

Robert Buchta, Wojciech Dąbrowski

Statystyczna metoda obliczania odczynu nasycenia wody węglanem wapnia

W badaniach terenowych niejednokrotnie trzeba szacunkowo określić wartości odczynu nasycenia wody (pH_n) węglanem wapnia w oparciu o dane fizyczno-chemiczne ujmowanych wód. Wartości pH_n można obliczyć w sposób dokładny – korzystając z programów numerycznych lub w sposób uproszczony – w oparciu o tabele zawarte w polskiej normie PN-72/C-04609 [1].

W niniejszej pracy omówiono prosty model statystyczny, umożliwiający – bez wsparcia ze strony techniki komputerowej – wyznaczenie z dużą dokładnością wartości odczynu nasycenia wody węglanem wapnia na potrzeby badań terenowych, na przykładzie ujęć zaopatrujących Kraków w wodę do picia i na potrzeby gospodarcze.

Podstawy teoretyczne modelu statystycznego

W latach 80. opracowano dla rzek Florydy wzór na obliczanie wartości odczynu nasycenia wody węglanem wapnia, w którym uwzględniono nie tylko wpływ temperatury i mocy jonowej roztworu wodnego, ale również kompleksów nieorganicznych, zwanych parami jonowymi [2]. W czasie prac skonstruowano i przetestowano kilka modeli statystycznych, służących do określenia wartości pH_n . W modelach tych uwzględniono powstawanie 11 rodzajów par jonowych. W badaniach empirycznych zależności pomiędzy zmienną zależną (pH_n) i zmiennymi niezależnymi wykorzystano metodę regresji. Dla każdego opracowanego modelu wyznaczono współczynnik determinacji R^2 , który traktowano jako miarę dokładności modelu. Skonstruowane modele statystyczne zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Modele statystyczne służące do wyznaczenia wartości pH_n [2]

Model matematyczny	R^2
Oparty na prostych kombinacjach: $pH_n = \gamma_0 + \gamma_1[SP] + \gamma_2[Ca^{2+}] + \gamma_3[Mg^{2+}] + \gamma_4[Na^+] + \gamma_5[Z] + \gamma_6[SO_4^{2-}] + \gamma_7[Cl^-] + \gamma_8[F^-] + \gamma_9[pH]$	0,81
Wykorzystujący funkcje odwrotne: $pH_n = \beta_0 + \beta_1[SP]^{-1} + \beta_2[Ca^{2+}]^{-1} + \beta_3[Mg^{2+}]^{-1} + \beta_4[SO_4^{2-}]^{-1} + \beta_5[Z]^{-1} + \beta_6[Tw]^{-1}$	0,87
Oparty na zależnościach logarytmicznych: $pH_n = \delta_0 + \delta_1 \lg[Ca^{2+}]_t + \delta_2 \lg[Mg^{2+}]_t + \delta_3 \lg[Z]_t + \delta_4 \lg[SO_4^{2-}]_t$ $pH_n = \delta_0 + \delta_1 \lg[SP] + \delta_2 \lg[Ca^{2+}]_t + \delta_3 \lg[Mg^{2+}]_t + \delta_4 \lg[Z]_t + \delta_5 \lg[SO_4^{2-}]_t$	0,974 0,978

Każdy z tych modeli testowano w pracy [2] przy wykorzystaniu parametrów fizyczno-chemicznych 150 próbek wód rzecznych pochodzących z Florydy. Z opracowanych modeli wybrano dwa, które charakteryzowały się największą wartością

współczynnika determinacji. Biorąc pod uwagę tę wartość wyodrębniono model logarytmiczny, cechujący się wartością R^2 równą 0,978 i uwzględniający wiele ważnych parametrów fizyczno-chemicznych wód. Dla modelu logarytmicznego określono postać wzoru do wyznaczania wartości odczynu nasycenia wody węglanem wapnia wg równania:

$$pH_n = \delta_0 + \delta_1 \lg[SP] + \delta_2 \lg[Ca^{2+}]_t + \delta_3 \lg[Mg^{2+}]_t + \delta_4 \lg[Z]_t + \delta_5 \lg[SO_4^{2-}]_t \quad (1)$$

gdzie:

SP – sucha pozostałość, g/m^3

Z – zasadowość, $gCaCO_3/m^3$

W powyższym równaniu indeks t oznacza całkowite stężenie wyznaczone analitycznie i wyrażone w g/m^3 (w wypadku zasadowości $gCaCO_3/m^3$). Model ten określa pH_n jako funkcję stężeń jonów wapnia, magnezu oraz siarczanów, zasadowości i suchej pozostałości, która pozwala w sposób pośredni uwzględnić moc jonową roztworu wodnego. Po wyznaczeniu dla badanych wód Florydy [2] współczynników empirycznych $\delta_0 + \delta_5$ wzór (1) przyjmuje następującą postać:

$$pH_n = 11,017 + 0,197 \lg[SP] - 0,995 \lg[Ca^{2+}]_t - 0,016 \lg[Mg^{2+}]_t - 1,041 \lg[Z]_t - 0,021 \lg[SO_4^{2-}]_t \quad (2)$$

Z analizy wartości wyznaczonych współczynników $\delta_0 + \delta_5$ wynika, iż największy udział w kształtowaniu odczynu nasycenia wody węglanem wapnia ma zasadowość i stężenie jonów wapnia. Jest to spostrzeżenie oczywiste zważywszy, że obydwie te wartości występują w podstawowych równaniach, z których oblicza się indeks nasycenia wg Langeliera [3]

(PN-72/C-04609). Znaczna zawartość jonów Mg^{2+} i SO_4^{2-} w wodach może wywierać zauważalny wpływ na wartości pH_n . W takich wodach zachodzi efektywnie proces tworzenia się par jonowych pomiędzy jonami Mg^{2+} oraz HCO_3^- i CO_3^{2-} , a także jonami Ca^{2+} i SO_4^{2-} .

Nie ma zgodności co do określenia procentowego udziału jonów wapnia związanego w parach jonowych. Zgodnie z badaniami [2] uważa się, że udział ten może wynieść około 15%,

natomiast w badaniach [4] stwierdzono, że aż około 27% całkowitego stężenia wapnia przypada na pary jonowe utworzone z udziałem jonów siarczanowych. W badaniach [5] wykazano, że udział jonów wapnia związanego w kompleksach w ujmowanych wodach nie przekraczał wartości 5%, natomiast wg pracy [6] w wodach bardzo zmineralizowanych dopuszcza się udział wapnia w parach jonowych sięgający nawet 40%.

Metodyka badań

Przyjmując proponowany w pracy [2] logarytmiczny model statystyczny, służący do określania wartości pH_n , rozpatrzone równanie (1) zaczerpnięte z tabeli 1. Dla modelu statystycznego opisanego równaniem (1) wyznaczono wartości współczynników $\delta_0 + \delta_5$, uwzględniając charakterystyczne parametry fizyczno-chemiczne wód ujmowanych dla zaopatrzenia Krakowa.

W pierwszym etapie prac obliczono wartości odczynów nasycenia wody węglanem wapnia dla poszczególnych próbek wód pochodzących z różnych ujęć zaopatrujących Kraków w wodę wodociągową. W tym celu posłużono się następującym wzorem [7], zakładając w programie komputerowym wartości temperatur wody: 5, 10, 15, 20 i 25 °C:

$$pH_n = pK_2' + p[Ca^{2+}] - pK_s' + p(2[Z] - [OH^-] + [H_3O^+]) - p(2K_2'/[H_3O^+]) - pf_m \quad (3)$$

gdzie:

$p = -\lg$

K_2 – druga stała dysocjacji kwasu węglowego

$K_2' = K_2/f_d$

K_s – iloczyn rozpuszczalności węglanu wapnia

$K_s' = K_s/f_d^2$

$[Ca^{2+}]$ – stężenie wolnych jonów wapnia, mol/dm³

Z – zasadowość ogólna, mol/dm³

$[OH^-]$ – stężenie jonów hydroksylowych, mol/dm³

$[H_3O^+]$ – stężenie jonów hydroniowych, mol/dm³

f_m, f_d – współczynniki aktywności jonów odpowiednio jedno- i dwuwartościowych

Z uwagi na występowanie naturalnej tendencji do tworzenia trwałych kompleksów jonów Ca^{2+} z ligandami zawierającymi atomy tlenu [8], wyznaczono w równaniu (3) stężenie wolnych jonów wapnia przez odjęcie od całkowitego stężenia $[Ca^{2+}]_T$ sumy stężeń par jonów, w których uczestniczy jon Ca^{2+} :

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_T - [CaOH]^+ - [CaHCO_3]^+ - [CaCO_3]^0 - [CaSO_4]^0 \quad (4)$$

Korzystając ze wzoru na stałe trwałości zebrane w tabeli 2, równanie (4) przekształcono do postaci:

$$[Ca^{2+}] = \frac{[Ca^{2+}]_T}{\left(1 + \frac{K_w'K_3'}{[H_3O^+]} + K_4'\alpha_1 C_T + K_5'\alpha_2 C_T + K_6'[SO_4^{2-}]\right)} \quad (5)$$

wprowadzając następujące oznaczenia:

α_1, α_2 – ułamki form węglanowych występujących w roztworze, odpowiednio w postaci HCO_3^- i CO_3^{2-} , wyrażonych następującymi wzorami [9]:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{[H_3O^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H_3O^+]} + 1} \quad (6)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\frac{[H_3O^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + 1} \quad (7)$$

C_T jest całkowitym stężeniem węgla nieorganicznego obliczonym ze wzoru [5]:

$$C_T = [H_2CO_3] + [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (8)$$

K_w oznacza iloczyn jonowy wody:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]f_m^2 \quad (9)$$

$$K_w' = K_w/f_m^2$$

K_3', K_4', K_5', K_6' – zgodnie z oznaczeniami w tabeli 2

Tabela 2. Zestawienie stałych trwałości kompleksów wapnia i magnezu w temperaturze 25 °C [7]

Stała trwałości	Wartość
$K_3' = f_d K_3 = \frac{[CaOH]^+}{[Ca^{2+}][OH^-]}$	19,90
$K_4' = f_d K_4 = \frac{[CaHCO_3]^+}{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}$	10,36
$K_5' = f_d^2 K_5 = \frac{[CaCO_3]^0}{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}$	1421,04
$K_6' = f_d^2 K_6 = \frac{[CaSO_4]^0}{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}$	208,87
$K_8' = f_d K_8 = \frac{[MgHCO_3]^+}{[Mg^{2+}][HCO_3^-]}$	11,63
$K_9' = f_d^2 K_9 = \frac{[MgCO_3]^0}{[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]}$	970,87

We wzorach (6) i (7) przez K_1 oznaczono pierwszą stałą dysocjacji kwasu węglowego:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]f_m^2}{[H_2CO_3]^*} \quad (10)$$

gdzie:

$$[H_2CO_3]^* = [CO_2] + [H_2CO_3] \quad (11)$$

Dla mocy jonowej roztworu wodnego $I < 0,5$ M współczynniki aktywności wyznaczono w oparciu o wzór Daviesa [10]:

$$\lg(f_i) = -AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (12)$$

gdzie:

$$A = 1,82 \cdot 10^6 (ET)^{-1,5}$$

$$E = 60954 / (T + 116) - 68,937 \quad [11]$$

T – temperatura, K

Z_i – wartościowość i-tego jonu

I – moc jonowa roztworu, mol/dm³

Ponadto dla uproszczenia zapisu założono, że współczynniki aktywności jonów o tej samej wartościowości są sobie równe. Założenie to można przyjąć za słuszne co najmniej dla wartości mocy jonowej roztworu wodnego poniżej 0,1 M.

W oparciu o obliczoną zgodnie ze wzorem (3) wartość pH_n wyznaczano indeks nasycenia wg Langeliera, wykorzystując w tym celu następującą zależność [3]:

$$I_n = pH - pH_n \quad (13)$$

gdzie:

pH – rzeczywisty odczyn wody

pH_n – odczyn wody znajdującej się w stanie równowagi z $CaCO_3$

Ponadto w obliczeniach pH_n według wzoru (3) wprowadzono poprawkę na wartość zasadowości w związku z występowaniem par jonów. Zgodnie z definicją zasadowości dla układów zamkniętych przyjmuje się, że decydujące znaczenie w kształtowaniu zasadowości w zależności od odczynu wody odgrywają jony HCO_3^- , CO_3^{2-} oraz OH^- i dlatego też w obliczeniach korzysta się z następującego wzoru [7]:

$$Z = 0,5[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + 0,5[OH^-] - 0,5[H_3O^+] \quad (14)$$

Jeżeli jednak w roztworze znajdują się w znacznych stężeniach inne aniony poza HCO_3^- , CO_3^{2-} i OH^- , konieczne staje się uwzględnienie ich obecności we wzorze określającym zasadowość. Dla wód zawierających ortofosforany, nadchlorany, związki amonu, krzem i jednowartościowe formy kwasów organicznych (KO^-), wzór na zasadowość przyjmuje postać [12]:

$$2[Z] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OCl^-] + 2[HPO_4^{2-}] + [KO^-] + [NH_4^+] + [H_3SiO_4^-] + [OH^-] - [H_3O^+] \quad (15)$$

Budując wzór (15) pominięto obecność takich jonów jak PO_4^{3-} i $H_2SiO_4^{2-}$, gdyż ich stała dysocjacji była mała przy wartościach odczynu charakterystycznych dla ujmowanych wód.

W badanych wodach zasilających zakłady wodociągowe w Krakowie z oczywistych względów nie występowały jony OCl^- , a ponadto na podstawie analiz fizyczno-chemicznych stwierdzono, że wpływ jonów HPO_4^{2-} , NH_4^+ , $H_3SiO_4^-$, KO^- był zaniedbywalnie mały. Dlatego w celu określenia stężenia wolnych jonów mających wpływ na wartość zasadowości obliczonej zgodnie z (14) zastosowano następujące uproszczone wyrażenia algebraiczne [2]:

$$[HCO_3^-] = [HCO_3^-]_T - [CaHCO_3]^+ - [MgHCO_3]^+ \quad (16)$$

$$[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]_T - [CaCO_3]^0 - [MgCO_3]^0 \quad (17)$$

Wyliczone wartości stężeń wolnych jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} użyto do oszacowania wartości zasadowości zgodnie z zależnością (14), a następnie skorygowaną w ten sposób wartość zasadowości wstawiano do równania (3).

Obliczone ze wzoru (3) za pomocą wzorów (5), (6), (7), (12), (14), (16), (17) wartości odczynu nasycenia wody węglanem wapnia posłużyły najpierw do tarowania, a później do testowania statystycznego modelu opisanego równaniem (1). Wartości współczynników regresji ($\delta_0 + \delta_5$) estymowano metodą najmniejszych kwadratów [13], wykorzystując w tym celu program Statgraphics. Dla każdego uzyskanego zestawu wartości współczynników empirycznych wyznaczono także wartość współczynnika determinacji. Następnie dokonano porównania wartości odczynów nasycenia wody węglanem wapnia uzyskanych przy zastosowaniu równania (3) oraz równania statystycznego (1) i określono różnicę pomiędzy tymi dwiema wartościami.

W niektórych zagadnieniach praktycznych brakuje pełnej analizy składu wody i wówczas zastosowanie mogą mieć modele statystyczne ujmujące jedynie podstawowe wielkości, od których zależy odczyn nasycenia wody węglanem wapnia i które występują bezpośrednio we wzorze (3) oraz w normie PN-72/C-04609 [1]. W obliczeniach tych nie uwzględnia się tzw. efektu par jonów i model logarytmiczny sprowadza się wówczas do równania:

$$pH_n = \delta_0 + \delta_1 \lg[SP] + \delta_2 \lg[Ca^{2+}]_t + \delta_3 \lg[Z]_t \quad (18)$$

Dla powyższego uproszczonego modelu statystycznego i dla temperatury 15 °C wyznaczono współczynniki regresji i wartość współczynnika determinacji, w oparciu o skład fizyczno-chemiczny wód ujmowanych dla zaopatrzenia Krakowa.

Wyniki badań

W oparciu o zestawy parametrów wód pochodzących z poszczególnych ujęć, uzyskane od MPWiK w Krakowie, obliczono z równania (3) wartości pH_n dla temperatur 5, 10, 15, 20 oraz 25 °C. Uzyskane wartości odczynów nasycenia wody węglanem wapnia dla temperatury 25 °C zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości pH_n dla wód ujmowanych dla zaopatrzenia Krakowa w 1994 r. (25 °C)

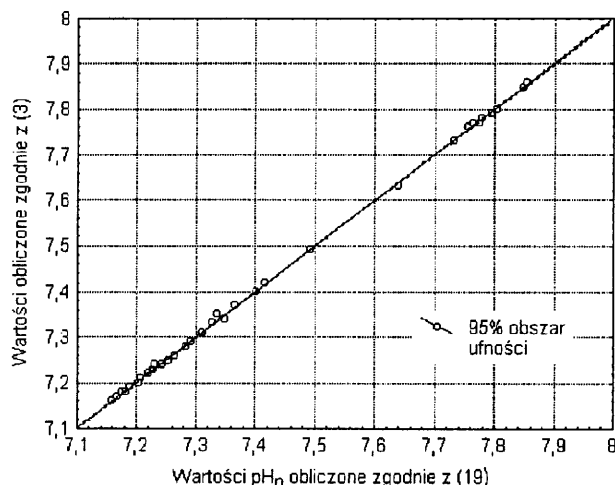
Miesiąc	„Raba”	„Rudawa”	„Dłubnia”	„Sanka”
Styczeń	7,77	7,21	7,20	7,33
Marzec	7,73	7,22	7,18	7,42
Czerwiec	7,85	7,25	7,16	7,34
Sierpień	7,78	7,28	7,25	7,63
Grudzień	7,77	7,20	7,17	7,40

Dla próbek wody, których wartości pH_n zebrano w tabeli 3, wykorzystując metodę regresji wyznaczono wartości poszczególnych współczynników ($\delta_0 + \delta_5$) równania (1), otrzymując:

$$pH_n = 10,867 + 0,214 \lg[SP] - 1,003 \lg[Ca^{2+}]_t + 0,001 \lg[Mg^{2+}]_t - 0,960 \lg[Z]_t - 0,049 \lg[SO_4^{2-}]_t \quad (19)$$

Porównanie wartości pH_n uzyskanych z numerycznego rozwiązania równania uwikłanego (3) oraz wartości pH_n wyznaczonych przy zastosowaniu równania (1), pozwoliło wyznaczyć maksymalną różnicę w wartościach odczynu nasycenia wody węglanem wapnia pomiędzy obliczeniami prowadzonymi w oparciu o termodynamiczne równania równowagowe i o model statystyczny (tab.4, rys.1). Dla 60 badanych próbek różnice te ani razu nie przekroczyły 0,02 jednostki, a współczynnik determinacji dla tej zależności wyniósł 0,9988.

Wzory statystyczne opracowane dla wszystkich surowych wód powierzchniowych zaopatrujących Kraków (dla temperatur 5, 10, 15, 20 °C), wraz ze stosownymi wartościami współczynników determinacji, podano w tabeli 5.



Rys. 1. Dopasowanie wartości pH_n wyznaczonych w oparciu o model statystyczny

Tabela 4. Wartości pH_n uzyskane przy wykorzystaniu programu numerycznego uwzględniającego tzw. efekt par jonów (3) oraz przy zastosowaniu równania (19)

Miesiąc	„Raba”		„Rudawa”		„Dłubnia”		„Sanka”	
	pH_n wg (3)	pH_n wg (19)	pH_n wg (3)	pH_n wg (19)	pH_n wg (3)	pH_n wg (19)	pH_n wg (3)	pH_n wg (19)
Styczeń	7,77	7,77	7,21	7,21	7,20	7,20	7,33	7,32
Marzec	7,73	7,73	7,22	7,22	7,18	7,18	7,42	7,41
Czerwiec	7,85	7,84	7,25	7,25	7,16	7,16	7,34	7,35
Sierpień	7,78	7,78	7,28	7,28	7,25	7,25	7,63	7,64
Grudzień	7,77	7,77	7,20	7,19	7,17	7,16	7,40	7,40

Tabela 5. Równania statystyczne charakteryzujące wartości pH_n dla wody z ujęć zaopatrujących Kraków

Temperatura i odpowiadające jej równanie statystyczne	R^2
$t=5\text{ }^{\circ}\text{C}$ $pH_n = 11,327 + 0,231\lg[SP] - 1,011\lg[Ca^{2+}]_t - 0,009\lg[Mg^{2+}]_t - 0,985\lg[Z]_t + 0,068\lg[SO_4^{2-}]_t$	0,999
$t=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ $pH_n = 11,195 + 0,242\lg[SP] - 1,018\lg[Ca^{2+}]_t - 0,016\lg[Mg^{2+}]_t - 0,976\lg[Z]_t + 0,056\lg[SO_4^{2-}]_t$	0,999
$t=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ $pH_n = 11,089 + 0,227\lg[SP] - 0,999\lg[Ca^{2+}]_t - 0,004\lg[Mg^{2+}]_t - 0,978\lg[Z]_t + 0,053\lg[SO_4^{2-}]_t$	0,999
$t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $pH_n = 10,948 + 0,207\lg[SP] - 1,012\lg[Ca^{2+}]_t - 0,004\lg[Mg^{2+}]_t - 0,945\lg[Z]_t + 0,061\lg[SO_4^{2-}]_t$	0,998

Tabela 6. Równania statystyczne charakteryzujące wody z poszczególnych ujęć zaopatrujących Kraków (temp. 25 °C)

Ujęcie i odpowiadające mu równanie statystyczne	R^2
„Raba” $pH_n = 11,001 + 0,18\lg[SP] - 0,977\lg[Ca^{2+}]_t + 0,040\lg[Mg^{2+}]_t - 0,977\lg[Z]_t + 0,058\lg[SO_4^{2-}]_t$	0,992
„Rudawa” $pH_n = 10,867 + 0,209\lg[SP] - 0,907\lg[Ca^{2+}]_t + 0,046\lg[Mg^{2+}]_t - 0,899\lg[Z]_t - 0,040\lg[SO_4^{2-}]_t$	0,997
„Dłubnia” $pH_n = 10,947 + 0,273\lg[SP] - 0,903\lg[Ca^{2+}]_t + 0,009\lg[Mg^{2+}]_t - 1,104\lg[Z]_t - 0,011\lg[SO_4^{2-}]_t$	0,993
„Sanka” $pH_n = 10,638 + 0,206\lg[SP] - 0,9\lg[Ca^{2+}]_t + 0,003\lg[Mg^{2+}]_t - 0,964\lg[Z]_t + 0,078\lg[SO_4^{2-}]_t$	0,999

Wykorzystując ponownie metodę regresji określono następnie wzory statystyczne dla każdego ujęcia wody przy założeniu, iż temperatura wody jest równa 25 °C (tab.6).

Na przykładzie ujęcia „Rudawa” przeprowadzono porównanie wartości pH_n uzyskanych w oparciu o indywidualny wzór statystyczny oraz obliczonych komputerowo dla zestawu parametrów fizyczno-chemicznych z lat 1994 i 1995 (tab.7).

Tabela 7. Wartości pH_n , uzyskane zgodnie z tabelą 6 i obliczone z równania (3), dla ujęcia „Rudawa”

Miesiąc	1994 r.		1995 r.	
	pH_n wg (3)	pH_n wg tab.6	pH_n wg (3)	pH_n wg tab.6
Styczeń	7,21	7,21	7,17	7,16
Marzec	7,22	7,22	7,18	7,18
Czerwiec	7,25	7,25	7,17	7,17
Sierpień	7,28	7,28	7,27	7,27
Grudzień	7,20	7,19	7,25	7,25

Stwierdzono, że największa różnica pomiędzy wartościami pH_n wyznaczonymi dwiema metodami dla temperatury 25 °C nie przekraczała 0,01 jednostki. Podobnie dla temperatur 5, 10, 15 i 20 °C różnice w wartościach pH_n wyznaczonych w oparciu o równanie (3) i odpowiedni wzór statystyczny z tabeli 6 nie przekroczyły 0,03 jednostki.

Dla uproszczonego modelu statystycznego (18), który zawiera jedynie podstawowe parametry jakościowe wody dla wyznaczenia jej odczynu nasycenia węglanem wapnia, wyznaczono wartości współczynników δ_0 , δ_1 , δ_2 i δ_3 , otrzymując:

$$pH_n = 11,230 + 0,496\lg[SP] - 1,419\lg[Ca^{2+}]_t - 1,010\lg[Z]_t \quad (20)$$

Wyniki obliczeń odczynów nasycenia wody węglanem wapnia dla próbek wód surowych, z wykorzystaniem wzoru statystycznego (20) oraz dokonanych zgodnie z przepisem zawartym w normie PN-72/C-04609, zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Wartości pH_n uzyskane według polskiej normy PN-72/C-04609 oraz obliczone ze wzoru statystycznego (20) dla poszczególnych ujęć krakowskich w 1994 r.

Miesiąc	„Raba”		„Rudawa”		„Dłubnia”		„Sanka”	
	pH_n wg (3)	pH_n wg (20)	pH_n wg (3)	pH_n wg (20)	pH_n wg (3)	pH_n wg (20)	pH_n wg (3)	pH_n wg (20)
Styczeń	7,90	7,91	7,20	7,24	7,28	7,27	7,38	7,37
Marzec	7,90	7,88	7,25	7,25	7,20	7,23	7,50	7,47
Czerwiec	8,00	7,99	7,40	7,31	7,20	7,21	7,40	7,42
Sierpień	7,90	7,90	7,30	7,33	7,30	7,34	7,70	7,71
Grudzień	7,90	7,90	7,25	7,23	7,20	7,22	7,50	7,47

W badanym okresie największa różnica pomiędzy wartościami odczynów nasycenia wody węglanem wapnia uzyskanych dwiema metodami nie przekroczyła 0,1 jednostki. Wartość współczynnika determinacji dla modelu (20) wyniosła 0,985.

Podsumowanie

Niewątpliwą zaletą modelu statystycznego jest to, że pozwala on uwzględnić efekt tworzenia się par jonowych, przy zachowaniu łatwości prowadzonych obliczeń. Badania wykazały, że dla temperatur $5+25^\circ\text{C}$ otrzymuje się wyniki obliczeń nie różniące się od wyników uzyskanych przy wykorzystaniu techniki komputerowej więcej niż o 0,02 jednostki.

Równanie (19) cechuje się dokładnością wystarczającą dla potrzeb badań terenowych. Pomimo wyjątkowo dobrej zgodności modelu statystycznego z wynikami dokładnych obliczeń równowagowych, uwzględniających efekt tworzenia kompleksów nieorganicznych, należy jednak pamiętać o ograniczeniach w jego zastosowaniach, które wynikają z charakteru modeli stochastycznych w ogólności. Tak więc opracowane wzory (19) i (20) oraz zebrane w tabelach 5 i 6 zachowują słuszność jedynie dla przebadanych wód surowych, a w szczególności nie mogą być stosowane w odniesieniu do wód uzdatnionych w procesie koagulacji. Mogą również wystąpić incydentalne zmiany w jakości wód, przy których opracowane równania statystyczne będą niedokładne.

Uproszczony model statystyczny (20) umożliwia dokonanie oceny surowych wód pod względem zdolności do wytrącania bądź rozpuszczania węglanu wapnia w temperaturze 15°C , a więc zbliżonej do temperatury osiąganej przez nie w polskich warunkach w sezonie letnim. Przyjęcie w uproszczonym modelu takiej wartości temperatury podyktowane było również możliwością dokonania porównania wartości pH_n obliczonych zgodnie ze wzorem (20) z wartościami uzyskanymi w oparciu o funkcjonujące dla tej temperatury w literaturze zachodniej nomogramy Caldwell-Lawrence'a.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki przy zastosowaniu opracowanych modeli statystycznych (tab.6) wykazano, że budowa modelu indywidualnego dla poszczególnych ujęć wody nie zwiększa znacząco dokładności obliczeń pH_n . Należy jednak podkreślić, że modele indywidualne opracowano dla 24 próbek wody pochodzących z określonego ujęcia, natomiast model globalny przy wykorzystaniu 60 próbek.

Z analizy wartości współczynników regresji wynika, że decydujący wpływ na wartość odczynu nasycenia wody

węglanem wapnia w warunkach ujęć krakowskich miało całkowite stężenie jonów wapnia oraz zasadowość. Nieco mniejsza była rola stopnia mineralizacji wody (sucha pozostałość po prażeniu), jednakże jej wpływ przewyższał sumaryczny wpływ zawartości jonów Mg^{2+} i SO_4^{2-} .

Autorzy poczuwają się do miłego obowiązku podziękowania kierownikowi laboratorium MPWiK w Krakowie, Panu mgr. Mariuszowi Olko, za udostępnienie wyników analiz fizyko-chemicznych wody.

Publikacja powstała na podstawie badań wykonanych w ramach projektu badawczego KBN nr 3 T09C 074 14.

LITERATURA

1. Norma PN-72/C-04609: Woda i ścieki, wstępna jakościowa ocena korozyjnego działania zimnych wód naturalnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej i ocynkowanej.
2. R. A. PISIGAN, J. E. SINGLEY: Calculating the pH of calcium carbonate saturation. Journal AWWA, 1985, Vol. 77, No. 10, pp. 83–91.
3. W. F. LANGEIER: The analytical control of anti-corrosion water treatment. Journal AWWA, 1936, Vol. 28, No. 10, p. 1500.
4. T. M. L. WIGLEY: Ion pairing and water quality measurements. Can. Jour. Earth. Sci., 1971, No. 8, p. 468.
5. W. STUMM, J. J. MORGAN: Aquatic chemistry. Wiley, New York 1981, pp. 151–152.
6. J. DOJLIDO: Chemia wody. Arkady, Warszawa 1987.
7. L. D. BENEFIELD, J. F. JUDKINS, B. L. WEAND: Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall Inc., Englewoods Cliffs, New Jersey 1982.
8. H. ROSSOTI: Równowagi jonowe. PWN, Warszawa 1983, ss. 86–87.
9. J. E. PANKOW: Aquatic Chemistry Concepts. Lewis Publishers, Michigan 1991, pp. 177–178.
10. W. DĄBROWSKI: Ocena korozyjności wód w stosunku do urządzeń wodociągowych. Mat. konf. „Nowe materiały i urządzenia w wodociągach i kanalizacji”, Kielce–Cedzyna 1996, ss. 170–171.
11. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC 1989, pp. 2–43.
12. J. A. BORCHARDT, G. WALTON: Water Quality and Treatment. McGraw-Hill, American Water Works Association, 1990, pp. 1088–1090.
13. E. DRABIK: Statystyczna analiza danych za pomocą komputerowych procedur statystycznych. Wyd. Politechniki Białostockiej, Białystok 1992, ss. 61–66.

Statistical Methods of Predicting the Langelier Saturation Index for Cracow's Drinking Water Intakes

A simple model was developed in order to determine the Langelier Saturation Index for all intakes belonging to the water supply system of the city of Cracow. The model incorporates not only the ionic strength of the water but also the ion-pair effects,

thus providing a high accuracy of computations. The simple formulas included in the model can be used for hand-made calculations of the Langelier Saturation Index.