{20} = -30,93 - 3 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
21. $5 \text{Cu}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_5(\text{OH})_8^{2+} + 8 \text{H}^+$
 $\text{pK}_{21} = -41,13 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
22. $\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CuCO}_3^0$ $\text{pK}_{22} = 6,75 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
23. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ $\text{pK}_{23} = 9,92 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
24. $\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$
 $\text{pK}_{24} = -15 - 3 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
25. $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CuSO}_4^0$ $\text{pK}_{25} = 2,28 - 4 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
26. $\text{Cu}^{2+} + \text{F}^- \rightarrow \text{CuF}^-$ $\text{pK}_{26} = 1,23 - 2 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
27. $\text{Cu}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{CuNO}_3^+$ $\text{pK}_{27} = 0,5 - 2 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
28. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2^0$ $\text{pK}_{28} = -0,4 - 3 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
29. $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}^-$ $\text{pK}_{29} = 0,40 - 2 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
30. $\text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^0$ $\text{pK}_{30} = -0,40 - \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
31. $\text{CuCl}_2^0 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^-$ $\text{pK}_{31} = -1,5$
32. $\text{CuCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_4^{2-}$ $\text{pK}_{32} = -2,2 + \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
33. $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}_4^0$ $\text{pK}_{33} = 2,15 - 6 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$
34. $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ $\text{pK}_{34} = 4,04$
35. $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$
 $\text{pK}_{35} = 3,43$
36. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$
 $\text{pK}_{36} = 3,43$
37. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
 $\text{pK}_{37} = 1,48$
38. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$
 $\text{pK}_{38} = -0,54$