

## Korozyjność i agresywność i wody.

Najważniejsze czynniki mające wpływ na korozyjność wody to zawartość tlenu rozpuszczonego, obecność chloru, zawartość siarczanów i chlorków, odczyn (pH), twardość wody, zawartość dwutlenku węgla, temperatura i obecność mikroorganizmów (wpływających na zmianę odczynu i obecność np. H<sub>2</sub>S).

Ocena agresywnego i korozyjnego oddziaływanie wód dokonywana jest najczęściej w oparciu o określanie skłonności wody do wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia.

Podstawowa reakcja w oparciu, o którą pod tym kątem, dokonywana jest ocena właściwości wody to równowagowa reakcja wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia:



W wodzie wymagana jest pewna ilość dwutlenku węgla zapewniająca równowagę pomiędzy rozpuszczonymi wodorowęglanami, a nierozpuszczonym węglanem wapnia. Zwiększenie zawartości CO<sub>2</sub> w wodzie spowoduje przesunięcie reakcji w prawą stronę (w kierunku rozpuszczania CaCO<sub>3</sub>), a zmniejszenie zawartości CO<sub>2</sub> spowoduje wydzielanie osadu CaCO<sub>3</sub>. Wydzielający się osad powoduje powstanie warstwy chroniącej powierzchnie przed korozją. W takim przypadku mówimy o właściwościach inkrustacyjnych wody. Odkładające się osady mogą jednak ograniczać przepływ wody w rurach lub pogarszać warunki wymiany ciepła. Woda o skłonności do rozpuszczania osadu węglanu wapnia to woda o charakterze agresywnym mogąca powodować korodowanie konstrukcji metalowych i betonowych. W wąskim przedziale pomiędzy charakterem agresywnym, a inkrustacyjnym znajduje się woda stabilna, która nie wykazuje skłonności ani do rozpuszczania ani do wytrącania węglanu wapnia.

Ze względu na fakt, że zjawiska korozji są przyczyną powstawania uszkodzeń konstrukcji metalowych i betonowych, a ich naprawa jest bardzo kosztowna opracowano wiele metod pozwalających na szacowanie własności korozyjnych wody.

Zgodnie z przedstawioną wcześniej reakcją, minimalna ilość informacji musi obejmować zawartość wodorowęglanów oraz zawartość dwutlenku węgla w wodzie. Ponieważ zawartość wodorowęglanów i zawartość dwutlenku węgla w wodzie określa odczyn wody, teoretycznie znajomość odczynu i zawartości wodorowęglanów pozwala na wstępne oszacowanie charakteru wody.

Najprostsze metody opierają się o określenie kilku podstawowych parametrów wody, które pozwalają sklasyfikować wodę jako wodę o charakterze agresywnym, inkrustacyjnym lub stabilnym.

Wstępnego zaklasyfikowania wody do wód korozyjnych lub niekorozyjnych można dokonać na podstawie znajomości dwóch spośród trzech parametrów wody: zawartości wolnego dwutlenku węgla (kwasowości ogólnej wody), odczynu, twardości węglanowej wody (parametr ten dla większości wód może zostać zastąpiony zasadowością ogólną wody). Można w tym celu skorzystać np. z wykresu Tillmana.

Do prostych metod można również zaliczyć wnioskowanie oparte o określenie twardości wody i zawartości rozpuszczonego dwutlenku węgla w wodzie (wolnego CO<sub>2</sub>, kwasowości wody). Twardość wody oznacza zawartość w wodzie wielowartościowych kationów metali, z dominującą ilością kationów wapnia i magnezu, które występują w większości wód w połączeniu z anionami wodorowęglanowymi. Przedstawiając opisowo wodę jako:

wg twardości:

- bardzo miękka - twardość ogólna 0 – 1,8 mval/l (0 - 5°N)
- miękka - twardość ogólna 1,8 – 3,6 mval/l (5 - 10°N)
- twardą - twardość ogólna 3,6 – 7,2 mval /l (10 - 20°N)
- bardzo twardą - twardość ogólna ponad 7,2 mval /l (ponad 20°N)

wg zawartości wolnego dwutlenku węgla (kwasowość wody)

- nie agresywną - zawartość CO<sub>2</sub> wolnego poniżej 5 mg/l
- mało agresywną - zawartość CO<sub>2</sub> wolnego 5 - 10 mg/l
- średnio agresywną - zawartość CO<sub>2</sub> wolnego 10 - 20 mg/l
- bardzo agresywną - zawartość CO<sub>2</sub> wolnego ponad 20 mg/l

pod względem korozji lub powstawania osadów można szacować, że jeżeli:

- woda jest bardzo miękka i agresywna to głównym problemem będzie korozja
- woda jest bardzo twarda i nie agresywna to mogą wystąpić problemy z osadami („kamień kotłowy“)
- woda jest średnio twarda i równocześnie średnio agresywna to mogą, z mniejszą intensywnością, występować oba problemy razem.

Znane od dawna negatywne zjawiska związane z twardością wody i jej właściwościami korozyjnymi sprawiły, że stosowane są bardzo różne jednostki określające twardość, kwasowość i zasadowość wody. Podane wyżej jednostki twardości °N oznaczają stopnie niemieckie (poza nimi stosowane są także stopnie francuskie, angielskie i amerykańskie). Poniżej w tabeli podano definicję tych jednostek twardości i sposób ich przeliczania.

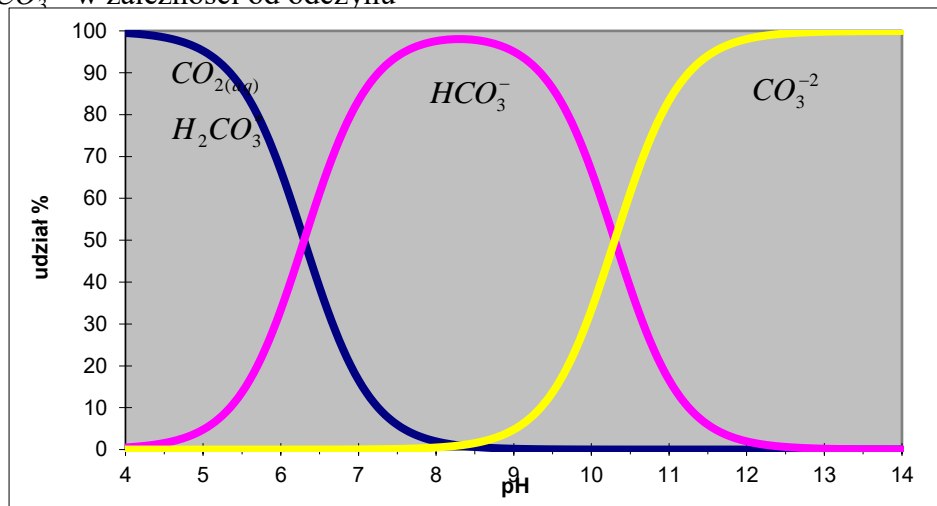
Stopień Twardości	mval/dm <sup>3</sup>	Stopień twardości			
		niemiecki	francuski	angielski	amerykański
		10 mg CaO/dm <sup>3</sup>	10 mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	100 mg CaCO <sub>3</sub> /galon	100 mg CaCO <sub>3</sub> /galon
mval/dm <sup>3</sup>	1	2,8	5	3,5	3,23
niemiecki	0,357	1	1,79	1,25	1,04
francuski	0,2	0,56	1	0,7	0,58
angielski	0,286	0,8	1,43	1	0,83
amerykański	0,343	0,96	1,71	1,20	1

Dokładniej skłonność wody do korozji powierzchni metalowych i betonowych lub do wydzielania osadów można oszacować stosując pojęcie odczynu równowagi wapniowej.

Pojęcie to zostało wprowadzone przez Langelier'a i zdefiniowane jako odczyn wody będącej w równowadze z wydzielonym osadem węglanu wapnia (pH<sub>s</sub>). Porównanie aktualnego odczynu wody z tym jaki woda miałaby po osiągnięciu stanu równowagi pozwala określić charakter wody.

Reakcja rozpuszczania/wydzielania  $\text{CaCO}_3$  jest reakcją równowagową i będzie dążyła do osiągnięcia stanu równowagi przez wydzielanie lub rozpuszczanie węglanu wapnia co będzie powodowało zmiany zawartości wodorowęglanów i dwutlenku węgla. Zmiany zawartości wodorowęglanów (zasadowość wody) i dwutlenku węgla (kwasowość wody) będą wywoływać zmiany odczynu wody.

Poniżej przedstawiono diagram obrazujący zależność występowania w wodzie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  w zależności od odczynu



Jeżeli osiągnięcie równowagi wymusza przebieg reakcji ze strony lewej na prawą (czyli rozpuszczanie  $\text{CaCO}_3$ ) to, w wyniku przebiegu reakcji, zmniejsza się zawartość  $\text{CO}_2$  a rośnie zawartość  $\text{HCO}_3^-$ . Jak wynika z diagramu towarzyszy temu wzrost odczynu od wartości aktualnej do odczynu równowagi.

Wnioskować z tego należy że jeżeli aktualny odczyn (pH) jest mniejszy od  $\text{pH}_s$  to woda dążąc do osiągnięcia równowagi będzie rozpuszczała  $\text{CaCO}_3$  czyli będzie wykazywała charakter agresywny.

Jeżeli natomiast osiągnięcie równowagi wymusza przebieg reakcji ze strony prawej na lewą (czyli wytrącanie  $\text{CaCO}_3$ ) to, w wyniku przebiegu reakcji, zmniejsza się zawartość  $\text{HCO}_3^-$ , a rośnie zawartość  $\text{CO}_2$ . Jak wynika z diagramu towarzyszy temu spadek odczynu od wartości aktualnej do odczynu równowagi.

Wnioskować z tego należy że jeżeli aktualny odczyn (pH) jest większy od  $\text{pH}_s$  to woda dążąc do osiągnięcia równowagi będzie wydzielala  $\text{CaCO}_3$  czyli będzie wykazywała charakter inkrustracyjny.

W najprostszym przypadku wartość  $\text{pH}_s$  można wyliczyć w oparciu o znaną zasadowość wody (czyli zawartość związanego w formie wodorowęglanów dwutlenku węgla):

$$\text{pH}_s = 11,39 - 2 \log Z_{\text{og}}$$

gdzie  $Z_{og}$  jest zasadowością ogólną wody (związany dwutlenek węgla) wyrażoną w  $\text{mgCO}_2/\text{dm}^3$  (przelicznik zasadowości ogólnej z  $\text{mval}/\text{dm}^3$  na  $\text{mgCO}_2/\text{dm}^3$ :

1  $\text{mval}$  zasadowości ogólnej to 22  $\text{mg CO}_2$ )

W bardziej zaawansowanych metodach wartość  $\text{pH}_s$  obliczana jest z uwzględnieniem zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie (mierzonej jako przewodnictwo wody lub sucha pozostałość), temperatury wody, zawartości wapnia i zasadowości wody.

Porównanie wartości  $\text{pH}_s$  z wartością zmierzonego odczynu wody pozwala przewidywać skłonność wody do wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia:

$\text{pH} < \text{pH}_s$  – woda o charakterze agresywnym  
 $\text{pH} > \text{pH}_s$  – woda o charakterze inkrustacyjnym  
 $\text{pH} \cong \text{pH}_s$  – woda stabilna

Jednym ze sposobów obliczania wartości  $\text{pH}_s$  jest korzystanie z empirycznej zależności  $\text{pH}_s = (9,3 + A + B) - (C + D)$  gdzie:

A – współczynnik zależny od zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie (TDS – *total dissolved solids* – sucha pozostałość w  $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

$$A = (\text{Log}_{10} [\text{TDS}] - 1) / 10$$

Jeśli zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie nie jest znana można posłużyć się zmierzoną wartością przewodnictwa wody (po jej przeliczeniu na suchą pozostałość), która określa zawartość soli rozpuszczonych w wodzie.

B – współczynnik zależny od temperatury wody

$$B = -13.12 \times \text{Log}_{10} (t^{\circ}\text{C} + 273) + 34.55$$

C – współczynnik zależny od zawartości wapnia w wodzie wyrażonej w  $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$

$$C = \text{Log}_{10} [\text{Ca}^{2+} \text{ jako } \text{CaCO}_3] - 0.4$$

D – współczynnik zależny od zasadowości ogólnej wody wyrażonej w  $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$

$$D = \text{Log}_{10} [\text{zasadowość jako } \text{CaCO}_3]$$

Można również posłużyć się danymi do obliczeń wartości  $\text{pH}_s$  podanymi w formie tabelarycznej w normie PN-72/C-04609: Woda i ścieki. Wstępna jakościowa ocena korozyjnego działania zimnych wód naturalnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej lub ocynkowanej (obecny status normy: norma wycofana bez zastąpienia).

Różne jednostki w jakich wyrażane są zawartość wapnia i zasadowość ogólna wymaga często dokonywania ich przeliczeń. Do przeliczenia zasadowości wyrażonej w  $\text{mval}/\text{dm}^3$  na  $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$  należy posłużyć się zależnością 1  $\text{mval} = 50 \text{ mg CaCO}_3$ . Przy przeliczaniu zawartości wapnia należy uwzględnić że 100  $\text{mg CaCO}_3$  odpowiada 40  $\text{mg Ca}^{+2}$  i 2  $\text{mvalom Ca}^{+2}$ .

Obliczenie wartości  $pH_s$  i znajomość zmierzonego odczynu wody pozwala na obliczenie wartości indeksu nasycenia Langelier'a (LSI):  $LSI = pH - pH_s$

Jego wartość pozwala ocenić charakter wody (klasyfikacja oznaczona jako 1 w tabeli wyników):

$LSI = +2 \div 0$	woda wydziela osad, w praktyce nie korozyjna
$LSI = +0,5$	lekkie osady i nie korozyjna
$LSI = 0,0$	woda stabilna, ale możliwa korozja
$LSI = -0,5$	woda lekko korozyjna, nie wytrącająca osadów
$LSI = -2,0$	woda wysoce korozyjna

Znajomość wartości  $pH$  i  $pH_s$  pozwala także na obliczenie indeksu stabilności Ryznar'a (RSI):

$$RSI = 2 * pH_s - pH$$

Na podstawie jego wartości określa się zdolność wody do tworzenia osadów lub korozji:

- $RSI < 4,0$  osadów nie można tolerować
- $RSI = 4,0 \div 5,0$  silne tworzenie osadów
- $RSI = 5,0 \div 6,0$  lekkie tworzenie osadów
- $RSI = 6,0 \div 7,0$  łagodne tworzenie osadów lub łagodna korozja
- $RSI = 7,0 \div 7,5$  znacząca korozja
- $RSI = 7,5 \div 9,0$  silna korozja
- $RSI > 9,0$  korozji nie można tolerować.

Wśród stosowanych wielu innych indeksów określających skłonność wody do korozji (Puckorius Scaling Index, Larson-Skold Index, Oddo-Tomson Index, Stiff and Davis Index, Riddick Corrosion Index, Aggressive Index) w czasie zajęć zebrane zostaną dane umożliwiające obliczenie wartości indeksu Larson-Skold'a.

Wartość indeksu Larson-Skold'a uwzględnia wpływ chlorków i siarczanów na właściwości korozyjne wody. Jego wartość obliczana jest w oparciu o zawartość w wodzie chlorków, siarczanów i wodorowęglanów:

$$Larson - Skold Index = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{-2}]}{[HCO_3^-]}$$

gdzie wartości w nawiasach oznaczają odpowiednio stężenia chlorków, siarczanów i wodorowęglanów (zasadowość ogólna wody) wyrażone w  $mval/dm^3$ .

Sposób interpretacji wartości tego indeksu oparty jest o empiryczne dane dotyczące wód Wielkich Jezior o odczynie pomiędzy 6,6 a 8,5:

$< 0,8$	chlorki i siarczany prawdopodobnie nie uczestniczą w tworzeniu naturalnych warstw chroniących powierzchnie stali (nie wchodzi w ich skład i nie powodują korozji)
$0,8 \div 1,2$	chlorki i siarczany mogą brać udział w tworzeniu naturalnych warstw na powierzchniach stalowych i szybkość korozji może być zwiększona
$> 1,2$	należy oczekiwać znacznej szybkości korozji miejscowej

Metodą pozwalającą na ocenę korozyjności wody jest także ocena wskaźnika intensywności agresywności kwasowęglanowej wody (I):

$$I = \frac{[CO_{2agr.}]^2}{[CO_{2zw.}] + [CO_{2agr.}]}$$

gdzie: wartości w nawiasach oznaczają zawartości, w  $mg CO_2/dm^3$ , dwutlenku węgla związanego (zasadowości wody) i agresywnego.

Wody uznawane są za słabo agresywne przy  $I < 1$ . Wartości  $I > 1$  oznaczają wody o charakterze korozyjnym.

Przy analizie skłonności wody do wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia należy wziąć pod uwagę, że wyżej wymienione sposoby pozwalają wyciągać wnioski jedynie co do kierunku spodziewanych zmian. Wartości poszczególnych indeksów nie określają z jaką szybkością może przebiegać wydzielanie osadów (kamienia) lub korozja. Szybkość przebiegu tych zjawisk może być określona jedynie w oparciu o badania określające zmiany masy materiałów w czasie poddawania ich działaniom wody. W praktyce na podstawie wartości indeksów określa się skłonność wody do wydzielania lub rozpuszczania osadów i w przypadku stwierdzenia uzasadnionego zagrożenia korozją można w, newralgicznych punktach instalacji, umieszczać próbki materiału, z którego jest ona wykonana, oraz kontrolować, w czasie, ubytki masy lub grubości materiału (np. przez pomiary oporu elektrycznego). Takie, coraz częściej stosowane, postępowanie pozwala w odpowiednim momencie dokonywać remontów instalacji, zapobiegając stratom, które może spowodować awaria wywołana przez korozję.

Celem ćwiczenia jest:

- zapoznanie z różnymi metodami oceny korozyjności wody
- wykonanie oznaczeń wybranych parametrów wody pozwalających na ocenę jej korozyjności
- ocenę korozyjnych właściwości wody różnymi metodami
- porównanie wyników uzyskiwanych z zastosowaniem różnych metod oceny korozyjności wody

Ćwiczenie polega na wykonaniu szeregu analiz jakości wód pozwalającym na oszacowaniu, przy zastosowaniu różnych metod, właściwości korozyjnych wody. Zmierzone na zajęciach parametry wody pozwolą na określenie jej korozyjności wg:

- wykresu Tillmana
- zestawienia twardości wody i zawartości wolnego dwutlenku węgla
- wartości indeksu LSI
- wartości indeksu RSI
- wartości indeksu Larson-Skold'a
- wartości wskaźnika intensywności agresywności kwasowęglanowej wody (I)

W czasie zajęć należy dokonać pomiarów (dla każdej z badanych wód):

- |                            |                                  |
|----------------------------|----------------------------------|
| • temperatury wody         | • kwasowości ogólnej wody        |
| • odczynu wody             | • zasadowości ogólnej wody       |
| • przewodnictwa wody       | • zawartości chlorków w wodzie   |
| • twardości ogólnej wody   | • zawartości siarczanów w wodzie |
| • twardości wapniowej wody | • zawartość wapnia (fotometr)    |

## Zasady oznaczeń wykonywanych na zajęciach (sposób wykonania oznaczeń podany jest w dalszej części instrukcji).

**Odczyn:** pomiar potencjometryczny z wykorzystaniem pH-metru (na zajęciach za pomocą multimetru ustawionego na pomiar odczynu).

**Substancje rozpuszczone:** wartość obliczana na podstawie pomiaru przewodnictwa wody.

**Przewodnictwo:** parametr określający zdolność wody do przewodzenia prądu elektrycznego. Przewodnictwo nadają wodzie obecne w niej zdysocjowane na aniony i kationy (nośniki ładunków elektrycznych) sole. Pomiar przewodnictwa jest szybką metodą pozwalającą oszacować zawartość soli rozpuszczonych w wodzie czyli w przybliżeniu zawartość substancji rozpuszczonych. Do przeliczenia zmierzonego przewodnictwa na zawartość substancji rozpuszczonych można stosować zależność:

$$\text{Zawartość substancji rozpuszczonych [mg/dm}^3\text{]} = \text{Przewodnictwo wody } [\mu\text{S/cm}] \times 0,63$$

Pomiar wykonywany jest za pomocą konduktometru (lub za pomocą multimetru ustawionego na pomiar przewodnictwa).

**Twardość ogólna:** parametr określający zawartość w wodzie wielowartościowych kationów metali, głównie wapnia i magnezu. Oznaczenie polega na miareczkowaniu próbki wody mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego wobec czerni eriochromowej jako wskaźnika. W punkcie końcowym miareczkowania barwa roztworu zmienia się z różowej na niebieską. Wynik oznaczenia podawany jest w mval/dm<sup>3</sup> (miligramorównoważnik – milival). 1 mmol (milimol) zużytego roztworu wersenianu dwusodowego odpowiada 2 mvalom twardości ogólnej (sumie zawartości wapnia i magnezu).

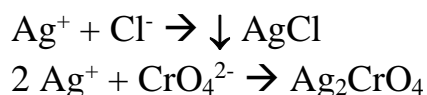
**Twardość wapniowa:** oznaczenie wykonywane jest na podobnej zasadzie jak twardość ogólna, ale wykonywane w środowisku pozwalającym na selektywne oznaczenie samego wapnia. Wynik oznaczenia podawany jest w mval/dm<sup>3</sup> (miligramorównoważnik – milival). 1 mmol (milimol) zużytego roztworu wersenianu dwusodowego odpowiada 2 mvalom wapnia (1 mval wapnia to 20 mg wapnia).

**Kation wapniowy:** metoda fotometryczna – standardowy fotometr z zestawem reagentowym do oznaczeń kationu wapnia w wodzie Spectroquant 14815. Wykonanie oznaczenia zgodnie z instrukcją obsługi fotometru (Nova 60 lub Pharo 300) i zestawu odczynników Spectroquant 14815

**Siarczany:** metoda półilościowa opierająca się o obserwację intensywność wydzielenia się białego osadu siarczanu baru po dodaniu do badanej próbki roztworu chlorku baru.

**Chlorki** (metoda ilościowa, analiza miareczkowa-argentometryczna)

Zasada oznaczenia polega na zmiareczkowaniu chlorków azotanem srebra (AgNO<sub>3</sub>), wobec chromianu potasu (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) jako wskaźnika, w odczynie obojętnym lub lekko alkalicznym (pH 6,5 – 10). Chlorki wytrącają się w postaci nierozpuszczalnego AgCl. Po wytrąceniu wszystkich chlorków, jony srebra reagują z chromianem potasu i zabarwienie roztworu zmienia się z żółtego na żółtoczerwone, co świadczy o końcu reakcji:



Jak wynika z reakcji 1 mol zużytego azotanu srebra odpowiada 1 molowi jonów chlorkowych.

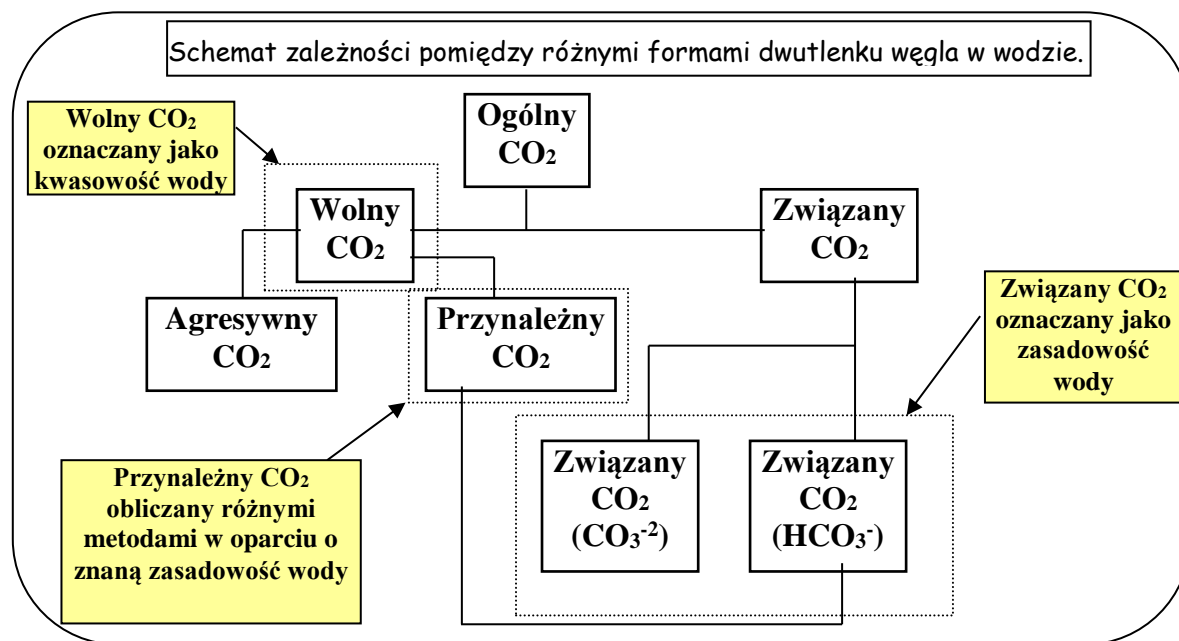
**Agresywny dwutlenek węgla:** Ogólny  $\text{CO}_2$  zawarty w wodzie dzielimy na wolny i związany. Związany  $\text{CO}_2$  znajduje się w wodzie pod postacią wodorowęglanów ( $\text{HCO}_3^-$ ) i węglanów ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Przy odczynie wody nie przekraczającym 9 pH węglany praktycznie nie występują. Wolny  $\text{CO}_2$  występuje w postaci rozpuszczonej i jako kwas węglowy. W wodach naturalnych prawie cały wolny  $\text{CO}_2$  znajduje się w postaci rozpuszczonej, tylko niespełna 1% występuje w postaci kwasu węglowego.

Część wolnego  $\text{CO}_2$  niezbędna do utrzymania w roztworze rozpuszczonego wodorowęglanu wapnia:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  nazywa się dwutlenkiem węgla równowagi węglanowo-wapniowej lub przynależnym dwutlenkiem węgla.

Pozostała część wolnego  $\text{CO}_2$ , czyli nadmiar wolnego  $\text{CO}_2$  w stosunku do stechiometrycznej ilości  $\text{CO}_2$  przynależnego (równowagi) jest dwutlenkiem węgla agresywnym w stosunku do betonu i metali. Oszacowania ilości agresywnego  $\text{CO}_2$  można dokonać na podstawie zależności:

$$\text{CO}_{2(\text{agresywny})} = \text{CO}_{2(\text{wolny})} - \text{CO}_{2(\text{przynależny})} \quad [\text{mg CO}_2/\text{dm}^3]$$

Zasada wybranej metody polega na oznaczeniu temperatury próbki, zawartości substancji rozpuszczonych, zawartości wapnia, wolnego dwutlenku węgla i zasadowości próbki, a następnie przy pomocy nomogramów, określeniu zawartości agresywnego dwutlenku węgla.



**Temperatura:** pomiar za pomocą termometru laboratoryjnego lub odczyt temperatury z multimetru w trakcie pomiaru odczynu lub przewodnictwa.

**Wapń:** zawartość wapnia obliczana w oparciu o analizę twardości wapniowej. Niezależnie oznaczana także metodą fotometryczną

**Wolny dwutlenek węgla:** oznaczenie zawartości wolnego dwutlenku węgla polega na miareczkowaniu próbki badanej wody mianowanym roztworem wodorotlenku sodu wobec fenolofteiny jako wskaźnika (czasami dla tego wskaźnika stosuje się skrót p lub ph. od angielskiej



nazwy *phenolphthalein*). Końcowy punkt miareczkowania określany jest przez wystąpienie wyraźnie różowego zabarwienia utrzymującego się przez trzy minuty (1 mmol zużytego wodorotlenku sodu odpowiada 44 mg wolnego CO<sub>2</sub>). Tak oznaczona zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie określana jest również jako kwasowość ogólna wody, a jej wynik może być podawany np. w mval/dm<sup>3</sup>. Kwasowość wody określa zdolność wody do zobojętniania mocnych zasad i jest związana z występowaniem w wodzie rozpuszczonego dwutlenku węgla, który tworząc słaby kwas węglowy, zobojętnia zasady wprowadzane do wody.

**Zasadowość wody:** oznaczenie zasadowości wody (poprawniej: zasadowości ogólnej wody) polega na miareczkowaniu próbki badanej wody mianowanym roztworem kwasu solnego wobec oranżu metylowego jako wskaźnika. Końcowy punkt miareczkowania określany jest przez pierwszą zmianę zabarwienia (1 mmol zużytego kwasu solnego odpowiada mvalowi zasadowości). Zasadowość wody określa zdolność wody do zobojętniania mocnych kwasów i jest związana z występowaniem w wodzie węglanów i wodorowęglanów, które wchodząc w reakcje z mocnymi kwasami, zobojętniają je.

**Informacje ogólne:** Oznaczenia twardości wody muszą być poprzedzone oznaczeniem zasadowości wody (wielkości uzyskane przy oznaczaniu zasadowości wykorzystywane są podczas przygotowania próbki do oznaczania twardości).

Ze względu na stosowane w chemii wody jednostki, dotyczące głównie podawania wartości zasadowości i twardości, konieczne jest posługiwanie się pojęciami: gramorównoważnik (val) i stężenie normalne (stężenie wyrażone w gramorównoważnikach na litr roztworu – val/dm<sup>3</sup>). W stosowanych oznaczeniach skrótowych stężeń, stężenie normalne oznaczane jest przez „n” (np. roztwór NaOH 0,1 n – oznacza roztwór NaOH o stężeniu 0,1 val/dm<sup>3</sup>), w odróżnieniu od oznaczenia „m”, które oznacza stężenie molowe (np. roztwór NaOH 0,1 m – oznacza roztwór NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>). Na potrzeby obliczeń stosowanych przy opracowaniu wyników dotyczących oznaczeń opartych o reakcje z udziałem kwasów, zasad i soli można, w uproszczeniu, przyjąć, że masę jednego gramorównoważnika substancji można praktycznie obliczyć jako:

- dla kwasów: masa jednego mola kwasu podzielona przez wartościowość reszty kwasowej
- dla zasad: masa jednego mola zasady podzielona przez wartościowość kationu
- dla anionów i kationów: masa jednego mola anionów/kationów podzielona przez wartościowość anionu/kationu
- dla soli: masa jednego mola soli podzielona przez sumę wartościowości kationów lub sumę wartościowości anionów tworzących cząsteczkę soli

Formułując to ogólniej: masa jednego gramorównoważnika kwasu, soli, zasady, anionu/kationu jest to, wyrażona w gramach, masa równoważna jednemu molowi jonów wodorowych lub wodorotlenowych. Stosowany skrót „val” pochodzi od angielskiej nazwy gramorównoważnika „*equivalent*”.

Wykorzystywane jednostki oznaczane jako mval i mmol oznaczają odpowiednio miligramorównoważnik i milimol (10<sup>-3</sup> gramorównoważnika lub mola). W praktycznym ujęciu można je traktować jako wartości liczbowo równe masie jednego gramorównoważnika lub jednego mola wyrażone w miligramach (mg).

Jednym z głównych powodów stosowania pojęcia gramorównoważnika, w tradycyjnej chemii analitycznej wody, pomimo iż nie jest to oficjalna jednostka układu SI, jest ułatwiony sposób dokonywania przeliczeń wyników oznaczeń. Sposób zdefiniowania pojęcia gramorównoważnika oznacza, że substancje reagują ze sobą w stosunku 1 : 1 jeżeli ich ilości wyrażone są w valach. Pozwala to łatwo obliczyć ilość substancji oznaczanej w oparciu o znaną ilość substancji zużytej przy jej oznaczaniu (bez konieczności zapisu reakcji i ustalania proporcji molowych w jakich te

substancje ze sobą reagują). Stosując podczas oznaczeń roztwory, których stężenie podawane jest jako normalne w prosty sposób można dokonać przeliczenia objętości zużytego titranta na jego ilość wyrażoną w valach (lub mvalach), a zgodnie z definicją vala jest to jednocześnie ilość oznaczanej substancji wyrażona valach (lub milivalach).

## Wykonanie oznaczeń

### Odczyn, przewodnictwo:

Pomiar z wykorzystaniem multimetru (lub pH-metru i konduktometru) zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia.

### Siarczany:

Wykonane zostanie szacunkowe oznaczenie metodą półilościową.

Do próbki wlewa się 5 ml badanej wody (jeżeli woda jest mętna należy ją przed badaniem przesączyć). Następnie dodaje się 2,5 ml 10% roztworu HCl oraz 2,5 ml 10% roztworu chlorku barowego BaCl<sub>2</sub>. Z chwilą rozpoczęcia dodawania BaCl<sub>2</sub> uruchamia się stoper. Zawartość jonu siarczanowego określa się w zależności od szybkości powstawania osadu siarczanu barowego, według poniższej tabeli:

Mętnienie po upływie sekund	Zawartość jonu siarczanowego SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]
0 obfity osad	> 600
0 zmętnienie	~ 600
5	100
7	80
10	70
15	60
20	50
30	40
45	30
1 min	25
2 min	15
5 min	10

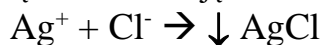
Jeżeli wynik oznaczenia wskazuje na zawartość siarczanów powyżej 100 mg/dm<sup>3</sup> oznaczenie należy powtarzać stosując rozcieńczanie wody badanej. Rozcieńczania należy dokonać wodą redestylowaną odmierzając do próbki wody badanej, o objętości 5 ml, porcje wody redestylowanej o objętości 5 ml (5 ml + 5 ml – rozcieńczenie 2x, 5 ml + 2x5 ml - rozcieńczenie 3x, 5 ml + 3x5 ml - rozcieńczenie 4x, itd.). Do analizy użyć 5 ml próbki rozcieńczonej. Rozcieńczanie i określanie zawartości siarczanów kontynuować do uzyskania wyniku, dla próbki rozcieńczonej, ≤ 100 mg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/dm<sup>3</sup>. W celu ustalenia zawartości siarczanów w wodzie badanej, uzyskany dla próbki rozcieńczonej, wynik należy pomnożyć przez stopień rozcieńczenia.

Do obliczeń wartości indeksu Larson-Skold'a zawartość siarczanów należy przeliczyć na mval/dm<sup>3</sup>.

### Chlorki:

Odmierzyć do kolby Erlenmayera 100 ml próbki (lub, przy większym stężeniu chlorków, ilość mniejszą, uzupełnioną wodą redestylowaną do objętości 100 ml). Gdy odczyn próbki wykracza

poza zakres pH 6,5 – 10, skorygować odczyn stosując kwas siarkowy (r-r 1 mol/dm<sup>3</sup>) lub wodorotlenek sodu (r-r 1 mol/dm<sup>3</sup>). Następnie dodać 1 ml roztworu K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (r-r 5%). Miareczkować próbkę roztworem AgNO<sub>3</sub> (r-r o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>) do zmiany zabarwienia z żółtego na żółtawoczerwone. Stężenie chlorków obliczyć w oparciu o ilość zużytego roztworu AgNO<sub>3</sub>, jego stężenie oraz objętość wody użytą do analizy w oparciu o zapis reakcji:



(najwygodniej jest zacząć od przeliczenia jakiej ilości chlorków odpowiada 1 ml r-ru AgNO<sub>3</sub> o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> – czyli określenia miana stosowanego roztworu AgNO<sub>3</sub>)

Do obliczeń wartości indeksu Larson-Skold'a zawartość chlorków należy przeliczyć na mval/dm<sup>3</sup>.

### Określenie zawartości agresywnego dwutlenku węgla w wodzie.

Należy oznaczyć temperaturę próbki, zawartość substancji rozpuszczonych (pomiar przewodnictwa), zawartość wapnia (oznaczenie twardości wapniowej), zawartość wolnego dwutlenku węgla i zasadowości próbek wód.

### Wolny dwutlenek węgla.

Do kolby stożkowej odmierzyć 100 ml próbki, dodać fenoloftaleinę (10 kropli), i miareczkować r-rem 0,05 n NaOH do wyraźnej różowego zabarwienia utrzymującego się przez 3 minuty. Wynik podać w oparciu o średnią z dwóch oznaczeń. Zużytą ilość roztworu NaOH przeliczyć na zawartość wolnego CO<sub>2</sub> [mg/dm<sup>3</sup>].

### Zasadowość próbki.

Oznaczanie zasadowości ogólnej wykonuje się stosując jako wskaźnik oranż metylowy (5 kropli) i miareczkowanie próbki r-rem HCl do pierwszej zmiany zabarwienia. Oznaczenie wykonać stosując roztwór HCl o stężeniu 0,1 n i próbkę o objętości 100 cm<sup>3</sup>. Wynik, w mval/dm<sup>3</sup>, obliczyć w oparciu o średnią z dwóch oznaczeń.

### Oznaczenie twardości ogólnej:

1. do kolby stożkowej odmierzyć 50 ml próbki, następnie dodać 0,1 n HCl w takiej ilości jaka została zużyta do oznaczenia zasadowości ogólnej (z uwzględnieniem ewentualnych różnic w objętości próbek) oraz 0,5 ml nadmiaru 0,1 n HCl – oznaczenie zasadowości ogólnej opisane zostało wcześniej
2. ogrzać próbkę do wrzenia i utrzymać w tym stanie 1 minutę.
3. ostudzić zawartość kolby
4. dodać 1 ml chlorowodoru hydroksyloaminy
5. dodać 1 ml buforu amonowego
6. zamieszać
7. dodać 1 małą łyżeczkę czerni eriochromowej i natychmiast miareczkować 0,05 m wersenianem dwusodowym do uzyskania niebieskiego koloru (miareczkowanie należy zakończyć w czasie krótszym niż 5 minut od chwili dodania wskaźnika)

Obliczenia twardości ogólnej (w mval/dm<sup>3</sup> dokonać na podstawie objętości użytej próbki oraz podanych, we wcześniejszej części instrukcji, informacji dotyczących przeliczenia ilości wersenianu dwusodowego na twardość ogólną). Twardość ogólną podać w oparciu o co najmniej dwa wyniki miareczkowania.

### Oznaczenie twardości wapniowej

1. do kolby stożkowej odmierzyć 100 ml próbki, następnie dodać 0,1 n HCl w takiej ilości jaka została zużyta do oznaczenia zasadowości ogólnej (z uwzględnieniem ewentualnych

różnic w objętości próbek) oraz 0,5 ml nadmiaru 0,1 n HCl – oznaczenie zasadowości ogólnej opisane wcześniej

2. ogrzać próbkę do wrzenia i utrzymać w tym stanie 1 minutę.
3. ostudzić zawartość kolby
4. dodać 2 ml 1n NaOH
5. dodać 1 małą łyżeczkę mureksydu i natychmiast miareczkować 0,05 m wersenianem dwusodowym do uzyskania koloru takiego jak wzorec przygotowany wg przepisu:
  - ◆ 100 ml wody destylowanej
  - ◆ dodać 2 ml 1n NaOH
  - ◆ dodać 1 małą łyżeczkę mureksydu
  - ◆ dodać 2-3 krople 0,05 m wersenianu dwusodowego

Obliczenia twardości wapniowej (w mval/dm<sup>3</sup>) dokonać na podstawie objętości użytej próbki oraz podanych, we wcześniejszej części instrukcji, informacji dotyczących przeliczenia ilości wersenianu dwusodowego na twardość wapniową). Twardość wapniową podać w oparciu o co najmniej dwa wyniki miareczkowania.

Uzyskane wartości twardości wapniowej (w mval/dm<sup>3</sup>) przeliczyć na zawartość w wodzie wapnia (w mg/dm<sup>3</sup>).

### Oznaczenie zawartości wapnia metodą fotometryczną.

Oznaczenie wykonać zgodnie z instrukcją dołączoną do zestawu odczynników Spectroquant 14815 (z modyfikacją polegającą na zmniejszeniu o połowę objętości próbki i dodawanych roztworów odczynników)

#### Measuring range 1.0 - 15.0 mg/l Ca:

Pretreated sample (20 - 35 °C)	0.50 ml	Pipette into a test tube.
Reagent Ca-1	5.0 ml	Add with pipette and mix.
Reagent Ca-2	4 drops <sup>1)</sup>	Add and mix.
Reagent Ca-3	4 drops <sup>1)</sup>	Add and mix.
Leave to stand for exactly 8 min (reaction time), then fill the sample into a 10-mm cell, and measure in the photometer.		

<sup>1)</sup> Hold the bottle vertically while adding the reagent!

#### Measuring range 5 - 160 mg/l Ca:

Pretreated sample (20 - 35 °C)	0.10 ml	Pipette into a test tube.
Reagent Ca-1	5.0 ml	Add with pipette and mix.
Reagent Ca-2	4 drops <sup>1)</sup>	Add and mix.
Reagent Ca-3	4 drops <sup>1)</sup>	Add and mix.
Leave to stand for exactly 8 min (reaction time), then fill the sample into the cell, and measure in the photometer.		

<sup>1)</sup> Hold the bottle vertically while adding the reagent!

### Obliczenie zawartości agresywnego dwutlenku węgla.

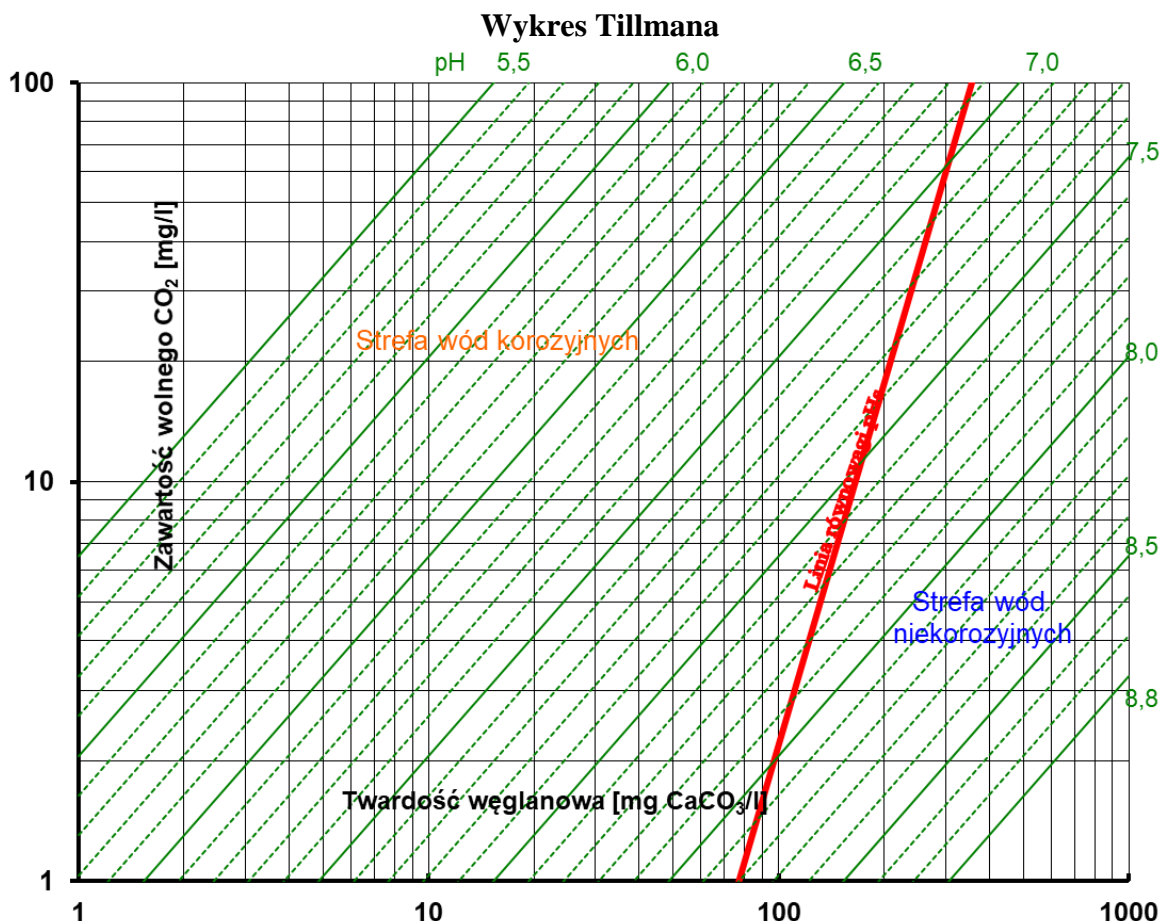
Na podstawie otrzymanych wyników odczytać z nomogramu nr 1 wartość współczynnika „A”, postępując w podany sposób:

1. Połączyć prostą punkty na skalach 1 i 5 odpowiadające zawartości substancji rozpuszczonych oraz temperaturze próbki.
2. Punkt przecięcia otrzymanej prostej z linią 4 połączyć prostą z punktem odpowiadającym na skali 2 zawartości wapnia w próbce.
3. Na skali 3 w punkcie jej przecięcia się z przeprowadzoną prostą odczytać wartość współczynnika „A”.

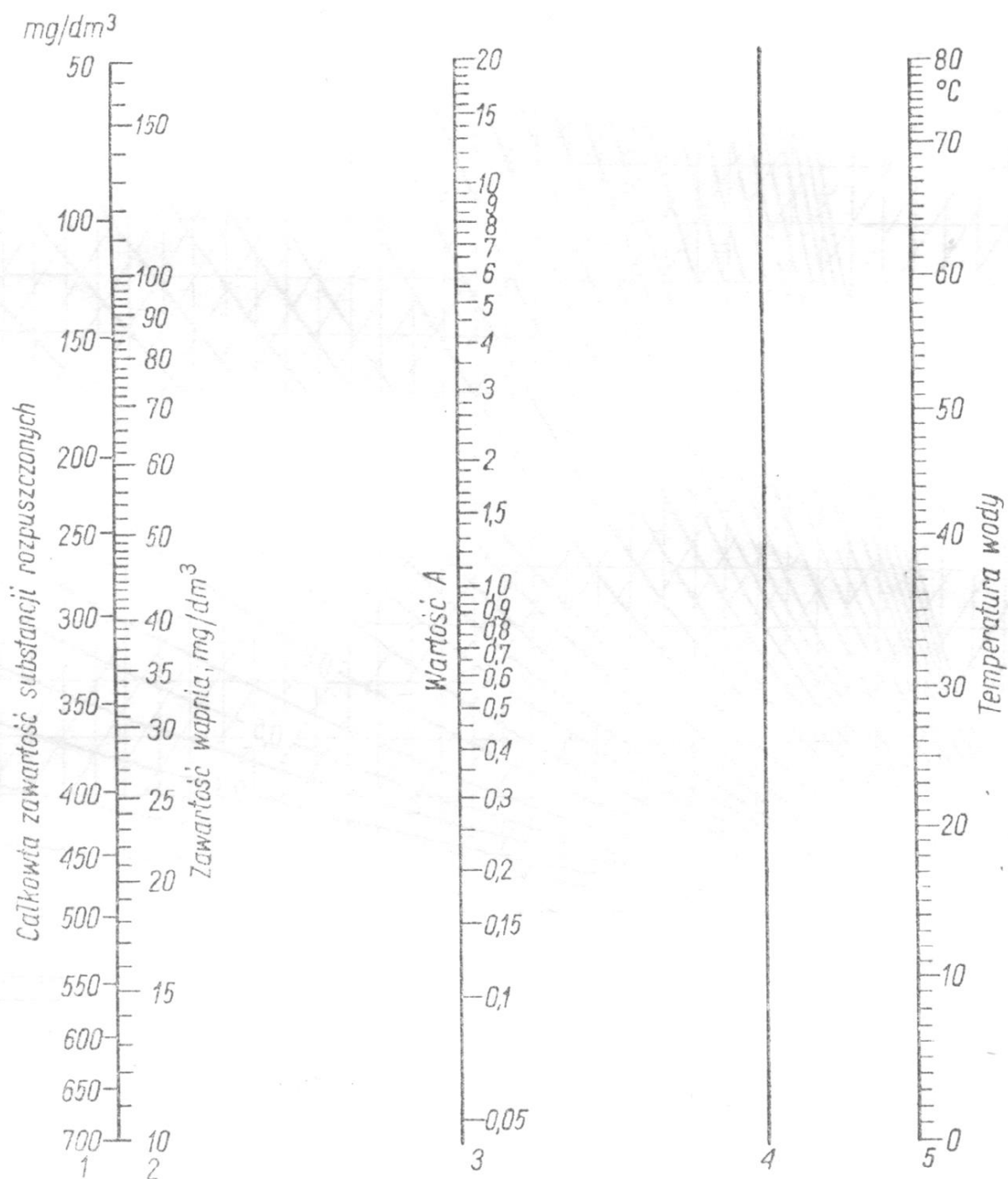
Na podstawie otrzymanych wyników oznaczania zasadowości próbki, zawartości w niej wolnego dwutlenku węgla oraz odczytanej z nomogramu nr 1 wartości współczynnika „A” odczytać z nomogramu nr 2 zawartość przynależnego dwutlenku węgla, postępując w następujący sposób:

1. z punktu na skali, odpowiadającego zawartości wolnego dwutlenku węgla w próbce przeprowadzić prostą prostopadłą do osi rzędnych, a z punktu na skali odpowiadającego zasadowości próbki przeprowadzić prostą prostopadłą do osi odciętych.
2. z punktu przecięcia tych prostych poprowadzić prostą równoległą do ukośnych linii siatki
3. punkt przecięcia otrzymanej prostej z krzywą (zaznaczoną na nomogramie lub wyznaczoną przez interpolację) odpowiadającą znalezionej wartości A połączyć prostą prostopadłą do osi rzędnych ze skalą zawartości wolnego dwutlenku węgla
4. punkt przecięcia na skali odpowiada zawartości przynależnego dwutlenku węgla.

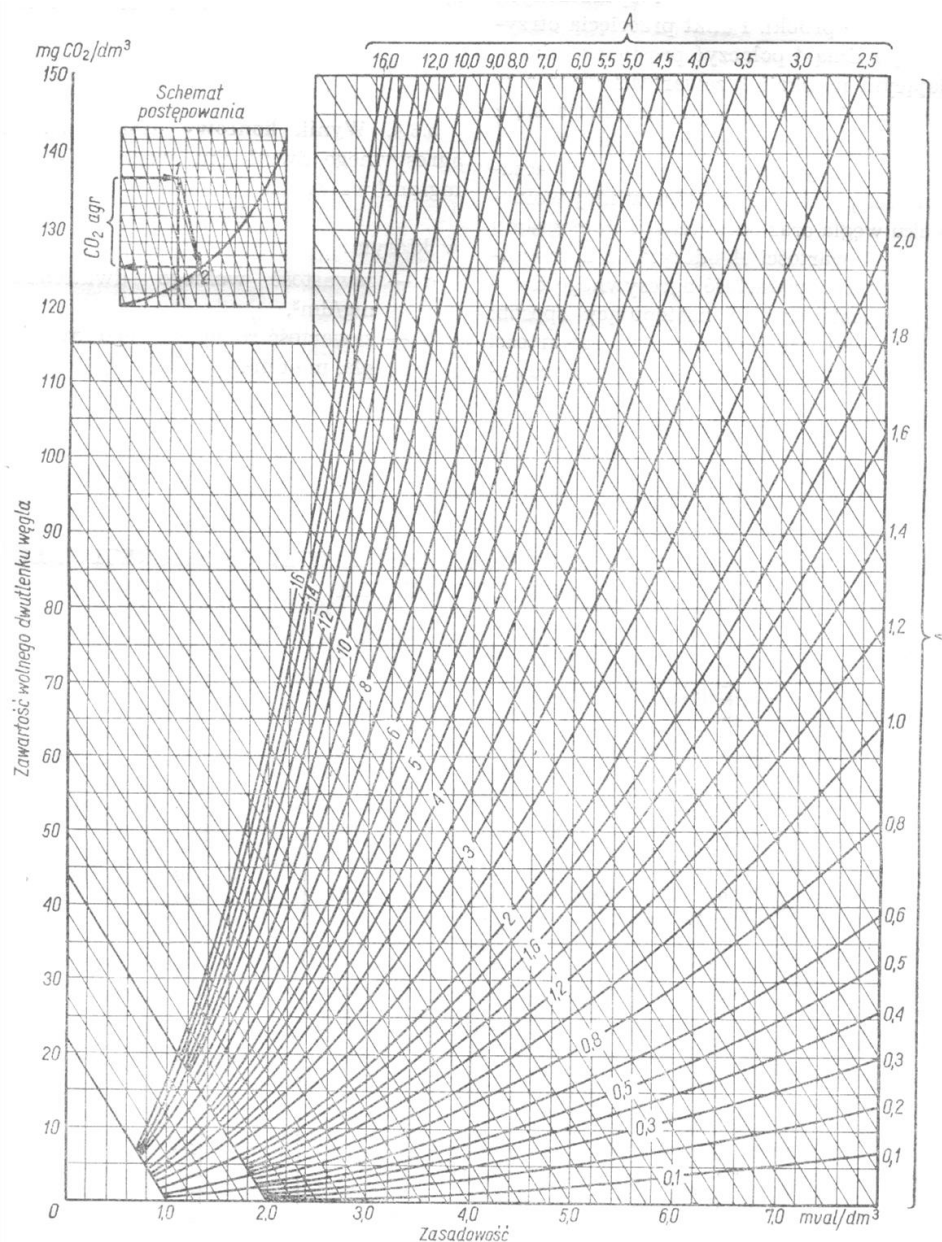
Zawartość agresywnego dwutlenku węgla obliczyć, w  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , jako różnicę pomiędzy zawartością wolnego dwutlenku węgla, a zawartością przynależnego dwutlenku węgla.



Nomogram nr 1 (wg PN-74/C-04547)



Nomogram nr 2  
(wg PN-74/C-  
04547)



W sprawozdaniu należy zamieścić:

- wartości pomierzone i obserwacje dokonane w czasie zajęć (tabelarycznie)
- nomogramy/wykresy z zaznaczeniem sposobu odczytania potrzebnych wartości
- szczegółowe przeliczenia i ich wyniki (tabelarycznie)
- wyniki obliczeń z podaniem, po jednym przykładzie, pełnego sposobu obliczeń dla każdej z obliczanych wartości
- opisowe ustalenie korozyjności badanych wód każdą z zastosowanych metod
- wnioski dotyczące zgodności/niezgodności ocen korozyjności wody ustalonej różnymi metodami
- porównanie zawartości wapnia oznaczonej metodami fotometryczną i miareczkową
- porównanie oznaczonych wartości z podanymi na etykiecie badanej wody mineralnej (wapń, magnez, ogólna zawartość substancji mineralnych, wodorowęglany, chlorki, siarczany)

Tab. 1. Wartości pomierzone i obserwacje.

Parametr	Metodyka	Obserwacje/Wynik analizy- jednostka			
		Woda 1	Woda 2	Woda 3	
Rodzaj wody					
Odczyn					
Przewodnictwo					
Chlorki	Stężenie r-ru AgNO <sub>3</sub> :	Objętość zużytego r-ru AgNO <sub>3</sub> [ml]			
	Objętość próbki:				
Zasadowość	Stężenie r-ru HCl:	Objętość zużytego r-ru HCl [ml]			
	Objętość próbki:				
Wolny CO <sub>2</sub>	Stężenie r-ru NaOH:	Objętość zużytego r-ru NaOH [ml]			
	Objętość próbki:				
Twardość ogólna	Stężenie r-ru wersenianu:	Objętość zużytego r-ru wersenianu [ml]			
	Objętość próbki:				
Twardość wapniowa	Stężenie r-ru wersenianu:	Objętość zużytego r-ru wersenianu [ml]			
	Objętość próbki:				
Zawartość Ca <sup>+2</sup> (fotometr)					
Temperatura					
Siarczany	Próbka nie rozcieńczona:				
	Próbki rozcieńczane (wpisać rozcieńczenie):	1.			
		2.			
		3.			
		4.			
<b>Nazwa i skład badanej wody mineralnej:</b>					



Tab. 2. Obliczone wartości pośrednie potrzebne do ustalenia wartości indeksów, parametrów i właściwości korozyjnych wody.

Parametr	Jednostka	Wartość		
		Woda 1	Woda 2	Woda 3
Substancje rozpuszczone	mg/dm <sup>3</sup>			
Zasadowość ogólna	mval/dm <sup>3</sup>			
Twardość węglanowa	mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>			
Związany CO <sub>2</sub>	mg CO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>			
Zawartość wodorowęglanów	mg HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>			
Kwasowość ogólna	mval/dm <sup>3</sup>			
Wolny CO <sub>2</sub>	mg CO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>			
Twardość ogólna	mval/dm <sup>3</sup>			
	<sup>0</sup> N			
Twardość wapniowa Zawartość Ca <sup>+2</sup>	mval/dm <sup>3</sup>			
	mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>			
	mg Ca <sup>+2</sup> /dm <sup>3</sup>			
Zawartość Mg <sup>+2</sup>	mg Mg <sup>+2</sup> /dm <sup>3</sup>			
Zawartość Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>			
	mval/dm <sup>3</sup>			
Zawartość SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	mg/dm <sup>3</sup>			
	mval/dm <sup>3</sup>			
Wartości odczytane z nomogramów				
Współczynnik „A”	-			
Przynależny CO <sub>2</sub>	mg CO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>			
Agresywny CO <sub>2</sub>	mg CO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>			
Wartości A,B,C i D do obliczeń pH <sub>s</sub>				
Wg obliczeń	A=			
	B=			
	C=			
	D=			
	pH <sub>s</sub> =			

Tab. 3. Obliczone wartości poszczególnych indeksów

Indeks	Wartość		
	Woda 1	Woda 2	Woda 3
LSI (w oparciu o obliczone $pH_s$ )			
RSI (w oparciu o obliczone $pH_s$ )			
Indeks Larson-Skold'a			
Wskaźnik intensywności agresywności kwasowęglanowej			

Tab. 4. Opisowe przedstawienie właściwości korozyjnych wody wg poszczególnych kryteriów

Metoda/Kryterium	Opis		
	Woda 1	Woda 2	Woda 3
Wykres Tillmana			
Zestawienie twardości ogólnej i zawartości wolnego $CO_2$			
Porównanie $pH_s$ ze zmierzonym odczynem			
LSI			
RSI			
Larson-Skold Indeks			
Wskaźnik intensywności agresywności kwasowęglanowej			

**Tę kartkę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego**

Data:

Grupa:

Skład zespołu:

Przygotowujący sprawozdanie:

Pozostali członkowie zespołu:

Nazwa i skład badanej wody mineralnej:

Parametr	Metodyka	Obserwacje/Wynik analizy- jednostka			
		Woda 1	Woda 2	Woda 3	
Rodzaj wody					
Odczyn					
Przewodnictwo					
Chlorki	Stężenie r-ru AgNO <sub>3</sub> :	Objętość zużytego r-ru AgNO <sub>3</sub> [ml]			
	Objętość próbki:				
Zasadowość	Stężenie r-ru HCl:	Objętość zużytego r-ru HCl [ml]			
	Objętość próbki:				
Wolny CO <sub>2</sub>	Stężenie r-ru NaOH:	Objętość zużytego r-ru NaOH [ml]			
	Objętość próbki:				
Twardość ogólna	Stężenie r-ru wersenianu:	Objętość zużytego r-ru wersenianu [ml]			
	Objętość próbki:				
Twardość wapniowa	Stężenie r-ru wersenianu:	Objętość zużytego r-ru wersenianu [ml]			
	Objętość próbki:				
Zawartość Ca <sup>+2</sup> (fotometr)					
Temperatura					
Siarczany	Próbka nie rozcieńczona:				
	Próbki rozcieńczane (wpisać rozcieńczenie):	1.			
		2.			
		3.			
		4.			