

*dwutlenek węgla, aparat Karat, wody mineralne, szczawa*

Stanisław ŻAK\*

## OZNACZANIE ZAWARTOŚCI DWUTLENKU WĘGLA W WODZIE ZA POMOCĄ APARATU KARAT

W artykule omówiono całokształt zagadnień związanych z oznaczaniem zawartości gazów w aparacie Karat. Przedstawiono budowę aparatu, techniczny sposób wykonywania pomiarów, teoretyczne podstawy obliczeń zawartości gazu w cieczy za pomocą wskazań aparatu, dokładność uzyskiwanych wyników. Szczególną uwagę zwrócono na metodę obliczeń zawartości dwutlenku węgla w wodzie, wprowadzoną przez Freseniusa i Grünhuta. Wszystkie istniejące wyniki w uzdrowiskach opierają się na tej metodzie. Metodę tę poddano krytycznej analizie i zaproponowano nowe, teoretyczne podstawy obliczeń uwzględniające dodatkowo wpływ ciśnienia atmosferycznego, wpływ zróżnicowania stężenia dwutlenku węgla w wypieranej wodzie oraz wpływu rozpuszczalności w wodzie gazów atmosferycznych. Dokonano analizy dokładności nowej metody oznaczeń związanych z przyjętym modelem odgazowania, niepewnością pomiarową i pobieraniem prób do badań. Przeprowadzono ocenę wpływu poszczególnych, mierzonych wielkości na niepewności pomiarowe.

Nowy sposób obliczeń daje wyższe wartości oznaczeń niż sposób przedstawiony przez Freseniusa i Grünhuta. Nie wymaga on już stosowania empirycznych poprawek zwiększających teoretycznie obliczone stężenia gazu w wodzie.

### 1. BUDOWA APARATU I SPOSÓB WYKONYWANIA POMIARÓW

Aparat ten stworzył pod koniec XIX w. w Niemczech E. Reichardt, a następnie udoskonalił P. Härtl z Bad Kissingen. W związku z metodyką oznaczania aparat pierwotnie był zwany „wytrząsaczem”. Jego produkcję rozpoczęła firma J. & H. Lieberg z Cassel, i nadała mu obecnie stosowaną nazwę.

Karat składa się z przezroczystego korpusu w kształcie walca (rys. 1.). Jego wnętrze podzielone jest na dwie części. Dolna, większa część jest wyskalowana co  $1 \text{ cm}^3$ .

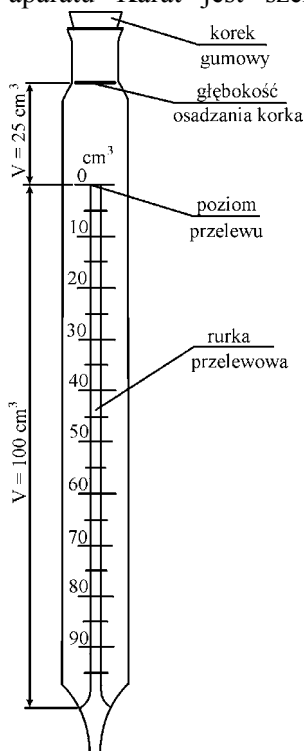
W części tej umieszcza się próbkę badanej wody. Górna, mniejsza część wypełniana jest na początku badania powietrzem atmosferycznym. Przez dno korpusu przechodzi niewielkiej średnicy rurka przelewowa. Górny koniec rurki ma zakończenie na

---

\* Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, pl. Teatralny 2, 50-051 Wrocław;  
e-mail: stanislaw.zak@pwr.wroc.pl

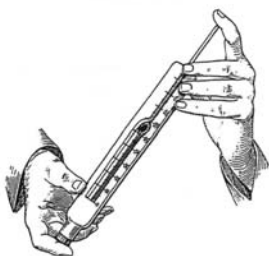
początku skali wskazującym  $0 \text{ cm}^3$ . W przeszłości wewnątrz aparatu umieszczano termometr. Korpus ma ok. 24 cm długości i ok. 3 cm średnicy. Jego wnętrze ma objętość  $125 \text{ cm}^3$ , przy czym dolna część ma objętość  $100 \text{ cm}^3$ , a górna  $25 \text{ cm}^3$ .

Techniczny sposób oznaczania zawartości wolnego  $\text{CO}_2$  w wodzie za pomocą aparatu Karat jest szeroko omawiany w literaturze (Ciężkowski i in., 2002;



Rys. 1. Aparat Karat (wg BN-74/9561-03).  
Fig. 1. The Karat apparatus (after BN-74/9561-03).

Dominikiewicz, 1951; Krajča, 1977; Madeyski, 1958), a także zawiera go nieobowiązująca już norma BN-74/9561-03. Przed przystąpieniem do pomiarów należy wyrównać temperaturę aparatu z temperaturą badanej wody. Następnie pobrać próbkę wody trzymając aparat pionowo tak, aby wylot rurki przelewowej znajdował się na dole. Napełnianie aparatu wodą, należy prowadzić w taki sposób, aby woda spokojnie spływała po ściankach korpusu lub też delikatnie aparat zanurzyć w wodzie. Aparat napełnia się całkowicie wodą łącznie z szyjką. Po jego napełnieniu jej nadmiar odpływa przez rurkę przelewową. W miejsce wypływającej wody do aparatu powinno dopływać czyste powietrze atmosferyczne (bez zwiększonej zawartości  $\text{CO}_2$ ). Po wypłynięciu nadmiaru wody jej poziom powinien wskazywać  $0 \text{ cm}^3$ . Zatyka się wówczas szyjkę aparatu korkiem. Następnie uszczelniając palcem wylot rurki przelewowej, odwraca się aparat tak, aby była ona skierowana do góry (rys. 2.). Przytrzymując korek palcem drugiej ręki, wykonuje się energicznie 20 wstrząsów aparatem w kierunku pionowym. Po wytrząsaniu, trzymając w dalszym ciągu aparat w pozycji pionowej, zwalnia się palec na rurce przelewowej, umożliwiając wypływ wody. Wytrząsanie przeprowadza się do momentu, kiedy z aparatu przestanie wypływać woda. Następnie aparat odwraca się do wyjściowego położenia, tj. korkiem do góry, i odczytuje się na skali objętość wypartej mieszaniny z dokładnością do  $1 \text{ cm}^3$ . Znając tę objętość oraz temperaturę badanej wody określano zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie.



Rys. 2. Sposób oznaczania zawartości dwutlenku węgla w wodzie za pomocą aparatu Karat (wg Freseniusa i Grünhuta, 1914).

Fig. 2. The way of determination of the carbon dioxide content in water sample by the use of Karat apparatus (after Fresenius and Grünhut, 1914).

## 2. METODA FRESENIUSA I GRÜNHUTA

Teoretyczny sposób oznaczania zawartości dwutlenku węgla w wodzie, na podstawie wskazań Karata, jako pierwsi opracowali Fresenius i Grünhut (1914). Ich rozwiązanie opiera się na prostym modelu odgazowania wody i nie uwzględnia wpływu ciśnienia na wyniki oznaczeń. Wychodząc z prawa Daltona wyznaczyli ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla  $P_{CO_2}$  po procesie wytrząsania, występujące w mieszaninie gazów w aparacie Karat

$$P_{CO_2} = P_n \cdot \frac{V_K}{V_o + V_K}$$

gdzie:  $P_n$  – ciśnienie normalne (1,01325 bar),  $V_K$  – wskazanie aparatu „Karat” (objętość wody wypartej przez gaz),  $V_o$  – objętość zajmowana przez gaz (powietrze atmosferyczne) na początku badania.

Na tej podstawie określili objętość gazu rozpuszczonej w wodzie. Zgodnie z prawem Henry’ego objętość gazu  $V_{CO_2w}$  zawartego w wodzie o objętości  $V_w$ , po procesie wytrząsania, odniesiona do temperatury pomiaru  $T$ , wynosi:

$$V_{CO_2w} = V_w \cdot \alpha_{CO_2} \cdot \frac{V_K}{V_o + V_K} \cdot \frac{T}{T_n}$$

gdzie:  $V_w$  - objętość wody poddana badaniu,  $\alpha_{CO_2}$  – współczynnik absorpcji Bunsena dla dwutlenku węgla,  $T_n$  – temperatura normalna (273,15 K).

Fresenius i Grünhut założyli, że stężenie dwutlenku węgla w wypartej z Karata wodzie jest takie samo jak w wodzie pozostającej w aparacie po całkowitym procesie wytrząsania. Stąd w powyższym równaniu  $V_w$  oznacza całkowitą objętość wody poddaną badaniu, a  $V_{CO_2w}$  objętość gazu zawartego w tej objętości. Jeśli objętość wody wprowadzanej do aparatu Karat wynosi 100 cm<sup>3</sup>, a objętość gazu nad wodą na początku badania 25 cm<sup>3</sup> to:

$$V_{CO_2w} = 100 \cdot \alpha_{CO_2} \cdot \frac{V_K}{25 + V_K} \cdot \frac{T}{T_n}$$

Wspomniani autorzy wykonali również porównawcze badania zawartości CO<sub>2</sub> w wodzie Karatem i metodami analitycznymi. Uzyskane wyniki wskazywały, że wyniki określone powyższym wzorem są zaniżone. Dlatego też obliczoną w ten sposób objętość gazu zawartą w wodzie zwiększyli o 10%. Stąd jako całkowitą objętość dwutlenku węgla  $V_{CO_2}$  w 100 cm<sup>3</sup> badanej wody przyjęli:

$$V_{CO_2} = V_K + 110 \cdot \alpha_{CO_2} \cdot \frac{V_K}{25 + V_K} \cdot \frac{T}{T_n} \quad (1)$$

Oczywiście objętość rozpuszczonego gazu w 1 dm<sup>3</sup> będzie dziesięciokrotnie większa.

$$v_{CO_2} = 10 \cdot V_K + 1100 \cdot \alpha_{CO_2} \cdot \frac{V_K}{25 + V_K} \cdot \frac{T}{T_n} \quad (2)$$

Na podstawie powyższego wzoru Fresenius i Grünhut sporządzili tabelę do określania objętości  $v_{CO_2}$  [cm<sup>3</sup>] wolnego CO<sub>2</sub> w 1 dm<sup>3</sup> wody w temperaturze pomiaru na podstawie wskazań objętości wypartej wody  $V_k$  [cm<sup>3</sup>] przez Karat. Wielu autorów (Dominikiewicz, 1951; Szmytówna, 1970) cytuje wspomnianą tabelę w wersji oryginalnej, bez zmian. Na jej podstawie została opracowana kolejna tabela wyrażająca zawartości CO<sub>2</sub> w wodzie w mg/dm<sup>3</sup>. Zawartość wyrażoną w tej tabeli uzyskiwano mnożąc zawartość  $v_{CO_2}$  przez gęstość gazu w warunkach normalnych wynoszącą 1,976 g/dm<sup>3</sup> (Madeyski, 1958), podczas gdy powinno się jeszcze dodatkowo pomnożyć przez stosunek  $T_n/T$ . Tabela taka jest również przedstawiona w nieobowiązującej już normie. Jest ona do dzisiaj wykorzystywana w badaniach terenowych i przez uzdrowiskowe zakłady górnicze eksploatujące szczawy. Stosuje się ją również do oznaczeń zawartości CO<sub>2</sub> w wodach mocno zmineralizowanych, o podwyższonym odczynie pH.

Opracowanie i stosowanie tabeli zgodnie z normą BN-74/9561-03 dodatkowo zwiększa wartość stężenia gazu w wodzie względem wartości proponowanych przez Fresenius'a i Grünhut'a. Wraz ze wzrostem temperatury od 273K do 313 K zwiększenie dochodzi do ok. 15%. W związku z tym w skrajnym przypadku wartości otrzymywane za pomocą przedstawionego, teoretycznego rozwiązania zwiększa się do 25%. Pomimo tego inni badacze (Fischer i Fischerová, 1987; Krajča, 1977; Łaukajtys, 1973) wskazują na niewielki błąd oznaczeń, z wykorzystaniem wspomnianej tabeli, rzędu ±5% względem wyników uzyskanych metodą analityczną (miareczkowania opisaną w PN-74/C-04547/01).

Stosowana tabela opiera się na rozwiązaniu posiadającym kilka istotnych wad. Rozwiązanie w szczególności nie uwzględnia:

- a) wpływu ciśnienia atmosferycznego na wynik oznaczenia,
- b) zróżnicowanego stężenia dwutlenku węgla w wodzie wypieranej z aparatu w poszczególnych etapach wytrąsania (Fischer i Fischerová, 1987),
- c) rozpuszczania się w próbce wody gazów atmosferycznych.

Przyjęcie uproszczonego modelu odgazowania wody, brak określenia wpływu ciśnienia na wynik oznaczeń, jak i niespójność oceny błędów w ocenie stosowanej metody były podstawową przyczyną głębszego zajęcia się problemem.

### 3. NOWA METODA OBLICZEŃ

Nowa metoda obliczeń zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodzie jest oparta na bardziej ogólnym modelu procesu wytrąsania. W teoretycznym rozwiązaniu zakłada się, że w podczas wytrąsania z wody wydziela się dwutlenek węgla,

natomiast w wodzie następuje rozpuszczanie gazów wchodzących w skład powietrza atmosferycznego tj. azotu, tlenu, argonu i in. Uwzględnia ono również zróżnicowane stężenie  $\text{CO}_2$  w wypieranej wodzie w poszczególnych etapach wytrąsania. Metoda opiera się na założeniach:

- w badanej wodzie rozpuszczony jest tylko jeden gaz, tj. dwutlenek węgla,
- proces wytrąsania nie powoduje wydzielania się związanego dwutlenku węgla,
- wszystkie rozpatrywane w rozwiązaniu gazy zachowują się jak gaz doskonały (obowiązuje równanie stanu gazu doskonałego),
- proces wytrąsania jest izotermiczny,
- rozpuszczalność gazów (wolnego dwutlenku węgla, azotu, tlenu, argonu i in.) w wodzie jest zgodna z prawem Henry'ego (oprócz wolnego dwutlenku węgla w wodzie może występować związany  $\text{CO}_2$ ),
- ciśnienie parcjalne poszczególnych gazów jest zgodne z prawem Daltona,
- proces wytrąsania prowadzi do ustalenia się stanu równowagi między gazami rozpuszczonymi w wodzie (wolnym dwutlenkiem węgla, azotem, argonem i in.), a gazami zawartymi w mieszaninie gazów ponad powierzchnią graniczną wody.

Przyjmijmy teraz, że poddajemy wytrąsaniu próbkę wody w aparacie Karat. Podczas wytrąsania z wody do przestrzeni zajętej przez powietrze atmosferyczne wydzieliła się dwutlenek węgla, natomiast występujące tu gazy będą rozpuszczały się w wodzie. Jeżeli po I-szym etapie wytrąsania sprężony gaz wypiera wodę o objętości  $V_1$ , to:

$$V_1 = V_{1\text{CO}_2} - V_{1\text{N}_2} - V_{1\text{O}_2} - V_{1\text{in.}} \quad (3)$$

gdzie:  $V_{1\text{CO}_2}$  – objętość wolnego dwutlenku węgla, jaka wydzieliła się z wody,  $V_{1\text{N}_2}$  – objętość azotu jaka rozpuściła się w wodzie,  $V_{1\text{O}_2}$  – objętość tlenu, jaka rozpuściła się w wodzie,  $V_{1\text{in.}}$  – objętość pozostałych gazów jaka rozpuściła się w wodzie.

Na podstawie równania stanu gazu doskonałego możemy określić ciśnienie  $P_1$ , jakie występuje w Karacie po I-szym etapie wytrąsania lecz przed wypuszczeniem wody:

$$P_1 = P \cdot \frac{V_o + V_1}{V_o}$$

gdzie:  $P$  – ciśnienie atmosferyczne,  $V_o$  – objętość zajmowana przez powietrze atmosferyczne na początku badania.

Przyjmując typową zawartość gazów w powietrzu atmosferycznym i stosując do nich prawo Daltona dla stanu po wytrąsaniu i wyparciu z aparatu wody mamy:

$$\frac{P_{1\text{CO}_2}^*}{P} = \frac{V_{1\text{CO}_2}}{V_o + V_1}$$

$$\frac{P_{1N_2}^*}{P} = \frac{V_o \cdot 0,7808 - V_{1N_2}}{V_o + V_1}$$

$$\frac{P_{1O_2}^*}{P} = \frac{V_o \cdot 0,2095 - V_{1O_2}}{V_o + V_1}$$

$$\frac{P_{1in.}^*}{P} = \frac{V_o \cdot 0,0097 - V_{1in.}}{V_o + V_1}$$

gdzie  $P_{1...}^*$  – ciśnienie cząstkowe gazu oznaczonego w dolnym indeksie po pierwszym wytrząsaniu i wyparciu wody.

Zakładając, że stężenia gazów w mieszaninie po I-szym etapie wytrząsania lecz przed wypływem wody były takie same, możemy dla takiego stanu obliczyć ciśnienia cząstkowe dwutlenku węgla  $P_{1CO_2}$  azotu  $P_{1N_2}$ , tlenu  $P_{1O_2}$  i pozostałych gazów  $P_{1in.}$

$$P_{1CO_2} = P_1 \cdot \frac{V_{1CO_2}}{V_o + V_1} = P \cdot \frac{V_{1CO_2}}{V_o}$$

$$P_{1N_2} = P \cdot \left( 0,7808 - \frac{V_{1N_2}}{V_o} \right)$$

$$P_{1O_2} = P \cdot \left( 0,2095 - \frac{V_{1O_2}}{V_o} \right)$$

$$P_{1in.} = P \cdot \left( 0,0097 - \frac{V_{1in.}}{V_o} \right)$$

Mając ciśnienia cząstkowe gazów ponad powierzchnią graniczną wody i zakładając, że w wyniku wytrząsania, przed wyparciem wody, ustalił się stan równowagi możemy z prawa Henry'ego obliczyć objętość poszczególnych gazów  $V_{1...}$ , które rozpuściły się w wodzie po I-szym etapie wytrząsania. I tak dla azotu mamy:

$$V_{1N_2} = V_w \cdot \alpha_{N_2} \cdot \left( 0,7808 - \frac{V_{1N_2}}{V_o} \right) \cdot \frac{T}{T_n}$$

a stąd:

$$V_{1N_2} = \frac{0,7808 \cdot T \cdot V_w \cdot \alpha_{N_2} \cdot V_o}{T_n \cdot V_o + T \cdot V_w \cdot \alpha_{N_2}}$$

gdzie  $\alpha_{N_2}$  – współczynnik Bunsena azotu dla temperatury pomiaru  $T$ .

W analogiczny sposób otrzymujemy:

$$V_{1O_2} = \frac{0,2095 \cdot T \cdot V_w \cdot \alpha_{O_2} \cdot V_o}{T_n \cdot V_o + T \cdot V_w \cdot \alpha_{O_2}}$$

$$V_{1in.} = \frac{0,0097 \cdot T \cdot V_w \cdot \alpha_{in.} \cdot V_o}{T_n \cdot V_o + T \cdot V_w \cdot \alpha_{in.}}$$

Ponieważ w innych gazach występujących w powietrzu atmosferycznym przeważa argon, który ma zbliżoną wartość współczynnika Bunsena do tlenu, a jego zawartość w powietrzu atmosferycznym wynosi ok. 1% obj., więc można połączyć dwa ostatnie człony i traktować argon i pozostałe gazy w dalszych obliczeniach tak jakby to był tlen. Stąd uwzględniając równanie (3) można określić objętość wydzielonego z wody dwutlenku węgla:

$$V_{1CO_2} = V_1 \cdot \left[ 1 + \frac{0,7808 \cdot T \cdot V_w \cdot \alpha_{N_2} \cdot V_o}{V_1 \cdot (T_n \cdot V_o + T \cdot V_w \cdot \alpha_{N_2})} + \frac{0,2192 \cdot T \cdot V_w \cdot \alpha_{O_2} \cdot V_o}{V_1 \cdot (T_n \cdot V_o + T \cdot V_w \cdot \alpha_{O_2})} \right] \quad (4)$$

a następnie wykorzystując prawo Daltona i Henry'ego (Atkins, 2001) obliczyć:

- masę dwutlenku węgla zawartą w wodzie  $m_{w1}$ , która wypłynęła z aparatu po pierwszym etapie wytrząsania:

$$m_{w1} = \rho_n \cdot V_1 \cdot \alpha_{CO_2} \cdot \frac{P_{1CO_2}}{P_n} = \rho_n \cdot V_1 \cdot \alpha_{CO_2} \cdot \frac{P}{P_n} \cdot \frac{V_{1CO_2}}{V_o}$$

- masę dwutlenku węgla zawartą w wodzie, która pozostała w aparacie:

$$m_{w1} = \rho_n \cdot (V_w - V_1) \cdot \alpha_{CO_2} \cdot \frac{P_{1CO_2}}{P_n} = \rho_n \cdot (V_w - V_1) \cdot \alpha_{CO_2} \cdot \frac{P}{P_n} \cdot \frac{V_{1CO_2}}{V_o}$$

- masę dwutlenku węgla zawartą w Karacie w mieszaninie gazów:

$$m_{g1} = \rho_n \cdot \frac{P}{P_n} \cdot \frac{T_n}{T} \cdot V_{1CO_2}$$

Sumując określone wyżej masy można obliczyć całkowitą masę dwutlenku węgla w próbce wody:

$$m_1 = m_{w1} + m_{p1} + m_{g1} = \rho_n \cdot \left( \frac{V_w}{V_o} \cdot \alpha_{CO_2} + \frac{T_n}{T} \right) \cdot \frac{P}{P_n} \cdot V_{1CO_2}$$

Stąd masa CO<sub>2</sub> zawarta w 1 dm<sup>3</sup> wody  $c_{CO_2}$  (zawartość mg/dm<sup>3</sup>) wynosi:

$$c_{CO_2} = b \cdot \rho_n \cdot \left( \frac{V_w}{V_o} \cdot \alpha_{CO_2} + \frac{T_n}{T} \right) \cdot \frac{P}{P_n} \cdot V_{1CO_2} = b \cdot \rho_n \cdot \left( \frac{V_w}{V_o} \cdot \alpha_{CO_2} + \frac{T_n}{T} \right) \cdot \frac{P}{P_n} \cdot V_1 \cdot \left[ 1 + \frac{0,7808 \cdot T \cdot V_w \cdot \alpha_{N_2} \cdot V_o}{V_1 \cdot (T_n \cdot V_o + T \cdot V_w \cdot \alpha_{N_2})} + \frac{0,2192 \cdot T \cdot V_w \cdot \alpha_{O_2} \cdot V_o}{V_1 \cdot (T_n \cdot V_o + T \cdot V_w \cdot \alpha_{O_2})} \right] \quad (5)$$

gdzie:  $b$  - stosunek objętości 1dm<sup>3</sup> do objętości  $V_w$  ( $b = 1000/V_w$ ),  $\rho_n$  – gęstość CO<sub>2</sub> odniesiona do warunków normalnych (1,977 mg/cm<sup>3</sup>),  $V_w$  – objętość próbki wody wprowadzana do Karata (w standardowej wersji wynosi 100 cm<sup>3</sup>),  $\alpha_{..}$  – współczynnik absorpcji Bunsena gazu oznaczonego w dolnym indeksie,  $V_o$  – objętość przestrzeni zajmowana przez powietrze atmosferyczne na początku badania (w standardowej wersji wynosi 25 cm<sup>3</sup>),  $T_n$  – temperatura normalna (273,15 K),  $T$  – temperatura wody w trakcie pomiaru [K],  $P$  - ciśnienie atmosferyczne [bar],  $P_n$  – ciśnienie normalne (1,01325 bar),  $V_{1CO_2}$  – objętość wydzielonego z wody dwutlenku węgla po pierwszym etapie wytrząsania [cm<sup>3</sup>],  $V_1$  – objętość wody wypartej w I-szym etapie wytrząsania [cm<sup>3</sup>].

Widać więc, że mając wskazanie Karata po pierwszym wytrząsaniu można oznaczyć zawartość dwutlenku węgla w wodzie uwzględniając wartość ciśnienia atmosferycznego oraz rozpuszczalność w wodzie gazów atmosferycznych.

Wykonywanie pomiarów aparatem Karat przeprowadza się zwykle w 4 do 6 etapach wytrząsania, tj. do momentu, aż woda przestanie wypływać. Ma to swoje uzasadnienie w dokładności oznaczeń. Wartość  $V_1$  jest mniejsza od  $V_k$  często dwukrotnie więc dokładność oznaczeń na podstawie  $V_k$  jest wyższa.

Aby oznaczyć stężenie CO<sub>2</sub> w wodzie mając daną sumaryczną objętość wypartej wody po wielu etapach wytrząsania  $V_k$ , niezbędne jest wykorzystanie procedur iteracyjnych. Taką procedurę autor stworzył w arkuszu kalkulacyjnym Excel. Opiera się ona na bilansie mas gazów atmosferycznych i CO<sub>2</sub> po każdym etapie wytrząsania. Za jej pomocą obliczane są wartości na podstawie tradycyjnie stosowanej procedury wytrząsania tzn. wielokrotnego wytrząsania, aż do momentu zaniku wypływu wody z aparatu (na podstawie całkowitej objętości wypartej wody  $V_k$ ). Sposób obliczeń uwzględnia wielkość ciśnienia atmosferycznego, zróżnicowanie stężenia CO<sub>2</sub> w wodzie w poszczególnych etapach wytrząsania, rozpuszczanie się gazów atmosferycznych w wodzie. Uwzględnia on również wpływ pary wodnej w mieszaninie gazów i temperatury powietrza. Ponadto w obliczeniach mogą być uwzględnione rzeczywiste, określone w drodze kalibracji aparatu, wielkości, tj. objętość umieszczanej w aparacie próbki wody  $V_w$  i objętość zajmowaną przez gaz  $V_o$ . W arkuszu przedstawiane są między innymi wyniki obliczeń następujących wielkości:

- ciśnienia mieszaniny gazów w Karacie,



- zawartości poszczególnych gazów (w tym CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, i pozostałych) w wodzie i mieszaninie gazów (w mieszaninie gazów dodatkowo zawartość pary wodnej),
- ciśnienia cząstkowe poszczególnych gazów,
- wypartą objętość wody.

Powyższe wielkości są obliczane dla każdego etapu wytrząsania.

Arkusze zawiera także ocenę niepewności pomiarowej. Należy też wyraźnie podkreślić, że wyniki obliczeń nie są już korygowane żadnymi poprawkami empirycznymi, które występują we wszystkich uprzednio stosowanych metodach obliczeń.

Obliczone nową metodą zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodzie, w porównaniu z zawartymi we wspomnianej wcześniej normie, w zakresie typowych temperatur wód podziemnych (do 15°C) mieszczą się generalnie w zakresie 5%. Różnice wyraźnie rosną wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturach powyżej 35°C mogą one przekraczać 30%, przy czym zawartości w normie są wyższe.

Z kolei porównanie zawartości CO<sub>2</sub> w wodzie określonych omawianą metodą do wielkości zamieszczonych w tabeli przedstawionej w opracowaniu Ciężkowskiego i innych (2002) (w opracowaniu uwzględniono zróżnicowanie stężenia CO<sub>2</sub> w różnych etapach wytrząsania) wskazuje, że różnice są tutaj zdecydowanie mniejsze.

#### 4. ANALIZA DOKŁADNOŚCI OZNACZEŃ

Błąd oznaczenia zawartości dwutlenku węgla w wodzie za pomocą aparatu Karat jest wynikiem założeń upraszczających przyjętego modelu odgazowania, dokładności pomiarów oraz pobrania próbki wody.

Przedstawione wcześniej założenia do przyjętego modelu odgazowania w różnym stopniu wpływają na dokładność oznaczeń. Zastosowanie równania stanu dla gazów doskonałych nie prowadzi do znaczących błędów. Wynika to z niewielkich ciśnień jakie występują w Karacie podczas wytrząsania. Mogą one maksymalnie dochodzić do kilku barów. Współczynnik kompresji stosowany dla gazów rzeczywistych określony na bazie równania Redlicha-Kwonga ma w takim przypadku wartość wyższą niż 0,99. Oznacza to, że przyjęcie tego założenia nie powinno prowadzić do wyższych błędów niż 1%.

W trakcie wytrząsania wydziela się gazowy CO<sub>2</sub> z wody. Proces ten jest endoenergetyczny. Standardowa entalpia reakcji wynosi +19,99 kJ/mol (Appelo i Postma, 1999). Z drugiej strony wytrząsanie prowadzi do zamiany pracy w ciepło. Mając na uwadze objętość próbki wody w aparacie, ilość uwalnianego z wody gazu i duże ciepło właściwe wody, można oszacować, że zmiany temperatury nie powinny być większe niż ok. 0,1°C i mogą być pominięte.

Zastosowanie prawa Henry'ego również nie prowadzi do zauważalnych błędów oznaczeń. Wynika to z niewielkich stężeń dwutlenku węgla w wodzie (pomimo jego dobrej rozpuszczalności w porównaniu z innymi gazami). Ułamek molowy CO<sub>2</sub> w wodzie przy ciśnieniu równym ok. 1 bara jest rzędu kilku tysięcznych. W takich przypadkach, nawet przy bardzo dokładnych obliczeniach, rozpuszczalność dwutlenku węgla w czystej chemicznie wodzie określa się na bazie prawa Henry'ego (Carroll i in., 1991).

Istotne znaczenie w ocenie stężenia CO<sub>2</sub> może mieć zawartość innych gazów rozpuszczonych w wodzie. Stąd przyjmuje się, że zawartość dwutlenku węgla w rozpuszczonych w wodzie gazach powinna być większa niż 95%.

Zastrzeżenia może budzić założenie, że wytrząsanie powoduje wydzielanie się wyłącznie wolnego dwutlenku węgla i nie ma wpływu na zmniejszanie się zawartości związanego CO<sub>2</sub>. Teoretycznie, przyjmując stany równowagowe, obniżanie zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodzie powinno prowadzić do reakcji związanego CO<sub>2</sub> i w konsekwencji uwalniania dodatkowych ilości wolnego dwutlenku węgla (Appelo i Postma, 1999; Ciężkowski i in., 2002). Jego uwalnianie jest jednak związane z kinetyką reakcji i nie musi być powodem zwiększonej zawartości wydzielającego się gazu w Karacie.

Aby ocenić poprawność powyższego założenia wykonano oznaczenia zawartości jonów wodorowęglanowych w szczawkach dla dwóch stanów - przed wytrząsaniem i bezpośrednio po wytrząsaniu. Badania wykonano na próbach wody pochodzących z odwiertu K-1 w miejscowości Szczawicze gmina Muszyna, odwiertu P-I w Powroźniku, źródła Staropolanka w Polanicy Zdroju, źródła nr 4 w Starym Wielisławiu i wody Multi-Vita pochodzącej ze źródeł Stanisław, Zbigniew i Marianna w Tyliczu. Zawartość jonów oznaczono metodą acydymetryczną (wg BN-78/95667-18). W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano, we wszystkich pięciu przypadkach, identyczne wyniki zawartości jonów wodorowęglanowych w wodzie przed i po wytrząsaniu (z dokładnością do ok. 15 mg/dm<sup>3</sup>). Uzyskane zawartości jonu wodorowęglanowego w badanych wodach mieściły się w zakresie od 790 do 1700 mg/dm<sup>3</sup>. Oznacza to, że również przyjęcie omawianego założenia nie powinno prowadzić do znaczących błędów.

W związku z powyższym można oceniać, że największe niedokładności będą związane z pomiarami i pobieraniem próbki wody. Niedokładność pomiarową można w przybliżeniu określić metodą różniczki zupełnej z wzoru (5). Obliczona w ten sposób wielkość względnej niepewności pomiarowej może wynosić od ok. 6% przy wysokich wskazaniach Karata, do ok. 20-30% przy bardzo niskich wskazaniach tj. 5 cm<sup>3</sup>. Analiza niepewności pokazuje, że na jej wartość największy wpływ ma objętość wypartej wody  $V_1$  lub  $V_K$ , oraz objętość przestrzeni zajętej przez powietrze atmosferyczne na początku badania  $V_o$ .

Duże niepewności może również powodować brak uwzględnienia ciśnienia atmosferycznego. Jest szczególnie istotne przy wykonywaniu oznaczeń w górach,

gdzie ciśnienie jest znacząco niższe. Z kolei wahania ciśnienia atmosferycznego mogą prowadzić do względnych błędów dochodzących do 5%.

Wpływ temperatury powietrza i ciśnienia pary wodnej w mieszaninie gazów ponad powierzchnią graniczną wody na wyniki oznaczeń zawartości CO<sub>2</sub> w wodzie, w temperaturach typowych dla wód podziemnych, jest niewielki. Obliczenia wykonane za pomocą wspomnianej wcześniej procedury w arkuszu kalkulacyjnym Excel, uwzględniające ten wpływ pokazują, że błąd względny jest rzędu co najwyżej kilku procent. Przy wyższych temperaturach jej wpływ oraz wpływ ciśnienia pary wodnej staje się bardzo istotny. Szczególnie jest on duży w przypadkach znacznej różnicy temperatur wody i powietrza oraz małej wilgotności powietrza atmosferycznego.

Analiza niepewności pomiarowych wskazuje, że jeżeli odczyt na Karacie jest wykonywany z dokładnością do 1 cm<sup>3</sup>, to przeciętna niepewność pomiarowa wynosi ok. 8%. Musi być przy tym skalibrowany aparat. Kalibracja powinna polegać na określeniu  $V_w$  i  $V_o$  z dokładnością 0,5 cm<sup>3</sup>. Należy zaznaczyć, że objętość  $V_o$  obejmuje nie tylko przestrzeń pomiędzy końcem rurki przelewowej a korkiem, ale również objętość wewnątrz rurki przelewowej (rys. 1.). Kalibracja powinna objąć również ustalenie i zaznaczenie dokładnej pozycji umieszczania korka, oraz ewentualne wykonanie tabeli przeliczeniowej wskazań dla każdego wykonanego egzemplarza. Wyniki oznaczeń zawartości wolnego dwutlenku węgla powinno się przedstawiać łącznie z wielkością niepewności pomiarowej.

Błędy związane ze sposobem poboru próbek wody mogą być duże. Jest to związane z możliwością ucieczki gazu z wody w trakcie jej pobierania i „zanieczyszczeniem”, powietrza atmosferycznego głównie na skutek zwiększonej zawartości CO<sub>2</sub>, np. przy ujęciach szczaw. Stąd też należy bardzo ściśle przestrzegać procedury pobierania próby opisanej w rozdziale 1.

## 5. PODSUMOWANIE

Proponowany, nowy sposób obliczeń zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodzie daje wyższe wartości oznaczeń niż sposób przedstawiony przez Freseniusa i Grünhuta. Sposób uwzględnia bardziej ogólny model wytrąsania dwutlenku węgla z wody. Nie wymaga on stosowania empirycznych poprawek zwiększających teoretycznie oznaczone stężenia gazu w wodzie. Analiza modelu odgazowania wskazuje, że wykorzystanie nowego sposobu obliczeń powinno istotnie zwiększyć zakres i dokładność oznaczeń zawartości wolnego CO<sub>2</sub> w wodzie za pomocą aparatu Karat. Wykorzystanie techniki komputerowej pozwala na szybkie i dokładne wykonanie obliczeń.

## LITERATURA

- APPELO C.A.J., POSTMA D., *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A.Balkema, Rotterdam, Brookfield, 1999.
- ATKINS P. W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001.
- CARROLL J. J., SLUPSKY J. D., MATHER A.E., *The solubility of carbon dioxide in water at low pressure.*, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 20, No. 6, 1991, s. 1201-1209.
- CIEŻKOWSKI W., DULIŃSKI W., JÓZEFKO I., KIEŁCZAWA B., LIBER-MADZIARZ E., WITCZAK S., ZUBER A., ŻAK S., *Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce – poradnik metodyczny*, Wrocł. Tow. Naukowe, Wrocław 2002.
- DOMINIKIEWICZ M., *Wody mineralne Polski*. Warszawa, PZWL, 1951.
- FISCHER O., FISCHEROVÁ E., *Revision des Haertl-Verfahrens zur Bestimmung von gelöstem Kohlendioxid in Mineralwässern*. XIII Mezinárodní Kongres Lázeňské Techniky. Karlovy Vary, ČSSR, 30.11-3.12.1987. Sborník přednášek, 1987, s. 436-443.
- FRESENIUS R., GRÜNHUT L., *Apparat zur angenäherten bestimmung des freien Kohlendioxids in Mineral Wassern*. Zeitschrift für Analytische Chemie, 1914, LIII, s. 265-275.
- KRAJČA J., *Plyny v podzemních vodách*. SNTL, ALFA, Praha. 1977.
- ŁAUKAJTYS T., *Metody pomiarów i kontroli jakości wody nasyconej CO<sub>2</sub> i kąpieli kwasowęglowych*. Problemy Uzdrawiskowe, 1973, z. 7 (73), s. 207-227.
- MADEYSKI A., *Urządzenia eksploatacyjne dla wód leczniczych i urządzenia do gazów leczniczych*. [w:] Jastrzębski L., Madeyski A., Potocki I. (red.) - *Podstawy balneotechniki*. Arkady, Warszawa, 1958 s. 171-268.
- SZMYTÓWNA M., *Wody mineralne i metody badań wód mineralnych*. Ibidem, 1970 s. 23-83.

*carbon dioxide, Karat apparatus, mineral waters, CO<sub>2</sub> saturated water*

#### DETERMINATION OF CARBON DIOXIDE CONTENT IN WATER SAMPLES BY THE USE OF KARAT APPARATUS

The paper presents the whole spectrum of topics related to the determination of gases content in Karat apparatus. The construction of the apparatus is presented, likewise technical instruction of measurement is described. The paper presents also theoretical grounds of calculations of gases content in liquids by the use of values obtained on this apparatus and there is also described precision of the obtained values. Particular attention was paid to the method of calculation of the carbon dioxide content in water, which was introduced by Fresenius and Grünhut. All existed data are based on this method. Author has critically analysed this method and proposed the new theoretical grounds of calculations. These calculations takes into account new, additional parameters, like: atmospheric pressure, difference of carbon dioxide concentration in pushed-out water and solubility of atmospheric gases in the water. Author made an analysis of the accuracy of this new method of determination the carbon dioxide content in water, taking into account the model of water degassing, uncertainty of the measurement and the way of samples collection. Author has made also the estimation of the influence of particular measured values on the measurement error.

The new method of calculation gives higher values of measurements, then the method proposed by Fresenius and Grünhut. Author's method doesn't require to apply any empirical improvements leading to increase of the values obtained from theoretical calculations of the gas concentration in the water.