

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**DZERAMĀ ŪDENS PARAUGU AUTENTIFIKĀCIJAS
IESPĒJAS RĪGAS PILSĒTĀ**

BAKALaura DARBS

Autors: **Kristaps Oškals**

Studenta apliecības Nr.: ko18019

Darba vadītāji: Mg.chem. Edgars Selickis, SIA “Rīgas ūdens”

Mg.chem. Māris Bērtiņš, “Latvijas Universitāte”

RĪGA

2021

ANOTĀCIJA

Dzeramā ūdens paraugu autentifikācijas iespējas Rīgas pilsētā. Oškalns K., darba vadītāji Mg.chem. Edgars Selickis un Mg.chem. Māris Bērtiņš. Bakalaura darbs, 50 lappuses, 26 attēli, 4 tabulas, 42 literatūras avoti, 5 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā tika veikta Rīgas dzeramā ūdens tīkla paraugu klasifikācija un izvērtētas paraugu autentifikācijas iespējas, izmantojot galveno komponentu analīzi. Tika analizēti astoņi dzeramā ūdens paraugi katru ceturksni 2020. un 2021. gadā. Tiem tika noteikts sulfāciju, hlorīdjonu, kalcija saturs kā arī pH, elektrovadītspēja. Tika aprēķināts Larsona un Langeliera kritērijs dzeramā ūdens korozivitātes izvērtēšanai.

DZERAMAIS ŪDENS, ŪDENS KOROZIVITĀTE, DAUDZFAKTORU ANALĪZES METODES, PARAUGU AUTENTIFIKĀCIJA

ABSTRACT

Possibilities of authentication of drinking water samples in the city of Riga. Oškalns. K., supervisor's Mg.chem. Edgars Selickis and Mg.chem. Māris Bērtiņš, Bachelor's thesis, 50 pages, 26 figures, 4 tables, 42 literature references, 5 appendices. In Latvian.

In the work drinking water of Riga city was classified and evaluated the possibilities of authentication using principal component analysis. Eight different samples were taken in four different times in year's 2020 and 2021. Each sample was analysed for pH, conductivity and sulphate, chloride, calcium content. Using analysed data Larson and Langelier indexes were calculated for determining water corrosivity.

DRINKING WATER, WATER CORROSIVITY, MULTIVARIATE ANALYSIS METHODS, SAMPLE AUTHENTICATION

SATURS

IEVADS	4
1. LITERATŪRAS APSKATS	6
1.1. Ūdens paraugu izcelsme	6
1.2. Ūdens paraugu klasifikācija	7
1.3. Dzeramā ūdens korozija un korozivitātes indeksi	9
1.4. Galveno komponentu analīze (Principal component analysis)	15
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	21
2.1. Aparatūra un trauki	21
2.2. Reaģenti	22
2.3. Reaģentu šķīdumu pagatavošana	23
2.4. Ūdens paraugu analizēšanas metodes	24
2.5. Galveno komponentu analīze	33
2.6. Analizētie ūdens paraugi	35
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	36
3.1. Ūdens korozivitātes indeksi	36
3.2. Dzeramā ūdens paraugu klasifikācija ar galveno komponentu analīzi	39
3.4. Dzeramā ūdens paraugu klasifikācijas kopsavilkums	45
3.5. Rīgas dzeramā ūdens autentifikācijas iespējas	47
SECINĀJUMI	48
Izmantotā literatūra	49
Pielikumi	52
1. Pielikums. Paraugu klasifikācijas pēc ūdens attīrīšanas stacijām	52
2. Pielikums. Analizēto paraugu ceturkšņu rezultāti	53
3. Pielikums. Staciju paraugu galveno komponentu analīzes grafiki	55
4. Pielikums. Ūdens attīrīšanas staciju un jaukto staciju eksperimenta rezultāti	56
5. Pielikums. Ārpus Rīgas dzeramā ūdens tīkla analizētie paraugi	57

IEVADS

Rīgas centralizētajā dzeramā ūdens apgādes tīklā ūdens tiek padots no piecām ūdens sagatavošanas stacijām, četras no tām ir pazemes ūdens sūkņu stacijas: “Baltezers”, “Baltezers II”, “Rembergi”, “Zaķumuiža” un viena ir virszemes ūdens attīrīšanas stacija “Daugava”. Saražotā ūdens ķīmiskais sastāvs šajās stacijās ir atšķirīgs. Padotais ūdens daudzums un kvalitāte katru dienu tiek kontrolēta, taču Rīgas ūdensvada tīkls ir ļoti garš (~1482 km) un vietām ir iespējama mainīga ūdens kvalitāte, kuru ietekmē vairāki faktori, piemēram, strauja spiediena maiņa, lēna ūdens plūsma u.c.. Lai nodrošinātu ūdens kvalitātes atbilstību normatīvajiem aktiem (MK Nr. 671. - Ministru kabineta noteikumi Nr. 671 un Eiropas direktīva par dzeramā ūdens kvalitāti 2020/C 410/01 [1,2]) regulāri tiek veikta saražotā ūdens kvalitātes ikdienas kontrole ūdens sagatavošanas stacijās un regulāras dzeramā ūdens kvalitātes pārbaudes dažādās vietās Rīgas pilsētas centralizētajā ūdensvada sadales tīklā (paraugi tiek ņemti sabiedriskās vietās no dzeramā ūdens krāna). Kā arī gadījumos, kad ir saņemtas iedzīvotāju sūdzības, tiek veiktas regulāras operatīvas ūdens kvalitātes pārbaudes. Tās nodrošina “Rīgas ūdens apvienotā ūdens kvalitātes kontroles laboratorija” septiņas dienas nedēļā.

Veicot dzeramā ūdens kvalitātes kontroli, laboratorija pārbauda dzeramā ūdens atbilstību Ministru kabineta noteikumiem. Lai pārliecinātos par dzeramā ūdens atbilstību MK Nr. 671. noteikumiem, laboratorija ikdienā veic aptuveni 15 dažādu ūdens kvalitātes rādītāju testēšanu (pH, elektrovadītspēja, dzelzs, mikrobioloģija u.c.). Daži parametri ir nosakāmi ātri, taču citiem analīzes aizņem vairākas stundas vai pat dienas. Tā kā neatbilstoša dzeramā ūdens kvalitāte var negatīvi ietekmēt iedzīvotāju veselības stāvokli, tad laboratorijas uzdevums ir ātri identificēt neatbilstošas kvalitātes ūdeni un nekavējoties uzsākt preventīvās darbības ūdens kvalitātes uzlabošanai.

Ūdens kvalitāte apgādes tīklā var mainīties dažādu faktoru ietekmē un ne vienmēr būtiskas dzeramā ūdens kvalitātes izmaiņas var novērtēt tikai pēc viena rādītāja, piemēram, pH vērtība Rīgas centra apgabalā var mainīties atkarībā no ūdens izcelsmes vietas, taču kvalitāte var būt atbilstoša prasībām. Tādēļ ūdens kvalitātes izmaiņu gadījumos ir būtiski izvērtēt ūdens kvalitāti ar, pēc iespējas vairāk, faktoriem (daudzfaktoru analīze).

Laboratorija var nodrošināt ātras analīzes vairākiem parametriem – pH, elektrovadītspēja, ūdens krāsa, duļķainība, ūdens temperatūra un dzelzs. Bet, lai noskaidrotu dzeramā ūdens kvalitātes izmaiņu cēloni, ir nepieciešama papildus informācija. Tādēļ, plānojot dzeramā ūdens kvalitātes kontroli, ir ļoti svarīgi noteikt pēc iespējas vairāk ātri mērāmus rādītājus, tos iekļaujot daudzfaktoru analīzes metodēs, piemēram rādītājus, kas korelē ar citiem grūtāk un ilgāk

nosakāmiem rādītājiem (piemēram, ultravioletā absorbcija). Kā papildus parametrs ir dzeramā ūdens korozivitāte, kuru var iekļaut ikdienas testēšanā.

Ja analizējamā parauga vairākos parametros tiek konstatētas būtiskas izmaiņas, ir nepieciešams veikt padziļinātāku izpēti par šo izmaiņu cēloņiem. Viens no kvalitātes rādītāju izmaiņu iemesliem Rīgas pilsētas ūdensvada dzeramajam ūdenim ir padotā ūdens izcelsmes vietas maiņa – ūdens padeve tiek nodrošināta no kādas citas ūdens sagatavošanas stacijas. Šādā gadījumā būtu svarīgi uzzināt dzeramā ūdens parauga izcelsmes vietu (autentifikācija).

Šajā darbā apskatītas un izvērtētas ūdens paraugu klasifikācijas un to izcelsmes identifikācijas iespējas, pielietojot daudzfaktoru analīzes metodi.

Darba mērķis:

Veikt Rīgas pilsētas dzeramā ūdens paraugu klasifikāciju un izvērtēt ūdens paraugu autentifikācijas iespējas, izmantojot daudzfaktoru analīzes metodes.

Darba uzdevumi:

1. Iepazīties ar daudzfaktoru analīzes metodes pielietojuma iespējām dzeramā ūdens kvalitātes kontrolē.
2. Klasificēt ūdens paraugus pēc korozivitātes, izmantojot Larsona - Skolda un Langeliera piesātinātības indeksus un pēc to izcelsmes vietas.
3. Izpētīt Rīgas dzeramā ūdens autentifikācijas iespējas, izmantojot galveno komponentu analīzi.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Ūdens paraugu izcelsme

Lai apgādātu visus Rīgas apgabalus ar dzeramo ūdeni, to piegādā no vairākām sūkņu stacijām. Rīgas iedzīvotājiem ūdens apgādi nodrošina četras pazemes ūdens sūkņu stacijas: “Baltezers”, “Baltezers 2”, “Rembergi”, “Zaķumuiža” un virszemes ūdens attīrīšanas stacija “Daugava”. Rīgas dzeramā ūdens tīklā ūdensapgāde no virszemes ūdensgūtvēm sastāda 48 %, savukārt no pazemes ūdensgūtvēm 52 %. Iegūtais ūdens atbilst Eiropas savienības direktīvām un ir labas kvalitātes.

Neattīrīts ūdens uz ūdens attīrīšanas staciju “Daugava” tiek sūknēts no Daugavas upes dziļākajiem slāņiem un ar sūkņu palīdzību pēc rupjajiem filtriem tiek nogādāts līdz attīrīšanas stacijai. Ūdeni šajā stacijā sagatavo atbilstoši dzeramā ūdens kvalitātes prasībām. Sākumā to apstrādājot ar koagulantu un flokulantu, lai nostādinātu lielos piemaisījumus un pēc tam dezinficējot un pielāgojot ūdens vidi ar kaļķi, hloru un ozonu. Šī stacija diennaktī spēj saražot līdz 210 tūkst. m³ dzeramā ūdens.

Pazemes ūdensgūtvēs ar centralizēto ūdensapgādi, galvenokārt, nodrošina Daugavas labā krasta Rīgas iedzīvotājus. Lai nodrošinātu resursu saglabāšanu un atjaunošanu, pazemes ūdensgūtvju apkārtnes teritorija ir aizsargāta un ir liegta pieeja nepiederošām personām. Aizsargjosla kopumā aptver 82 km³ lielu teritoriju Ādažu un Garkalnes novadu teritorijā. Pazemes ūdensgūtvēs spēj saražot 85 tūkst. m³ dzeramā ūdens diennakts laikā. Ja nepieciešams tad, “Baltezers” un “Baltezers 2” ūdensgūtvju krājumus papildina no Mazā Baltezera.

Rīgas pilsētā ūdensapgādes tīkls 2020. gada beigās sasniedza aptuveni 1482 km garumu (skat. 1.1. att.). Ūdensvadu sistēma, sastāv no dažāda materiāla: ķeta, tērauda, dzelzbetona un citiem materiāliem. Cauruļu diametrs ir no 20 līdz 1200 mm. Lai neveidotos avārijas vai neatbilstoša ūdens kvalitāte, Rīgas ūdens apgādes tīklā, katru gadu, tiek veikta cauruļvadu, hidrantu un aizbīdņu nomaiņa un rekonstrukcija [3].



1.1. att. Rīgas pilsētas dzeramā ūdensvadu tīkla shēma

1.2. Ūdens paraugu klasifikācija

Dzeramo ūdeni iedala pēc to ķīmiskā sastāva. Galvenokārt, dzeramo ūdeņu klasifikācijas metodes ir balstītas uz iedalījumu pēc minerālo komponentu daudzuma un sastāva. Praktiska nozīme dabas ūdeņu iedalījumam ir pēc to izcelsmes vai izmantošanas iespējām [4].

Pēc izcelsmes ūdeņus var iedalīt:

- 1) Virszemes ūdeņi (upju, jūru, ezeru, okeānu);
- 2) Pazemes ūdeņi, avotu ūdeņi, minerālūdeņi;
- 3) Nokrišņu ūdeņi (lietus, sniegs, ledāji, rasa, migla);
- 4) Notekūdeņi.

Pēc izmantošanas iespējām tos var iedalīt:

- 1) Pārtikā izmantojami ūdeņi;
- 2) Sadzīvē izmantojamie ūdeņi;
- 3) Zivsaimniecībā izmantojamie ūdeņi;
- 4) Rūpniecībā izmantojamie ūdeņi.

Populārākā ir ūdeņu klasifikācijas shēma pēc galveno anjonu un katjonu attiecībām (skat. 1.1. tab.). Ūdeņus vispirms iedala pēc dominējošā anjona:

- 1) Hidrogēnkarbonātu un karbonātu ūdeņi, tādi ir lielākā daļu Latvijas ūdeņi;
- 2) Sulfātu ūdeņi, pārsvarā veidojas sulfātu minerālu dēdēšanas rezultātā;
- 3) Hlorīdu ūdeņi. Tie ir jūru, okeānu un sālsezeru ūdeņi [4].

Katra grupa iedalās vēl trijos ūdeņu tipos atkarībā no attiecības starp jonu saturu:

$$1.\text{Tipa.} \quad HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+} \quad (1.1)$$

$$2.\text{Tipa.} \quad HCO_3^- < Ca^{2+} + Mg^{2+} < HCO_3^- > SO_4^{2+} \quad (1.2)$$

$$3.\text{Tipa.} \quad HCO_3^- + SO_4^{2+} < Ca^{2+} + Mg^{2+} \text{ vai } Cl^- > Na^+ \quad (1.3)$$

Pirmā tipa ūdeņi veidojas vulkanizētu iežu dēdēšanas procesā vai arī jonu apmaiņas rezultātā. Tipiski šādi ūdeņi ir mazmineralizēti. Otrā tipa ūdeņi ir jauktas izcelsmes ūdeņi un pie šī tipa pieder lielākā daļa upju un ezeru ūdeņi. Pie trešā tipa pieder okeānu un jūru ūdeņi [4].

1.1.Tabula.

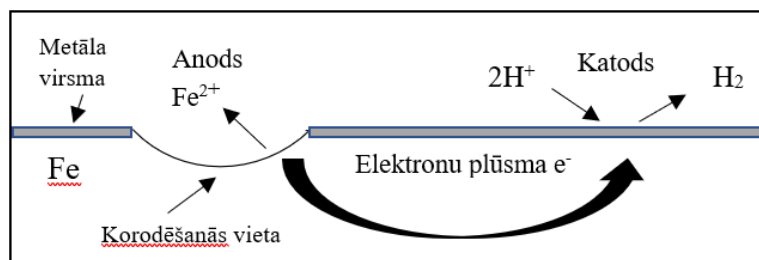
Dabas ūdeņi klasifikācijas shēma

Dabas ūdeņi								
HCO ₃ klase			SO ₄ ²⁻ klase			Cl ⁻ klase		
Ca grupa	Na grupa	Mg grupa	Ca grupa	Na grupa	Mg grupa	Ca grupa	Na grupa	Mg grupa
1,2,3	1,2,3	1,2,3	1,2,3	1,2,3	1,2,3	1,2,3	1,2,3	1,2,3
tips	tips	tips	tips	tips	tips	tips	tips	tips

Rīgas centralizētā ūdensvada sadales tīklā dzeramo ūdeņi, iespējams, klasificēt, pēc tā izcelsmes vietas – ūdens sagatavošanas stacijām. Rīgas pazemes ūdens sagatavošanas staciju (izņemot “Zaķumuiža” stacijas) padotais ūdens ir ar lielāku hlorīdjonu saturu, savukārt, virszemes ūdens sagatavošanas stacijā “Daugava” ir lielāks sulfātjonu saturs. Tā kā ūdens sadales tīklā var būt mainīgs un vietām var sajaukties, tad nepieciešams izmantot kādu precīzāku klasificēšanas metodi, piemēram, galveno komponentu analīzi, vai korozivitātes indeksus.

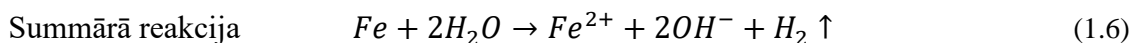
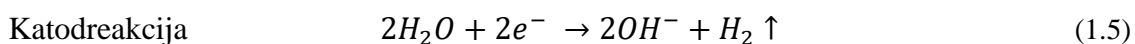
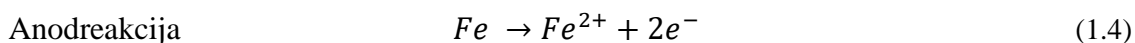
1.3. Dzeramā ūdens korozija un korozivitātes indeksi

Korozija ir neatgriezeniska materiāla reakcija ar apkārtējo vidi, kuras rezultātā materiāls tiek pārvērsts vai sagrauts. Citos vārdos to varētu nosaukt par materiāla sagraušanu ķīmisku vai elektroķīmisku procesu rezultātā. Tā kā Rīgas dzeramā ūdens apgādes tīklā, galvenokārt, ir dzelzs vai ņeta caurules, tad dzelzs korozija ir viena no svarīgākajām problēmām Rīgas dzeramā ūdens apgādes sistēmā. Attēlā Nr.1.2 redzams kā notiek dzelzs korozijas process skābā vidē. Pie anoda notiek dzelzs oksidēšanās un pie katoda ūdeņraža jonu reducēšanās [5, 6, 7].



1.2. att. Dzelzs korozijas šūnas mehānisms

Ja korozija noris bāziskā vai neitrālā vidē, tad par reaģējošo vielu uz katoda darbojas ūdens molekula. Sekojošajos vienādojumos aprakstītas dzelzs korozijas reakcijas bāziskā vidē.



Korozijas veidi

Ūdens cauruļvados korozija var veidoties dažādos veidos. Korozijas veids ir atkarīgs no ūdens plūsmas ātruma un tā ķīmiskā sastāva. Korozijas produktu piesārņojums dzeramajā ūdenī var kaitēt cilvēka veselībai. Maksimāli pieļaujamā norma dzeramajā ūdenī varam ir 2 mg/L, svinam 10 μg/L un dzelzim 0,2 mg/L [6, 7].

Viendabīga korozija. Tā ir korozija, kura veidojas elektroķīmiskas reakcijas rezultātā, veidojoties elektronu pārnesei no anoda reģiona uz katoda reģionu. Viendabīgās korozijas procesā katoda un anoda apgabali var mainīties vietām, veidojot viendabīgu metāla virsmas noārdīšanos [9, 10, 11].

Nevienabīga korozija (Čūlveida). Šāda veida korozijā anods un katods nemainās vietām. Metāls tiek korodēts vienā vietā, un metālam veidojas dziļi bojājumi. Šāda veida koroziju sauc arī par lokalizētu koroziju. Nevienabīgā korozija ir daudz bīstamāka kā viendabīgā korozija, jo tā var izskatīties virspusēja, taču veidot dziļākus bojājumus. Šādi

lokalizēti bojājumi var veidot cauruļvadu plīsumus un traucējumus ūdens apgādes sistēmās [9, 10, 11].

Galvaniskā korozija. Šis ir viena no nevienmērīgās korozijas paveidiem. Šāda veida korozija veidojas caurulēs, kuras sastāv no dažādiem metāliem. Galvaniskās korozijas mehānisms noris starp diviem dažādiem metāliem un korozijas šūnu. Viens no metāliem darbojas kā anods un otrs kā katods. Vairāk korodējošais metāls ir, tas kurš ir aktīvāks un ieņem anoda lomu. Ja metāli ir līdzīgi pēc aktivitātes, tad, tos savienojot, korozijas potenciāls samazinās. Ja savieno divus metālus, kuri ir atšķirīgi pēc aktivitātes, tad to potenciāls korodēt pieaug [9, 10, 11].

Korozijas ietekmējošie faktori

Sārmainība. Tā sastāv no bikarbonātu, karbonātu un hidroksīdu joniem. Tā samazina korozivitātes noteicošo jonu iedarbību, veidojot aizsargslāni un regulējot ūdens pH vērtību. Augsta ūdens sārmainība veicina stipras buferkapacitātes īpašības un padara to inertāku pret pH svārstībām. Ūdeņi ar zemu sārmainību daudz sliktāk neitralizē skābes un to pH vērtība ir mainīga [9, 10, 12, 13, 14].

Hlorīdi un sulfāti. Abi šie joni lielās koncentrācijās ūdenī veicina dzelzs, tērauda un ķeta cauruļvadu koroziju [9, 15].

Hlors. Pēc ūdens dezinfekcijas procesa atlikušais hlors var veicināt dzelzs, vara un tērauda cauruļvadu koroziju [16].

Izšķīdušais skābeklis. Ar skābekli bagāts ūdens veicina metāla cauruļu koroziju. Veidojoties oksīda aizsargkārtiņai uz metāla virsmas, izšķīdušais skābeklis vairs nespēj korodēt metālu un korozija tiek inhibēta. Palielinoties izšķīdušā skābekļa koncentrācijai astoņas reizes tērauda cauruļvadu korozija palielinās 20 reizes [18].

Cietība. Visbiežāk cietību izsaka kā kalcija un magnija summu. Daudzos korozivitātes aprēķinu veidos izmanto cietību, kura izteiktā kā kalcija karbonāts mg/L. Ja kalcija karbonāts izšķīst ūdenī tad tas norāda uz ūdens korozivitāti. Augsta kalcija karbonāta koncentrācija izraisa nogulšņu veidošanos, bet maza koncentrācija neveido aizsargkārtu pret koroziju [19, 20].

Mikroorganismi. Daži mikroorganismi barojas no ūdenī esošajām uzturvielām un izdala enzīmus, kas samazina ūdens pH vērtību, tādā veidā palielinot ūdens korozivitāti. Baktēriju sugas, kas veicina koroziju ūdens vidē ir sēru reducējošās baktērijas, piemēram, Clostridium perfringens, kas izdala organiskās skābes un gļotas. Taču Rīgas ūdens tīklā nav atrodams šādas baktērijas, kā arī citi mikroorganismi ir ļoti reti konstatējami [21, 22].

pH. Zema pH vērtība < 6,5 palielina ūdens korozivitāti, jo metālu joni disociē kopā ar ūdenī esošajiem H⁺ joniem. Augsta pH vērtība no 7,0 – 8,2 var samazināt ūdens korozivitāti, jo

metāli bāziskā vidē veido oksīdu aizsargkārtu, kas pasarga caurules no apkārtējās vides. Ja sārmainība ir zema, tad ūdens ar pH vērtību $>7,5$ var būt korozīvs [10, 11, 23].

Temperatūra. Kā jau visās ķīmiskās reakcijās, jo lielāka vides temperatūra, jo lielāks reakcijas ātrums. Tātad pie lielākas ūdens temperatūras ūdens korozivitāte arī būs lielāka. Kā arī palielinoties temperatūrai palielinās hidroksīdjonu aktivitāte, tātad palielinās pH intervāls kurā ūdens var būt korozīvs [24].

Izšķīdušo cieto vielu kopējā masa (TDS). Augsta TDS koncentrācija (virs 500 mg/L), ūdenī palielina tā elektrovadītspēju un korozivitātes potenciālu. Augsta ūdens TDS koncentrācija norāda uz to, ka ūdenī ir izšķīduši sekojošie joni; Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , kuri paaugstina ūdens reaģētspēju ar apkārtējo vidi. Ja ūdenī izšķīdušo cieto vielu kopējā masa ir maza <55 mg/L tad ūdenim ir tieksme saistīt anjonus un katjonus no apkārtējās vides un būt korozīvam. Piemēram, ūdens ar mazu TDS koncentrāciju izšķīdina kalcija karbonāta aizsargslāni un padara metāla virsmu neaizsargātu no korozīvajām vielām [10, 25].

Ūdens plūsmas ātrums. Vienmērīga un ātra plūsma sekmē aizsargkārtas veidošanos. Lēna ūdens plūsma nodrošina labu vidi lokalizētai korozijai, jo reaģētspējīgie joni ilglaicīgi atrodas viena reģionā. Nevienmērīga un ātra ūdens plūsma norauj nost cauruļvadu dabīgo aizsargkārtu [26].

Ūdens sagatavošanas procesi. Attīrīšanas procesā ūdenim pievieno hloru un sulfātjonu saturošas vielas, lai dezinficētu un veiktu koagulēšanu. Šīs vielas nodrošina atbilstošu vidi korozijai [17, 27].

Ūdens apstrāde un preventīvie pasākumi

Korozijas samazināšanai ir izveidotas vairākas stratēģijas. Pirmkārt, jāizvēlas cauruļvadu materiāls ar augstāku korozijas pretestību. Mūsdienās cenšas izmantot polivinilhlorīda vai polietilēna caurules, jo to iekšējā, gludā virsma saglabājas visā kalpošanas laikā. Izmantojot mazāka diametra caurules to kvalitāte saglabājas līdz pat 20 gadiem. Tās ir viegli transportēt un tām ir laba izturība pret koroziju [9, 13].

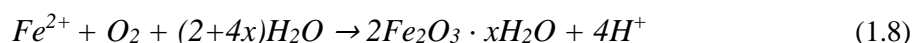
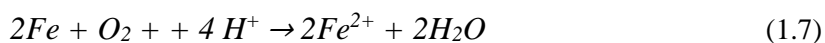
Metāla caurules iekšpusi apstrādā ar aizsargkārtu, lai nevarētu notikt elektronu pārnese no anoda uz katodu un neveidotos korozija. Viena veida aizsargkārtā ir metālu sakausesējumi, kuri saglabā savu kristālisko struktūru un ir inerti pret oksidēšanos, taču šādi metālu sakausesējumi ir dārgāki kā plastmasas caurules [9, 13].

Izmanto dažāda veida inhibitorus, gan tādus, kas reaģē ar ūdenī esošajām vielām, gan tādus, kas veido aizsargkārtu uz metāla virsmas. Inhibitori uz metāla virsmas pārvērš visus metāla anodiskos apgabalus par katodiskajiem un pārtrauc koroziju. Pasīvā inhibitora veids ir tāds, kas veido aizsargkārtu un palielina ūdens pH, piemēram, kalcija karbonāts [9, 13].

Cauruļvadu virsmai, pievienojot aktīvāku metālu, kurš var būt šķīstošs vai nešķīstošs, izveidojas katoda aizsardzība. Pievienotais metāls kļūst par anodu un caurule par katodu. Šķīstošā veida anods var būt no cinka vai magnija, nešķīstošā veida no grafīta vai platīna. Šāds anods korodē ātrāk kā cauruļvads un tādā veidā pasarga to no korozijas. Gariem metāla cauruļvadiem nepietiek ar šādu pasīvu katoda aizsardzību, tiem izmanto līdzstrāvas avotu, kurš pievienots anodam, lai veidotu lielu potenciāla starpību starp anodu un katodu [9, 13].

Korozijas produkti

Dzelzs cauruļvados, korozijas ietekmē, veidojas dzelzs oksīdi un hidroksīdi. Tie ir sarkanīgas krāsas, kas bieži vien nonāk līdz patērētājam un izraisa nepatīkamu garšu un izskatu. Šo oksīdu un hidroksīdu veidošanās pirmajā stadijā ir dzelzs oksidēšanās. Pēc tam dzelzs joni var reaģēt ar ūdenī esošajām vielām [9, 20, 27].



Korozijas produktu nogulsnes uz cauruļu virsmas ir dažādu vielu sajaukums, piemēram $FeCO_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , α - $FeOOH$ (Getīts). Ja ūdens ir pārsātināts ar kalcija karbonātu, tad nogulsnes sastāvēs no kalcija karbonāta. Ūdens sagatavošanā, izmantojot korozijas inhibitorus, nogulsnes sastāvēs no to komponentiem, piemēram, silikātiem vai fosfātiem [9, 23].

Korozivitātes noteicošie indeksi

Dzēramā ūdens korozivitātes potenciāla aprakstīšanai ir izveidoti vairāki indeksi. Galvenokārt, tie izsaka kalcija karbonāta piesātinājumu ūdenī, lai saprastu vai tas izšķīdīs, vai arī izkritīs nogulsnēs [7, 12-14, 23, 28-30].

Larsona - Skolda indekss

Šis indekss ir hlorīdjonu un sulfātjonu koncentrāciju attiecība pret sārmainības koncentrāciju. Ar šo indeksu nosaka, cik liels potenciāls ūdenim ir korodēt dzelzs, tērauda un ķeta caurules [7, 12-14, 23, 28-30].

Šī indeksa vērtības iedala:

< 0,2 - hlorīdioni un sulfātjoni neietekmē aizsargkārtas veidošanos, ūdens nav korozīvs;

0,2 – 0,5 - hlorīdioni un sulfātjoni minimāli ietekme ūdens korozivitāti;

0,5 – 1,0 - hlorīdioni un sulfātjoni veido vidēji korozīvu vidi;

> 1,0 – ūdens ir stipri korozīvs, rodas lokalizēta jeb čūlveida korozija.

Aprēķins

$$LI = \frac{[Cl] + 2[SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.12)$$

,kur

[Cl] – hlorīdjonu koncentrācija mg/L;

[SO₄²⁻] – sulfātjonu koncentrācija, mg/L;

[HCO₃⁻] – hidroģēnkarbonātjonu koncentrācija, mg/L.

Langeliera piesātinātības indekss (LSI)

Šis indekss nosaka vai ūdenim ir tendence izšķīdināt, vai izgulsnēt kalcija karbonātu. To aprēķina iegūstot pHs vērtību pie, kuras ūdens būtu piesātināts ar kalcija karbonātu un atņem to no faktiskās ūdens pH vērtības. Kad Langeliera indekss ir = 0, tad ūdens ir piesātināts ar kalcija karbonātu, tātad kalcija karbonāts neizgulsnējas un ūdens nav korozīvs. Ja indeksa vērtība ir < 0 tad ūdens ir korozīvs, taču ja indeksa vērtība ir > 0, tad veidosies kalcija karbonāta nogulsnes un tās veidos cauruļvadu aizsargkārtu. Optimālas Langeliera indeksa robežas ir no - 0,3 līdz 0,3 [7, 12-14, 23, 28-30].

Šī indeksa vērtības iedala:

-2,0 < -0,5 - Izšķīst kalcija karbonāts, ūdens ir vidēji korozīvs;

-0,5 < 0,0 - Mazliet izšķīst kalcija karbonāts, ūdens ir mazliet korozīvs;

0,0 - Kalcija karbonāta koncentrācija ūdenī ir balansā, bet neveido aizsargslāni;

0,0 – 0,5 - Mazliet izgulsnējas kalcija karbonāts, veidojot aizsargslāni;

0,5 > 2,0 - Ievērojami izgulsnējas kalcija karbonāts un veidojas aizsargslānis.

Aprēķins

$$LSI = pH - pHs \quad (1.13)$$

$$pHs = pK_2 - pK_S + p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + 5pf_m \quad (1.14)$$

$$pK_2 = 107,8871 + 0,03252849 * T - \frac{5151,79}{T} - 38,92561 * \log T + \frac{563713,9}{T^2} \quad (1.15)$$

$$pK_S = 171,9065 + 0,077993 * T - \frac{2839,319}{T} - 71,595 * \log T \quad (1.16)$$

$$E = 308,67 * e^{-0,0045976 * T} \quad (1.17)$$

$$A = 1,82 * 10^6 * (E * T)^{-1,5} \quad (1.18)$$

$$I = 1,6 * 10^{-5} * C \quad (1.19)$$

$$pf_m = A * \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 * I \right] \quad (1.20)$$

, kur

pHs – ūdens līdzsvara pH vērtība ar Ca^{2+} un sārmainību;

pH – ūdens pH vērtība;

pK_2 – ogļskābes otrās disociācijas konstantes negatīvais logaritms;

pK_S – kalcija karbonāta šķīdības konstantes negatīvais logaritms;

E – dielektriskā konstante;

C – elektrovadītspēja, $\mu S/cm$;

I – jonu spēks, mol/L ;

$p[Ca^{2+}]$ – kalcija jonu koncentrācijas negatīvais logaritms, mol/L ;

$p[HCO_3^-]$ – hidroģēnkarbonātjonu koncentrācijas negatīvais logaritms, mol/L ;

pf_m – aktivitātes koeficienta negatīvais logaritms.

T – temperatūra kelvīnos, K ;

$[HCO_3^-]$ vietā lieto titrēšanā iegūto sārmainību, jo ūdens paraugiem pH nepārsniedz 8,5 tāpat citi karbonātjoni tajos nešķīst [30].

1.4. Galveno komponentu analīze (Principal component analysis)

Galveno komponentu analīze (*Principal component analysis*) ir statistikas metode, kurā izmantojot ortogonālu datu transformāciju, pārvērš iespējami korelējošus mainīgos par vērtībām, kuras satur lineāri nekorelējošus mainīgos – galvenos komponentus. Katra komponente ir standartizēta lineārā kombinācija no sākotnējiem mainīgajiem. Pirmā galvenā komponente ir lineārā mainīgo kombinācija ar lielāko variāciju starp mainīgajiem. Otrā komponente ir lineārā mainīgo kombinācija, kas ir taisnleņķa attiecībā pret pirmo komponenti. Galveno komponentu analīzi izmanto datu pētniecības nolūkos un datu klasificēšanas modeļu izveidēs. Veicot šo analīzi ar lielām datu kopām, kuras sastāv no daudziem paraugiem un vairākiem parametriem, katram paraugam, var samazināt datu kopas dimensialitāti, saglabājot datu variāciju [36-41].

Datu dispersija

Ar datu dispersiju var noteikt parametru mainīgumu starp paraugiem un izteikt datu standartnovirzi. Dispersiju (*variance*) ietekmē skaitlisko vērtību lielas atšķirības, tādēļ jāveic datu priekšapstrāde, piemēram, tos logaritmējot. Šādi tiek novērstas datu dispersijas izmaiņas pēc ortogonālās rotācijas. Dispersiju, datu kopās ar diviem vai vairāk mainīgajiem, starp mainīgo pāriem sauc par kovariāciju (*covariance*). Kovariācija ļauj izprast korelāciju starp diviem dažādiem mainīgajiem. Korelācijas koeficients ir normalizēts kovariācijas mērogs, kuru izsaka no -1 (maksimāli negatīva korelācija) līdz +1 (maksimāli pozitīva korelācija) un vienāds ar 0, kad nav korelācijas starp mainīgajiem [36-41].

Datu automātiskā mēroga pielāgošana (autoscaling)

Datu mēroga pielāgošanā, katram individuālam mainīgā mērījumam, tiek atņemta vidējā mainīgā vērtība un katra mainīgo kolonna tiek izdalīta ar mērījumu standartnovirzi. Šāda datu apstrāde nodrošina matricu ar kolonnām, kurās vidēja vērtība ir 0 un standartnovirze tām ir 1 [36-41].

Datu mēroga pielāgošanas formula

$$(X_{iV})_{autoscaled} = \frac{X_{iV} - \bar{X}_V}{S_V} \quad (1.21)$$

,kur

$(X_{iV})_{autoscaled}$ – pielāgots rezultāts mērogam;

X_{iV} – i-tā parametra sākuma vērtība;

\bar{X}_V – vidējā parametra vērtība;

S_V – vidējā parametra vērtības standartnovirze.

Lineārā kombinācija

Datu kopa X_{oV} , kurā $o = 1, 2, \dots, o$ – paraugi sakārtoti rindās un $V = 1, 2, \dots, V$ – mainīgie sakārtoti kolonnās. Galvenie komponenti S_{op} tiek aprēķināti kā lineārās kombinācijas no sākotnējiem mainīgajiem [36-41].

Galveno komponentu formula

$$S_{(o,1)} = X_{o,1} \cdot I_{1,1} + X_{o,2} \cdot I_{2,1} + X_{o,3} \cdot I_{3,1} + \dots + X_{o,v} \cdot I_{v,1} = X_{o,V} \cdot I_{V,1} \quad (1.22)$$

$$S_{(o,2)} = X_{o,1} \cdot I_{1,2} + X_{o,2} \cdot I_{2,2} + X_{o,3} \cdot I_{3,2} + \dots + X_{o,v} \cdot I_{v,2} = X_{o,V} \cdot I_{V,2} \quad (1.23)$$

, kur

$S_{(o,1)}$ – vektori, kuri tiek iegūti no sākuma datiem un relatīvajiem koeficientiem;

$X_{o,V}$ – o -tā parametra sākuma vērtība;

$I_{1,V}$ – relatīvais koeficients.

Ar šādu aprēķinu iegūst maksimāli daudz komponentus (P) [36-41].

Visu galveno komponentu vienādojums

$$S_{(o,P)} = X_{o,V} \cdot I_{V,P} \quad (1.24)$$

,kur

$S_{(o,P)}$ – galveno komponentu rezultāti (*scores*);

$I_{V,P}$ – parametru ietekmes vērtības (*loadings*);

$X_{o,V}$ – o -tā parametra sākuma vērtība.

Datu dimensiju reducēšana izmantojot lineāro kombināciju

Sākotnējiem datiem aprēķina dispersiju (*variance*) un kovariāciju (*covariance*). Pēc tam var diagonalizēt dispersijas un kovariācijas datus. Diagonalizēšana ir kvadrātiskas datu kopas pārvēršana diagonālā kopā, kurai nav nulles vērtību. Visas vērtības uz diagonālās ass ir 0. Kad ir veikta diagonalizēšana, kovariācijas datiem vairs nav nulles vērtību [36-41].

Īpašvērtības (Eigenvalues)

Šīs vērtības ir diagonālie elementi pārvērstajā diagonālajā datu kopā. Vērtības samazinās pa diagonāli un izsaka komponentu dispersiju. Īpašvērtību summa atspoguļo kopējo datu dispersiju [36-41].

Īpašvektori (Eigenvectors)

Šie vektori satur vērtību, kuru, pievienojot sākuma datiem, iegūst jaunas mainīgo vērtības. Īpašvektori tiek sakārtoti rindās, kuras atbilst sākotnējiem mainīgajiem un kolonnās, kuras atbilst komponentu skaitam [36-41].

Asu pagriešana

Pirmais galvenais komponents tiek iegūts no lielākās datu variācijas. Otrais galvenais komponents tiek iegūts, kā nulles kovariācija no pirmā komponenta un izsaka maksimālo atlikušo variāciju [36-41].

Šādu procedūru veic kamēr komponentu skaits ir vienāds ar paraugu skaitu mīnus viens ($n-1$) un mainīgo skaita (V) starpību. Ģeometriski attēlotas sākotnējo mainīgo ietekmes vērtības (*loading*) ir leņķu kosīnusi starp sākotnējiem mainīgajiem un komponentiem [36-41].

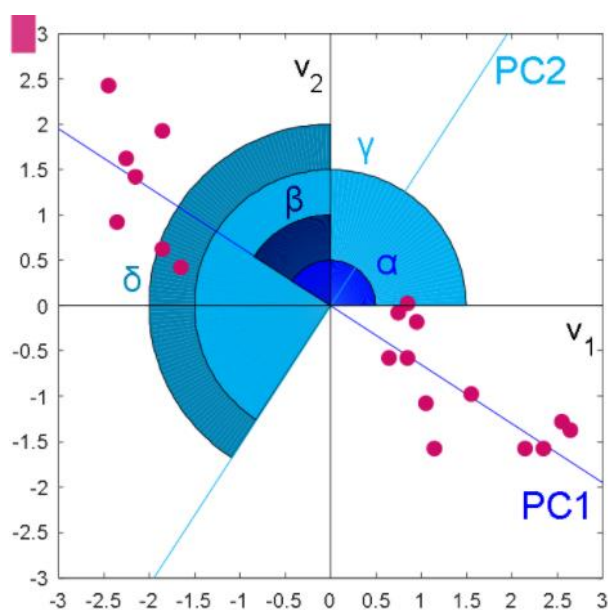
Leņķis α ir starp pirmo mainīgo V_1 un pirmo komponenti PC1 : $I_{1,1} = \cos \alpha$ (skat. 1.3. att.)

Leņķis β ir starp otro mainīgo V_2 un pirmo komponenti PC1 : $I_{1,2} = \cos \beta$ (skat. 1.3. att.)

Leņķis γ ir starp pirmo mainīgo V_1 un otro komponenti PC2 : $I_{2,1} = \cos \gamma$ (skat. 1.3. att.)

Leņķis δ ir starp otro mainīgo V_2 un otro komponenti PC2 : $I_{2,2} = \cos \delta$ (skat. 1.3. att.)

[36-41].

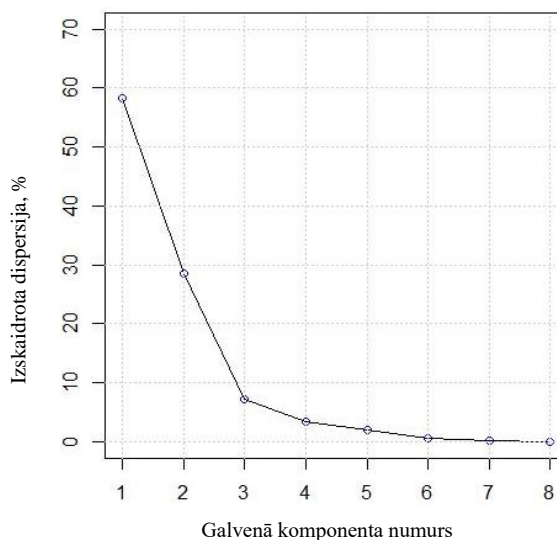


1.3. att. Galveno komponentu un mainīgo vērtību grafiks

Kad leņķis starp mainīgo un komponenti ir vienāds ar 0, tad parametra ietekmes vērtība (*loading*) ir 1, ja leņķis ir 180 °C, tad parametra svērtā vērtība ir -1 un ja leņķis ir 90 °C, tad parametra svērtā vērtība ir 0 [36-41].

Galveno komponentu īpašvērtību grafiks (Scree plot)

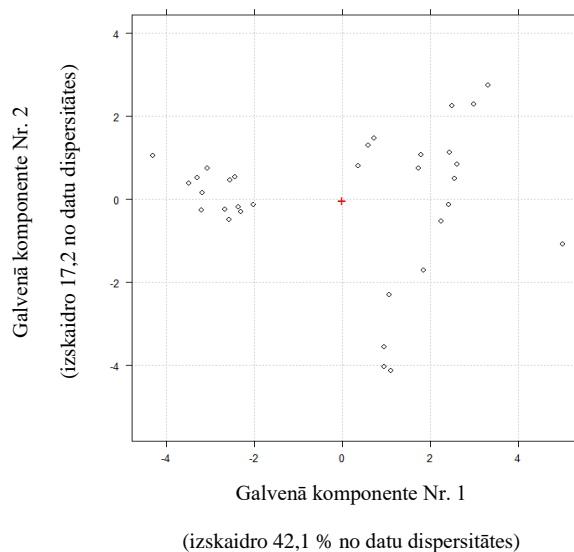
Attēlā Nr.1.4 attēlots galveno komponentu īpašvērtību grafika piemērs. Izmantojot grafiku, var uzzināt cik galveno komponentu ir jāņem vērā, lai izskaidrotu pēc iespējas labāku datu kopas dispersitāti [36-41].



1.4. att. Galveno komponentu īpašvērtību grafika (*Scree plot*) piemērs

Galveno komponentu rezultātu grafiks (Score plot)

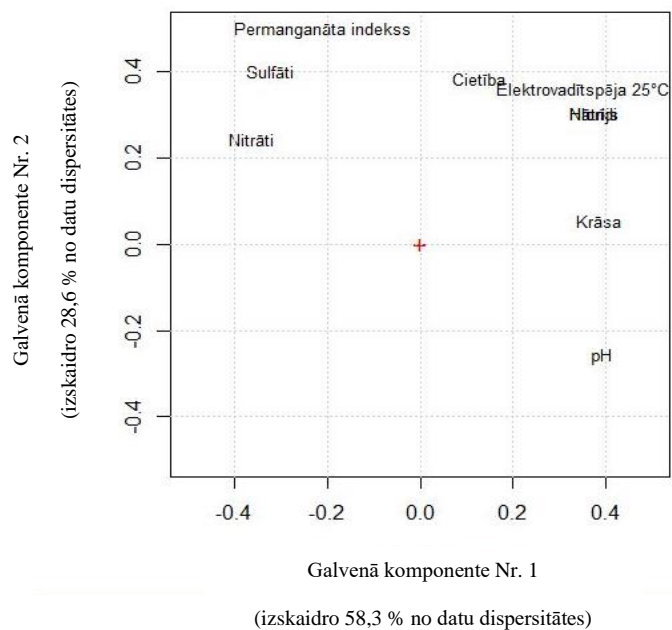
Attēlā Nr.1.5 ir galveno komponentu rezultātu grafika piemērs, kurā attēlota paraugu datu kopa un uz asīm attēlotas galveno komponentu ietekmes uz šiem paraugiem. Šis grafiks palīdz atpazīt paraugus, kuri ir līdzīgi un, kuri nav [36-41].



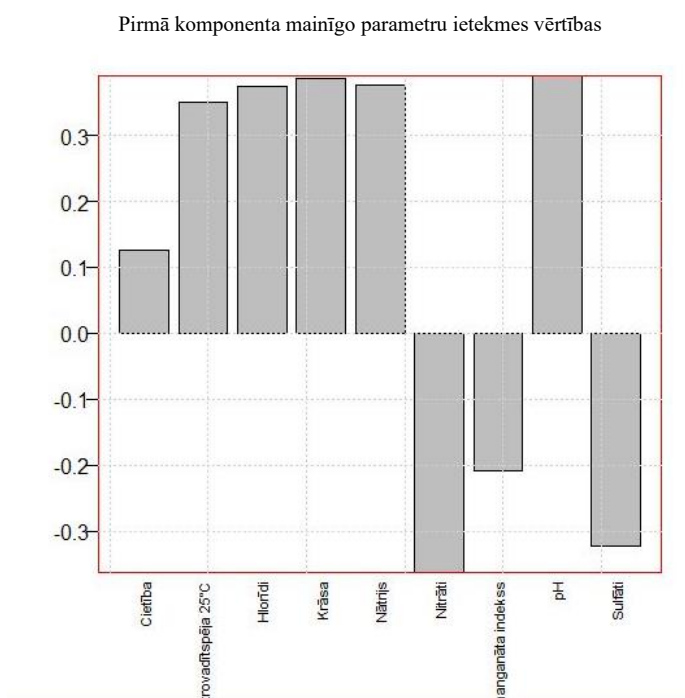
1.5. att. Galveno komponentu rezultātu grafika (*Score plot*) piemērs

Sākotnējo mainīgo ietekmes grafiks (*Loading plot*)

Lai noskaidrotu, katra mainīgā ietekmi uz katru komponentu ir jāizveido sākotnējo mainīgo ietekmes grafiks (*loading plot*). Sākotnējo mainīgo ietekmes grafiku var izveidot kā punktu izkliedes grafiku, kurā katra ass atspoguļo galvenos komponentus, vai arī kā stabiņu diagrammu. Grafika piemērs attēlots 1.6. un 1.7. attēlā. Ar šo grafiku skaidro korelāciju starp mainīgajiem [36-41].



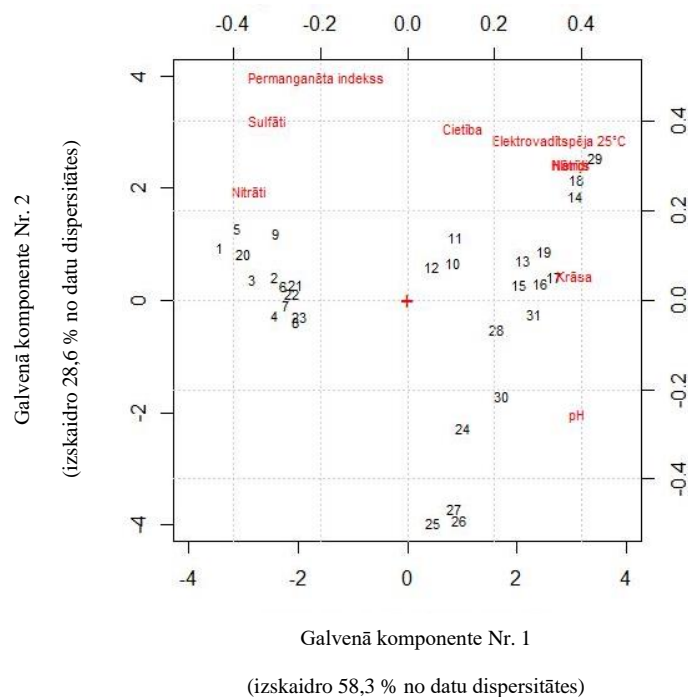
1.6. att. Sākotnējo mainīgo ietekmes grafika (*Loading plot*) piemērs



1.7. att. Sākotnējo mainīgo ietekmes stabiņu diagrammas (*Loading plot*) piemērs

Galveno komponentu rezultātu un sākotnējo mainīgo ietekmes vērtību grafiks (*Biplot*)

Šāds grafiks vienlaicīgi attēlo paraugus un to mainīgos vienā plaknē. Grafika piemērs attēlots 1.8. attēlā. Izmantojot šādu grafiku, ir iespējams novērot korelācijas starp paraugiem un izprast mainīgo ietekmi uz konkrētiem paraugiem [36-41].



1.8. att. Galveno komponentu rezultātu un sākotnējo mainīgo ietekmes vērtību grafika (*Biplot*) piemērs

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Aparatūra un trauki

- Analītiskie svāri, "KERN 770", $\pm 0,0001$ g;
- Tehniskie svāri, "KERN 572", $\pm 0,01$ g;
- pH metrs, "HACH HQ 11d", $\pm 0,5$ %;
- Konduktometrs, "HACH HQ 14d", $\pm 0,5$ %;
- Turbidimetrs, "HACH 2100P", $\pm 2\%$, diapazons 0 – 1000 NDV, kivetē 2,5 cm;
- Maisītājs, "Orbital Shaker OS - 20", BIOSAN;
- Digitālā birete, "EPPENDORF Top Buret M", 25 mL;
- Digitālā birete, "VITLAB Continuous E", 10 mL;
- Digitālā birete, "Brand Burette Digital", 25 mL
- Dozators, "VITLAB Simplex", 20 mL
- Dozators, "VITLAB genius", 5 mL
- Dozators, "Eppendorf Varispenser", 5 mL
- Mora pipete, $2 \pm 0,01$ mL;
- Mora pipete, $3 \pm 0,01$ mL;
- Mora pipete, $25 \pm 0,02$ mL;
- Mora pipete, $50 \pm 0,03$ mL;
- Mērkolba, $50 \pm 0,10$ mL;
- Mērkolba, $100 \pm 0,10$ mL;
- Mērkolba, $1000 \text{ mL} \pm 0,40$ mL;
- Koniskā kolba, 250 mL;
- Vārglāze, 100 ml;
- Bunzena kolba, 1000 mL;
- Spektrofotometrs, "Shimadzu UV-1800";
- Kivete, 10 cm;
- Filtrēšanas iekārta;
- Programmatūra, "R-3.0.0." ar "CAT" (Chemometric Agile Tool) [10].

2.2. Reaģenti

Visiem reaģentiem ir analītiskā tīrības pakāpe.

- Dejonizēts ūdens, elektrovadītspēja $< 0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$;
- Magnija hlorīda heksahidrāts ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), CHEMPUR;
- Nātrija acetāta trihidrāts ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), CHEMPUR;
- Kālija nitrāts (KNO_3), CHEMPUR;
- Koncentrēta etiķskābe (CH_3COOH , 99,8%), CHEMPUR;
- Kālija hromāts (K_2CrO_4), CHEMPUR;
- Nātrija hlorīds (NaCl), CHEMPUR;
- Sudraba nitrāts (AgNO_3), MERCK;
- Nātrija karbonāts (Na_2CO_3), MERCK;
- Nātrija hidroksīds (NaOH), AppliChem;
- Metilsarkanais indikators -
(2-[4-(Dimetilamino)fenil]diazēnil}benzo skābe, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$), ACROS;
- Bromkrezolzaļais indikators -
(3,3',5,5'-Tetrabrom-m-krezolsulfonftaleins), ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$), Alfa Aesar;
- Sālsskābe (HCl 35 %), CENTRO-CHEM;
- Bārija hlorīds (BaCl_2), MERCK;
- Amonija hidroksīds (NH_4OH 25%), MERCK;
- Amonija hlorīds, CHEMPUR;
- EDTA dinātrija magnija sāls, CHEMPUR;
- EDTA dinātrija magnija sāls, fiksānāls 0,1 mol/L, CHEMPUR;
- Eriohrommelnais indikators –
(1-hidroksil-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonskābes] nātrija sāls,
($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) , BioMaxima;
- Trietanolamīns (HOCH_2CH_2)₃N, CHEMPUR;
- pH buferšķīdums $4,01 \pm 0,03$ (25 °C), MERCK;
- pH buferšķīdums $7,00 \pm 0,03$ (25 °C), MERCK;
- pH buferšķīdums $10,00 \pm 0,04$ (25 °C), MERCK;
- 3M KCl šķīdums elektroda uzglabāšanai, Sigma-Aldrich;
- Elektrovadītspējas standartšķīdums, $1413 \pm 1 \mu\text{S}/\text{cm}$, HANNA;
- HSN indikators [2 - hidroksi – 1(2 – hidroksi – 4 -sulfo -1 naftilazo) – 3 – naftolīna skābi] ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), Alfa Aesar;

- Etanols, 96 %
- Hlorīdjonu standartšķīdums 1000 mg/L, MERCK;
- Sulfātjonu standartšķīdums 1000 mg/L, MERCK;
- Kalcija standartšķīdums 1000 mg/L, MERCK;
- Platīna kobalta krāsainības standartšķīdums 500 mg/L, MERCK.

2.3. Reaģentu šķīdumu pagatavošana

Sulfātjonu noteikšanas reaģenti

Bufersšķīdums A. 1000 mL mērkolbā izšķīdināja 30g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 5 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 1 g KNO_3 un 20 mL CH_3COOH (99%) 500 mL dejonizētā ūdenī un atšķaidīja līdz atzīmei.

Hlorīdjonu noteikšanas reaģenti

Kālija hromāts, indikators, 100 g/L šķīdums. 100 mL mērkolbā izšķīdināja 10 g K_2CrO_4 un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz 100 mL atzīmei.

Nātrija hlorīda standartšķīdums ($NaCl$, $C = 0,02 \text{ mol/L}$). Pagatavoja 0,1 M $NaCl$ šķīdumu no fiksānāla: fiksānāla saturu kvantitatīvi pārnesa 1000 mL mērkolbā un uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni. Ar Mora pipeti 20 mL 0,1 M $NaCl$ šķīdumu pārnesa 100 mL mērkolbā un atšķaidīja līdz zīmei ar dejonizētu ūdeni.

Sudraba nitrāta šķīdums ($AgNO_3$, $C \sim 0,02 \text{ mol/L}$). Izšķīdināja 3,3974 g $AgNO_3$ 1000 mL mērkolbā ar dejonizētu ūdeni un uzpildīja līdz atzīmei. Šķīdums bija stabils vairākus mēnešus, ja to uzglabāja tumšā, brūnā pudelē. Šķīdumu standartizēja ar 0,02 M $NaCl$ šķīdumu.

Sārmainības noteikšanas reaģenti

Nātrija karbonāta šķīdums, 0,025 mol/L. 0,05 mol/L Na_2CO_3 fiksānāla saturu kvantitatīvi pārnesa 2000 mL mērkolbā un uzpildīja mērkolbu līdz zīmei ar dejonizētu ūdeni.

Nātrija hidroksīda šķīdums, 0,1 mol/L. 0,40 g $NaOH$ kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā, izšķīdināja un uzpildīja mērkolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni.

Jauktais indikators, pH 4,5. Mērkolbā izšķīdināja metilsarkano un bromkrezolzaļo indikatoru 96 % etanolā. Pievienoja 0,1 mol/L $NaOH$ šķīdumu līdz parādījās brūna krāsa un uzpildīja mērkolbu līdz atzīmei ar etanolu.

Nātrija karbonāta šķīdums, 0,05 mol/L. 0,05 mol/L Na_2CO_3 fiksānāla saturu kvantitatīvi pārnesa 1000 mL mērkolbā un mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni.

Sālsskābes šķīdums, 0,1 mol/L. 0,1 mol/L HCl fiksānāla saturu kvantitatīvi pārnesa 1000 mL mērkolbā un mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni.

Sālsskābes šķīdums, 0,02 mol/L. 200 mL 0,1 mol/L HCl šķīdumu ielēja 1000 mL mērkolbā un uzpildīja mērkolbu līdz zīmei ar dejonizētu ūdeni.

Kalcija noteikšanas reaģenti

HSN indikators. Rūpīgi samaisīja 0,2 g HSN ar 100 g NaCl.

NaOH šķīdums, 2 mol/L. Iesvēra 8 g NaOH un izšķīdināja 100 mL mērkolbā ar dejonizētu ūdeni, kad šķīdums atdzisa, mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei.

Na₂EDTA šķīdums, 0,01 mol/L. Pagatavoja no 100 mL 0,1 mol/L Na₂EDTA, kuru iemērīja 1000 mL mērkolbā un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei.

2.4. Ūdens paraugu analizēšanas metodes

Turbidimetriskā sulfātjonu noteikšana

Šī metode ir paredzēta sulfātjonu noteikšanai dzeramajā ūdenī. Metodi var lietot, lai noteiktu sulfātjonu koncentrācijas no 1 mg/L līdz 40 mg/L. Ja sulfātjonu koncentrācija pārsniedz 40 mg/L tad paraugu atšķaida [30].

Sulfātjoni ar bārija joniem etiķskābes buferšķīduma klātbūtnē veido baltas bārija sulfāta nogulsnes. Bārija sulfāta suspensija atstaro gaismu noteiktā leņķī un to mēra ar turbidimetru pie 420 nm viļņu garuma un izsaka nefelometriskajās turbidimetriskajās vienībās (NTU) [30].

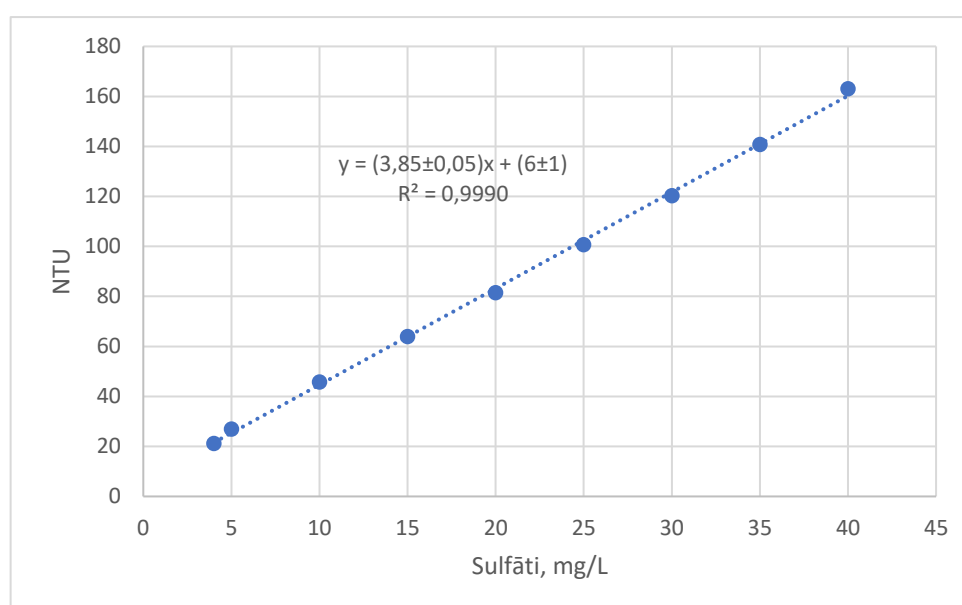
Traucējošie faktori. Rezultātu noteikšanai var traucēt parauga duļķainība. To var novērst paraugu nofiltrējot pirms analīzes. Dzeramajā ūdenī nav citu jonu, kas veidotu nogulsnes ar bārija joniem, tādēļ nav daudz traucējošo faktoru. Metode jāveic 15 – 25 °C temperatūrā [30].

Parauga sagatavošana. Paraugu nekonservēja, to varēja uzglabāt ledusskapī 2-5 °C temperatūrā vienu mēnesi [30].

Kalibrēšanas grafika iegūšana. 100 mL mērkolbās iepildīja 0,4; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 mL sulfātjonu standartšķīdumu ($\gamma = 1000$ mg/L) un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Ieguva šķīdumu sēriju, kurā sulfātjonu masas koncentrācijas ir: 4; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 mg/L. Standartšķīdumus analizēja kā paraugus, veicot trīs paralēlos mērījumus (skat. 2.1. tab.) un konstruēja kalibrēšanas grafiku (skat. 2.1. att.) [30].

Duļķainības atkarība no Sulfātu standartšķīduma masas koncentrācijas (γ)

γ (SO_4^{2-}), mg/L	Duļķainība, NTU			Duļķainība, NTU vidējais
4	20,69	21,62	21,16	21,16
5	26,77	26,76	27,38	26,97
10	45,34	45,61	46,14	45,70
15	63,52	64,56	63,90	63,99
20	80,92	81,76	81,72	81,47
25	100,71	100,71	100,7	100,71
30	120,65	120,65	119,63	120,31
35	140,76	140,76	140,73	140,75
40	162,69	163,62	162,66	162,99



2.1. att. Sulfātjonu kalibrēšanas līkne

Analīzes gaita. 250 mL koniskajā kolbā iemērīja 100 mL paraugu un pievienoja 20 mL buferšķīduma A. Šķīdumu ielēja kivetē un nomērīja nulles parauga duļķainību. Tad koniskajā kolbā pievienoja karotīti (~0,3g) kristāliska bārija hlorīda un samaisīja. Pēc tam konisko kolbu novietoja uz maisītāja un uzstādīja maisītajam 60 ± 2 sekundes un 160 apgriezienus minūtē. Piecu minūšu laikā pēc maisīšanās, noteica šķīduma duļķainību ar turbidimetru. Izmantojot kalibrēšanas taisnes vienādojumu, aprēķināja sulfātjonu koncentrāciju [30].

Kvalitātes kontrole. Pagatavoja kontrolšķīdumu, iemērot 3,0 mL sulfātjonu ($\gamma = 1000$ mg/L) standartšķīdumu, 100 mL mērkolbā un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Šķīdumu pārnese 250 mL koniskajā kolbā un analizēja kā paraugu [30].

Metodes nenoteiktība 5%.

Argentometriskā hlorīdjonu satura noteikšana

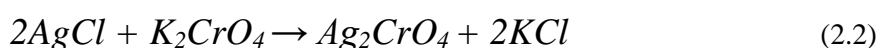
Hlorīdjonu ir viena no nozīmīgākajiem dzeramā ūdens sastāvdaļām. Dzeramais ūdens ar hlorīdjonu saturu virs 250 mg/L veidos sāļu un nepatīkamu garšu. Ūdeņos, kuros ir daudz kalcija un magnija jonu, sāļā garša var neparādīties līdz pat 1000 mg/L hlorīdjonu saturam. Augsta hlorīdjonu koncentrācija ne tikai veicina nepatīkamu garšu, bet arī veicina cauruļvadu koroziju.

Argentometriskā metode ir izmantojama dzidriem ūdeņiem. Paraugam jābūt ar neitrālu vai mazliet bāzisku vidi, lai kālija hromāts varētu nokrāsoties pie stehiometriskā punkta. Stehiometriskajā punktā kālija hromāts veido sarkanbrūnas sudraba hromāta nogulsnes [31].

Metodi var izmantot, ja hlorīdjonu koncentrācijas ir no 5 līdz 150 mg/L. Ja hlorīdjonu koncentrācija ir lielāka par 150 mg/L, tad paraugu jāatšķaida.

Traucējošie faktori. Dzeramajā ūdenī traucējošās vielas nav pietiekošās koncentrācijās, lai traucētu analīzei. Paraugos, kuri ir netīrāki, analīzei var traucēt bromīdi, jodīdi un cianīdi, jo tie reaģē tā pat kā hlorīdi ar sudraba nitrātu. Sulfīdi, tiosulfāti un sulfīti traucē analīzei, taču tos var izslēgt, paraugu apstrādājot ar ūdeņraža peroksīdu. Ortofosfātu koncentrācijas virs 25 mg/L var ietekmēt rezultātu, reaģējot ar sudraba nitrātu un veidojot sudraba fosfātu. Dzelzs joni koncentrācijās virs 10 mg/L maskē titrēšanas beigu punktu un neļauj precīzi notitrēt paraugu [31].

Titrēšanas reakcijas vienādojums



Parauga sagatavošana. Paraugu nekonservēja, bija iespējams uzglabāt ledusskapī 2-5 °C temperatūrā vienu mēnesi.

Sudraba nitrāta standartizēšana. Ar Mora pipeti iemērīja 5 mL 0,02 M nātrija hlorīda standartšķīdumu 100 mL mērkolbā un atšķaidīja līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni. Šķīdumu pārnesa 250 mL koniskajā kolbā, pievienoja 1 mL kālija hromāta indikatoru un titrēja ar ~ 0,02 M sudraba nitrāta šķīdumu [31].

Kvalitātes kontrole. Pagatavoja kontrolšķīdumu, iemērot 5,0 mL hlorīdjonu ($\gamma = 1000$ mg/L) kontrolšķīdumu 100 mL mērkolbā un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Šķīdumu pārnesa 250 mL mērkolbā, pievienoja 1 mL kālija hromāta indikatoru un titrēja ar ~ 0,02 M sudraba nitrāta šķīdumu [31].

Analīzes gaita. Noteica „tukšā parauga” hlorīdjonu koncentrāciju. Tad iemērīja 100 mL dejonizētu ūdeni 250 mL koniskajā kolbā, pievienoja 1 mL kālija hromāta indikatoru un titrēja

ar sudraba nitrāta šķīdumu. Analizējamo paraugu testēja tā pat kā tukšo paraugu. Šķīdumam pievienoja 1 mL kālija hromāta un titrēja ar sudraba nitrātu līdz krāsa izmainījās no citrondzeltenas uz sarkani brūnu. Ja parauga titrēšanā sudraba nitrāta izlietotais tilpums pārsniedza 10 mL, tad paraugu atšķaidīja [31].

Hlorīdjonu koncentrācijas aprēķins

$$\gamma_{Cl^-} = \frac{(V_s - V_0) \cdot C \cdot f}{V_p} \quad (2.3)$$

, kur

γ_{Cl^-} – hlorīdjonu koncentrācija, mg/L;

V_p – parauga tilpums, mL (100 mL);

V_0 – AgNO₃ šķīduma tilpums, kurš izlietots “tukšā parauga” titrēšanai, mL;

V_s – AgNO₃ šķīduma tilpums, kurš izlietots parauga titrēšanai, mL;

f – pārrēķina koeficients, $f = 35453$ mg/mol;

C – AgNO₃ šķīduma standartizētā koncentrācija, mol/L;

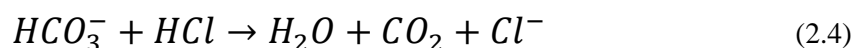
Metodes nenoteiktība 7%.

Sārmainības noteikšana

Sārmainība ir ūdens skābju neitralizēšanas spēja jeb buferkapacitāte. Sārmainību izsaka visu notitrējamo sārnu summa. Ūdens ar neitrālu vidi ~ 7 pH satur tikai hidrogēnkarbonātjonus, taču pH vērtībai palielinoties rodas arī karbonātjoni. Beigu punkta noteikšana, pie dažādām pH vērtībām, var mainīt titrējamo vielu saturu. Galvenokārt, sārmainību izsaka karbonātu, hidrogēnkarbonātu un hidroksīdu jonu veidā, jo tie ir noteicošie joni dzeramajā ūdenī [32].

Izmantojamās metodes pamatā ir hidrogēnkarbonātjonu titrēšana ar standartizētu sālsskābes šķīdumu, izmantojot jaukto metilsarkano un bromkrezolzaļo indikatoru stehiometriskā punkta noteikšanai. Stehiometriskajā punktā krāsa mainās no zaļas uz sarkanu [32].

Titrēšanas reakcijas vienādojums

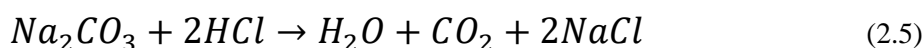


Metodi var izmantot, ja sārmainības koncentrācija ir no 0,01 līdz 4 mmol/L. Ja sārmainība ir lielāka par 4 mmol/L, tad paraugu atšķaida vai ņem mazāku parauga tilpumu [32].

Paraugu sagatavošana. Paraugu nekonservēja un analizēja tūlīt pēc tā saņemšanas. Ja tas nebija iespējams, paraugu uzglabāja 4 - 8 °C temperatūrā, līdz 24 stundām [32].

Sālsskābes šķīduma standartizēšana. 2 mL 0,025 mol/L nātrija karbonāta šķīdumu iemērīja 50 mL mērkolbā un uzpildīja to līdz atzīmei. Mērkolbas saturu pārnesa 250 mL koniskajā kolbā un pievienoja 3 pilienus jauktā indikatora. Šķīdumu titrēja ar 0,02 mol/L HCl šķīdumu līdz krāsa izmainījās no zaļas uz sarkanu. Konisko kolbu ar šķīdumu lika vārīties 3 minūtes, lai atbrīvotos no CO₂. Tad to atkal titrēja ar sālsskābi [32].

Standartizācijas reakcijas vienādojums



Kvalitātes kontrole. 2 mL 0,05 mol/L nātrija karbonāta šķīduma iemērīja 50 mL mērkolbā un uzpildīja to līdz atzīmei. Mērkolbas saturu pārnesa 250 mL koniskajā kolbā un pievienoja 3 pilienus jauktā indikatora. Šķīdumu titrēja ar 0,02 mol/L HCl tāpat kā standartizēja [32].

Analīzes gaita 50 mL paraugu iemērīja 250 mL mērkolbā un pievienoja 3 pilienus jauktā indikatora. Lēnām titrēja ar ~ 0,02 mol/L HCl šķīdumu līdz parauga krāsa izmainījās no zaļgana toņa uz pelēcīgi sarkanu toni. Kad tika sasniegts stehiometriskais punkts, paraugu lika vārīties trīs minūtes. Kad paraugs bija izvārīts, to atdzesēja un titrēja ar ~ 0,02 mol/L HCl šķīdumu līdz pelēcīgi sarkanam tonim, kurš saglabājas vismaz 30 sekundes [32].

Sārmainības koncentrācijas aprēķins

$$A = \frac{C_{HCl} \cdot (V_5 + V_6 - V_7) \cdot 1000}{V_4} \quad (2.6)$$

, kur

A – sārmainība, mmol/L ;

C_{HCl} – titrēšanai izmantotā HCl šķīduma koncentrācija, mol/L (~0,02 mol/L);

V_4 – parauga tilpums, parasti 50 mL;

V_5 – izlietotais HCl šķīduma tilpums, titrējot pirms vārīšanas, mL;

V_6 – izlietotais HCl šķīduma tilpums, titrējot pēc vārīšanas, mL;

V_7 – izlietotais HCl šķīduma tilpums, titrējot tukšo paraugu, mL.

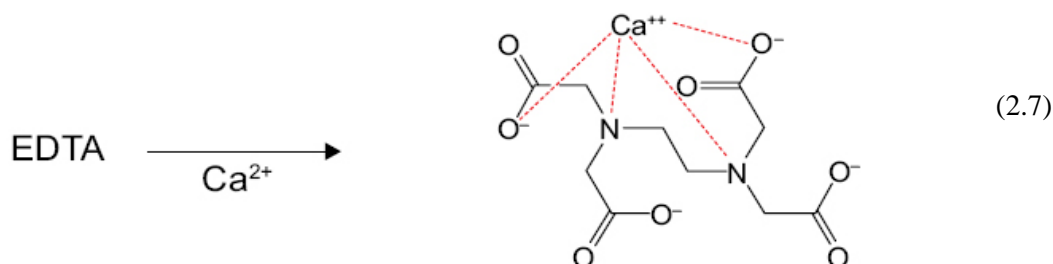
Metodes nenoteiktība 4%.

Kalcija noteikšana

Liela kalcija jonu un sārmainības koncentrācija var veidot kalcija karbonāta nosēdumus un paaugstinātu pH vērtību. Šie nosēdumi var novest pie cauruļvadu aizsērēšanas un boileru vai sildelementu bojājumiem, taču mērena kalcija karbonāta izgulsnēšanās aizsarga cauruļvadus no korozijas [33].

Izmantojamās metodes pamatā ir nātrija etilēndiamīntetraetiķskābes sāls (Na_2EDTA) titrēšana bāziskā vidē, veidojot kompleksu savienojumu ar metālu joniem. Lai noteiktu kalcija jonus kompleksonometriski ar Na_2EDTA ir jāiegūst bāziska vide ar pH no 12 – 13. Šo vidi iegūst ar 2 mol/L NaOH šķīdumu. Analizējamo paraugu titrē ar Na_2EDTA , HSN indikatora klātbūtnē, kas veido sarkanu kompleksu ar kalcija joniem un stehiometriskajā punktā nokrāsojās zilā krāsā [33].

Standartizācijas reakcijas vienādojums



Traucējošie faktori. Tie ir dažādi smago metālu joni. Ja ūdens pH vērtība ir skāba, tā var traucēt veidot reakcijai labvēlīgu sārmainu vidi. Ūdens suspendēto vai koloidālo organisko vielu piejaukums var traucēt noteikt titrēšanas beigu punktu, lai to novērstu, paraugs jāfiltrē. Paraugs jātitrē istabas temperatūrā. Ja temperatūra ir pazemināta tad stehiometriskā punkta pāreja ir ļoti lēna. Pie paaugstinātas temperatūras indikators var sadalīties [33].

Kvalitātes kontrole. Pagatavoja kontrolšķīdumu, iemērot 2,50 mL Ca^{2+} ($\gamma = 1000$ mg/L) kontrolšķīdumu un 1,00 mL Mg^{2+} ($\gamma = 1000$ mg/L) kontrolšķīdumu, 50 mL mērkolbā. Šķīdumu atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz mērkolbas atzīmei. Šķīdumu pārnesa 250 mL koniskā kolbā un pievienoja 2 mL 2 mol/L NaOH šķīdumu un 1 karotīti HSN indikatoru. Koniskās kolbas saturu lēnām, titrēja ar Na_2EDTA šķīdumu [33].

Analīzes gaita. Iemērīja 50 mL analizējamā parauga 250 mL koniskā kolbā un pievienoja 2 mL 2mol/L NaOH šķīduma. Kolbā iebēra 0,2 g HSN indikatoru un lēnām titrēja ar Na_2EDTA šķīdumu [33].

Kalcija koncentrācijas aprēķins

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{EDTA}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{EDTA}}}{V_{\text{par.}}} \quad (2.8)$$

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot M_{\text{Ca}^{2+}} \quad (2.9)$$

, kur

$C_{Ca^{2+}}$ – kalcija molārā koncentrācija, mmol/L;

$\gamma_{Ca^{2+}}$ – kalcija masas koncentrācija, mg/L;

$M_{Ca^{2+}}$ – kalcija molmasa, mol/L;

C_{Na_2EDTA} – Na₂EDTA šķīduma koncentrācija, mmol/L;

V_{Na_2EDTA} – titrēšanā izlietotā Na₂EDTA šķīduma tilpums, mL;

$V_{par.}$ – parauga tilpums, mL (50,00 mL).

Metodes nenoteiktība 3%.

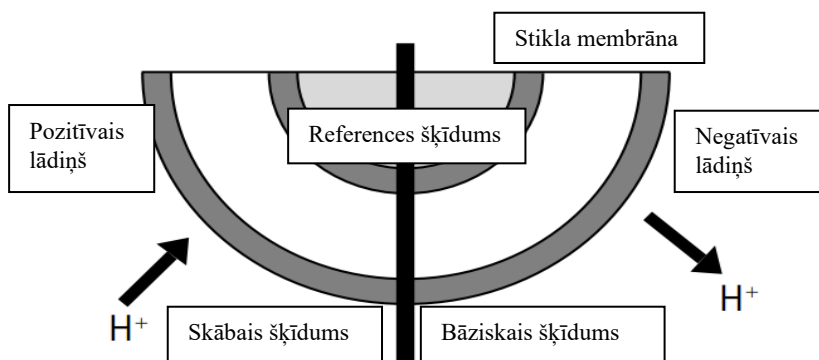
pH noteikšana

pH ir lielums, kas raksturo ūdeņraža jonu koncentrāciju šķīdumā. Metodes būtībā ir elektroķīmiskās šūnas potenciāla noteikšana ar stikla elektrodu (skat. 2.2. att.). Disociācijas līdzsvara dēļ pH vērtība ir atkarīga no temperatūrās, tādēļ paraugi tiek analizēti to piegādāšanas temperatūrā un netiek sildīti [23, 30].



2.2. att. pH elektroda shēma

Ja analizējamā šķīduma pH vide ir bāziska, tad no membrānas (skat. 2.3. att.) tiek izvadīti H⁺ joni un uz elektroda gēla slāņa veidojas negatīvi lādēta virsma. Tā kā pH elektrodam ir iekšējais references šķīdums, tad iekšējais elektroda potenciāls vienmēr ir konstants. Kopējais membrānas potenciāls ir ārējā un iekšējā lādiņa starpība [23, 30].



2.3. att. pH elektroda membrānas shēma

Analīzes gaita. Sākumā ieslēdza pH metru, izņēma elektrodu no 3 M KCl uzglabāšanas šķīduma un atvēra elektroda kālija hlorīda references šķīduma uzpildīšanas tapu, lai notiktu jonu apmaiņa. Elektrodu noskaloja ar dejonizētu ūdeni un pēc tam ar analizējamo ūdens paraugu. Analizējamo paraugu ielēja polietilēna vai stikla vārglāzē un iegremdēja tajā pH elektrodu. Nospieda READ pogu uz pH metra un gaidīja līdz mērījums nostabilizējas. Pēc darba elektrodu noskaloja ar dejonizētu ūdeni un nosusināja ar salveti. Elektrodu ielika atpakaļ glabāšanas šķīdumā (3M KCl) un aizvēra references šķīduma uzpildīšanas tapu. Darbu beidzot izslēdza pH metru.

Kvalitātes kontrole. pH metra kontrolei izmantoja buferšķīdumu ar pH 7,00. Ja kontrolšķīduma vērtība neiekļāvās nenoteiktības robežās ($7,00 \pm 0,02$) tad elektrodu ieregulēja.

Elektroda ieregulēšana. Elektrodu ieregulēja ar gataviem buferšķīdumiem: 4,01 pH, 7,00 pH, un 10,00 pH.

Metodes nenoteiktība 1%.

Elektrovadītspējas noteikšana

Elektrovadītspēja ir apgriezti proporcionāls lielums pret elektrisko pretestību un to izsaka $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ūdens paraugā, ievietojot elektrodu ar zināmu spriegumu un nomērot sprieguma kritumu var izmērīt ūdens elektrovadītspēju.

Ūdens šķīdumos elektrovadītspēja izsaka izšķīdušo sāļu un citu vielu daudzumu. Jo lielāka elektrovadītspēja, jo lielāka ir TDS (izšķīdušo cieto vielu kopējās masas) vērtība. TDS ir izteikts no elektrovadītspējas, ņemot vērā pārrēķina koeficientu, kurš ir no 0,55 līdz 0,8. Šis koeficients ir atkarīgs no izšķīdušo jonu daudzuma ūdenī. Koeficienta vērtība ir mainīga, jo tā ir atkarīga no izšķīdušo jonu spēka [34].

Paraugu sagatavošana. Paraugus nekonservēja un analizēja no 17 – 25 °C temperatūrā [34].

Analīzes gaita. Ieslēdza konduktometru, tad noskaloja elektrodu ar dejonizētu ūdeni un pēc tam ar paraugu. Analizējamo paraugu uzsildīja līdz atbilstošai temperatūrai un ielēja polietilēna vai stikla vārglāzē. Ievietoja elektrodu analizējamā šķīdumā un nospieda uz konduktometra pogu READ un gaidīja līdz mērījums nostabilizējas. Darbu beidzot elektrodu noskaloja ar dejonizētu ūdeni.

Kvalitātes kontrole. Pagatavoja KCl kontrolšķīdumu ar 435 $\mu\text{S}/\text{cm}$ elektrovadītspēju. Iemērīja 15 mL KCl standartšķīdumu (1,41 mS/cm) 50 mL mērkolbā un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei.

Metodes nenoteiktība 2%.

Ūdens krāsas noteikšana

Ar ūdens krāsu apraksta ūdens patieso krāsu pēc ūdens attīrīšanas no duļķainības. Ūdens krāsu nosaka spektrofotometriski, mērot absorbciju pie viļņu garuma 410 nm, izmantojot platīna kobalta standartšķīdumu kalibrēšanas grafika izveidei [35].

Traucējošie faktori. Galvenie faktori, kas ietekmē rezultātus ir koloidālās daļiņas paraugos. Tās absorbē vai izkļiedē gaismas starus un traucē analīzes rezultātam.

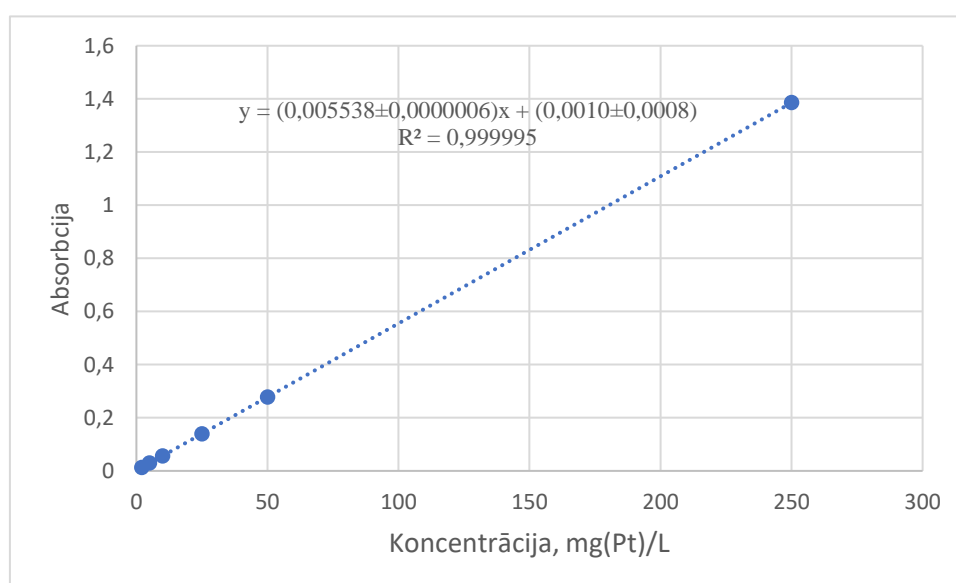
Paraugu sagatavošana. Paraugus nekonservēja un analizēja istabas temperatūrā. Pirms paraugi tika analizēti tie tika filtrēti, lai noņemtu to duļķainību.

Kalibrēšanas grafika iegūšana. 250 mL mērkolbā iepildīja 1 mL platīna kobalta standartšķīdumu ($\gamma = 500 \text{ mg(Pt)/L}$) un 100 mL mērkolbās iepildīja 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 un 50,0 mL platīna kobalta standartšķīdumu ($\gamma = 500 \text{ mg(Pt)/L}$) un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Ieguva šķīdumu sēriju, kurā platīna masas koncentrācijas ir: 2; 5; 10; 25; 50; 250 mg/L. Šķīdumus analizēja kā paraugus (skat. 2.2. tab.), no iegūtiem rezultātiem konstruēja kalibrēšanas grafiku (skat. 2.4. att.) [35].

2.2. tabula

Absorbcijs atkarībā no platīna kobalta standartšķīduma masas koncentrācijas (γ)

$\gamma \text{ mg(Pt), /L}$	Absorbcijs
2	0,012
5	0,029
10	0,056
25	0,140
50	0,278
250	1,386



2.4. att. Ūdens krāsas kalibrēšanas līkne

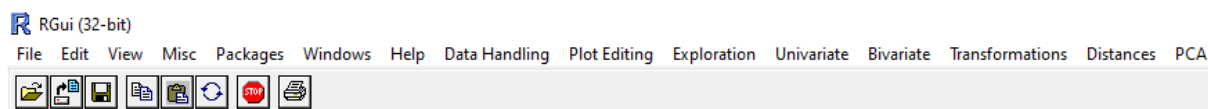
Analīzes gaita. Ieslēdza spektrofotometru un iestatīja viļņu garumu 410 nm. Spektrofotometru ienullēja pret dejonizētu ūdeni. Paraugu filtrēja caur 0,45 μm poru filtru. Parauga ielēja 10 cm kivetē un ievietoja spektrofotometrā. Nospieda pogu READ uz spektrofotometra vadības panela un no ekrāna nolasīja rezultātu. Izmantojot kalibrēšanas taisnes vienādojumu, aprēķināja ūdens krāsainību [35].

Metodes nenoteiktība 5%.

2.5. Galveno komponentu analīze

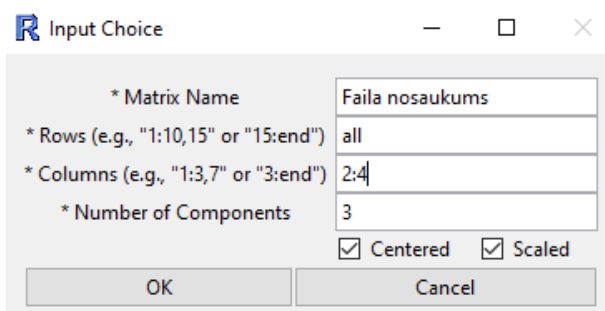
Ar galveno komponentu analīzi (*Principal component analysis*) iespējams grafiski attēlot lielas datu kopas saprotamā un uzskatāmā veidā, kas ļauj sagrupēt un klasificēt dzeramā ūdens paraugus. Veicot šo analīzi ir jāveic objektīva datu atlasīšana, lai zinātu, kurus parametrus ir vērts analizēt [36-41].

Datu kopas ievade programmā. Sākumā izveidoja datu kopu, kuras rindās bija atlikti paraugi un kolonās to parametri. Datu kopas paraugu skaitam ir jābūt desmit reižu lielākam par parametru skaitu, lai galveno komponentu analīzē varētu novērot kādas sakarības. Lai pievienotu datu kopas “Excel” failu, Programmā R (skat. 2.5. att.), sadaļā “Data handling” izvēlējās funkciju “load” un faila formātu “XLS/XLSX”. Datu faila nosaukumā nedrīkstēja būt mīkstinājuma zīmes vai īpaši simboli. Arī faila atrašanās vietas mapei bija jābūt parastam alfabēta burtu nosaukumam [36-41].



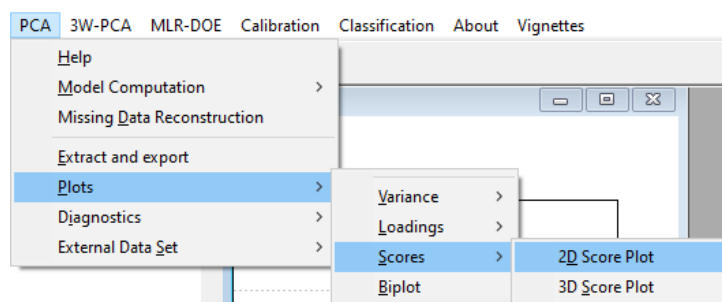
2.5. att. R programmas vadības panelis

Analīzes gaita. Vadības panelī izvēlējās sadaļu “PCA”, “Model computation” un funkciju “PCA”, kurā norādīja atbilstošos parametrus. Sākumā izvēlējās ievietotā faila nosaukumu, tad rindas un kolonnas, kuras vēlējas analizēt. Beigās norādīja galveno komponentu skaitu, kuri tiks aprēķināti. Maksimālais galveno komponentu skaits ir vienāds ar parametru skaitu (skat. 2.6. att.) [36-41].



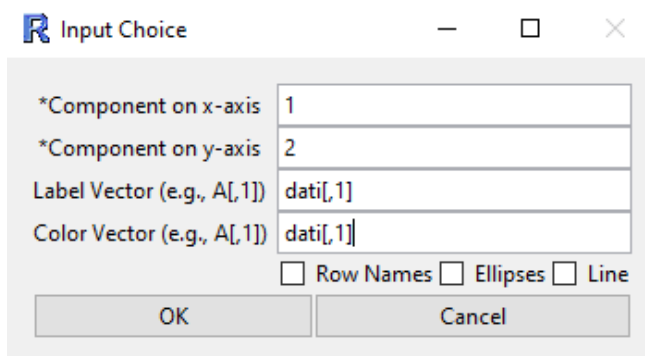
2.6. att. “PCA” funkcijas parametru izvēle

Kad galveno komponentu analīze tika veikta, bija jāizveido vēlami grafiki. Tos izveidoja “PCA” sadaļā izvēloties “Plots”, “Scores”, “2D Scores Plot” (skat. 2.7. att.).



2.7. att. “PCA” grafika izvēle

Lai izveidotu galveno komponentu rezultātu grafiku (*Score plot*) ar paraugu nosaukumiem, vai kāda parametra gradāciju pēc krāsas, bija jāievada izņēmumi sadaļās “Label Vector” un “Color Vector” (skat. 2.8. att.). Izņēmuma veids bija jāievada šādi: failanosaukums[rinda,kolonna], atstāj tukšu rindas vai kolonas sadaļu, ja vēlas attēlot visas rindas vai kolonnas. Attēla Nr.2.8 attēlots piemērs, kurā izvēlēts Excel fails “dati” un ievadīta rezultātu nosaukumu (*Label Vector*) atrašanās vieta failā “dati”: visas rindas pirmajā kolonnā. Izvēlēta arī krāsas gradācija (*Color Vector*) failā “dati”: visas rindas pirmajā kolonnā.



2.8. att. Galveno komponentu rezultātu grafika izveides izvēle

2.6. Analizētie ūdens paraugi

Paraugi ņemti un analizēti reizi ceturksnī laika posmā no 2020. gada 1. ceturkšņa līdz 2021. gada 2. ceturksnim ieskaitot. Katru ceturksni ņemti 8 paraugi visā Rīgas teritorijā (skat. 2.3. tab.). Paraugiem noteikts pH, elektrovadītspēja, kalcijs, sulfāti, hlorīdioni un sārmainība.

2.3.tabula

Analizēto paraugu numuri un to paraugu ņemšanas vietas

Parauga identifikācija	Adrese
1.	Maskavas iela 250
2.	Juglas Krastmala 2
3.	A. Saharova iela 28
4.	Z. A. Meierovica bulvāris 1
5.	Buļļu iela 5
6.	Birzes iela 54
7.	Jaunciema gatve 326
8.	Ziepju iela 13

Ar galveno komponentu analīzi tika analizēti dati no 31 dažādas dzeramā ūdens paraugu ņemšanas vietas (1. pielikums) un piecām ūdens sagatavošanas stacijām. Tika izmantoti pH, elektrovadītspējas un ūdens krāsainības rezultāti [42].

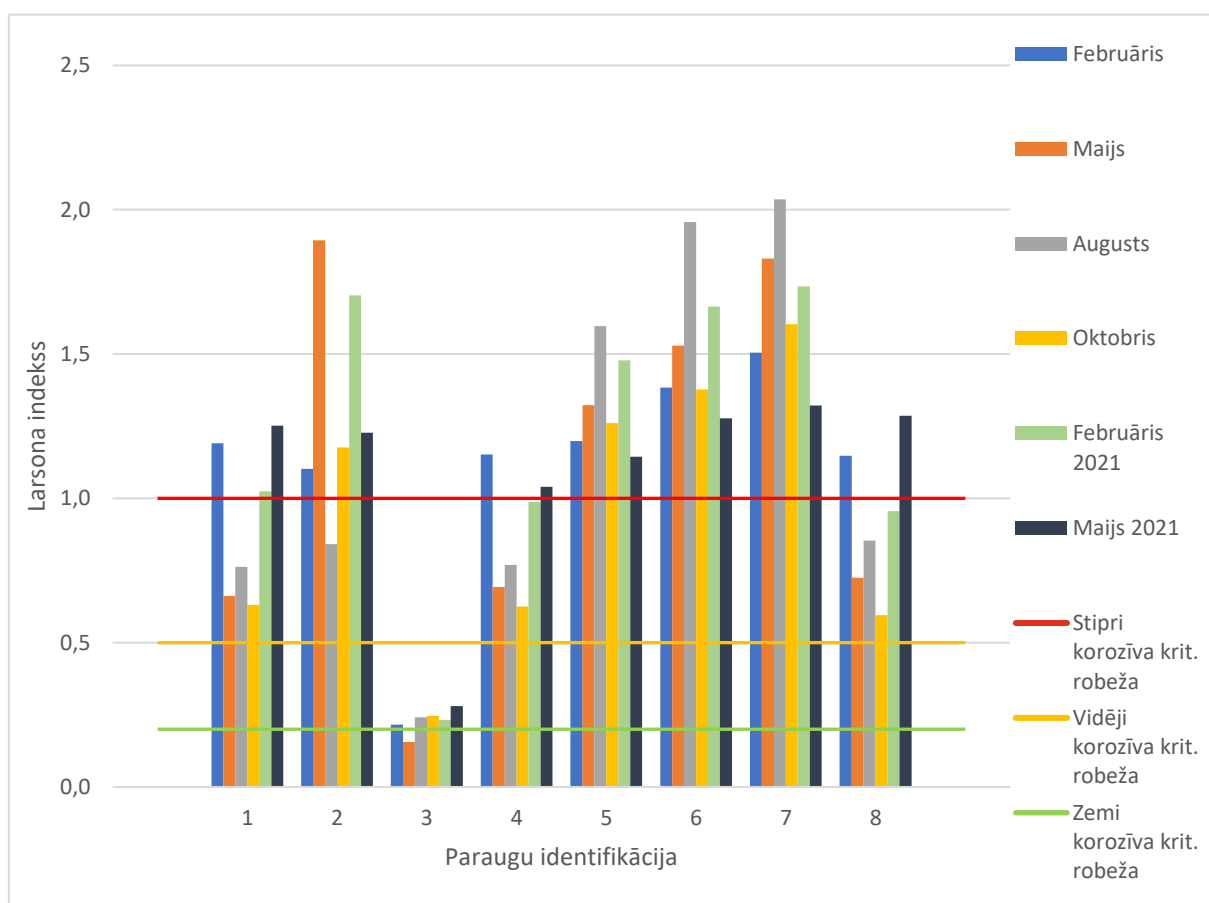
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Ūdens korozivitātes indeksi

Analizējot 2020. un 2021. gada dzeramā ūdens ceturkšņu paraugus, kuri tika ņemti no astoņām dažādām vietām, sešos laika posmos, noteikts: pH, elektrovadītspēja, hlorīdjoni, sulfātjoni, sārmainība, ūdens temperatūra un pēdējos trijos ceturkšņos arī kalcijs. Pēc šiem rādītājiem aprēķināts Larsona – Skolda indekss un Langeliera piesātinātības indekss. Langeliera indekss aprēķināts pēdējos trijos ceturkšņos, kad tika noteikts kalcijs.

Larsona - Skolda indekss

Spriežot pēc iegūtajiem Larsona - Skolda indeksa rezultātiem, kas apkopoti 3.1. attēlā, Rīgas dzeramā ūdens tīklā padotais ūdens ir ar dažādu korozivitātes potenciālu.



3.1. att. Larsona indeksa grafisks attēlojums pa ceturkšņiem

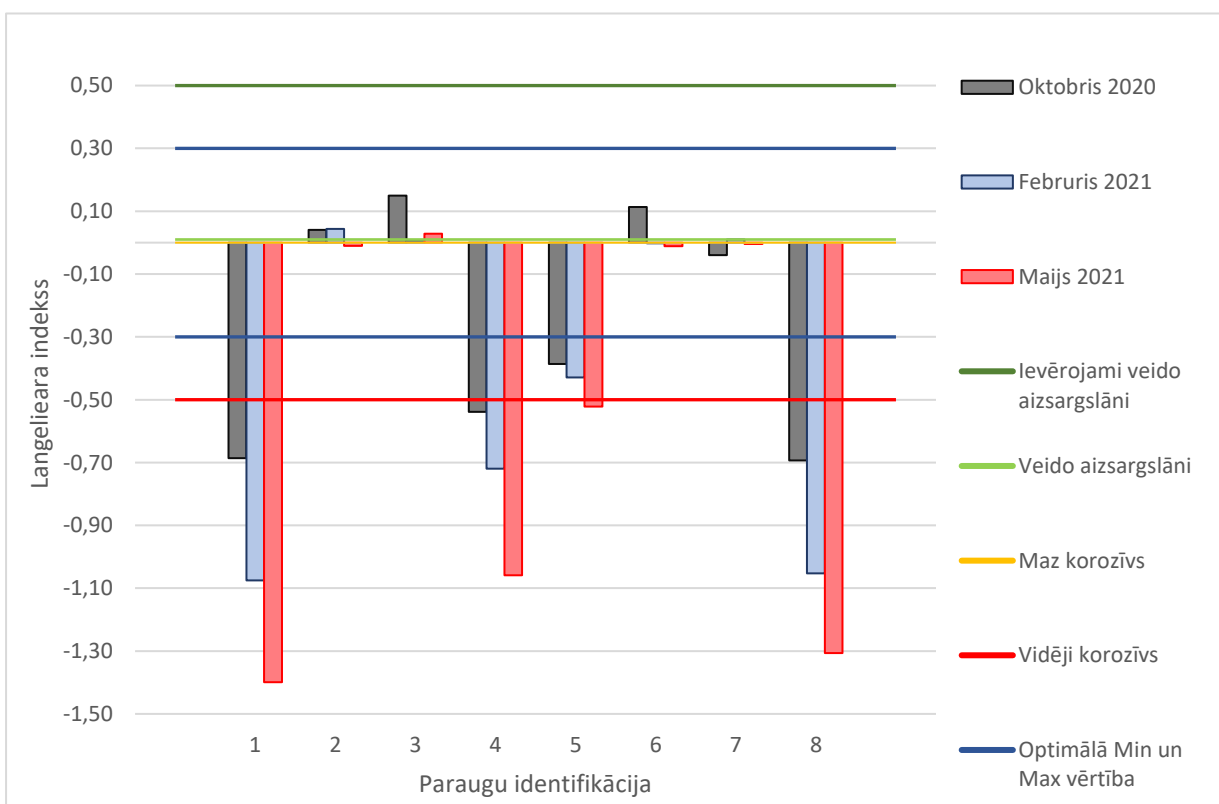
Pēc Larsona indeksa rezultātiem, vienīgais dzeramais ūdens ar mazu korozivitāti ir paraugu ņemšanas vietā Nr.3 (A. Saharova iela 28). Šim dzeramajam ūdenim nav novērojamas sezonālās korozivitātes izmaiņas – Larsona indekss ir praktiski nemainīgs (skat. 3.1. att.).

Paraugu ņemšanas vietās Nr.1 (Maskavas ielā 250), Nr.4 (Z. A. Meierovica bulvārī 1) un Nr.8 (Ziepjū ielā 13) dzeramajam ūdenim piemīt vidēja korozivitāte. 2020. gada un 2021. gada pirmajos ceturkšņos šajās paraugu ņemšanas vietās Larsona indeksa vērtība bija lielāka par 1, tātad dzeramais ūdens bija vidēji korozīvs. Analizējot sezonālās izmaiņas 2020. un 2021. gada februāra un maija mēnešos var redzēt, ka februāra mēnešos Larsona indekss nedaudz samazinās - dzeramais ūdens bija gandrīz vidēji korozīvs, savukārt, salīdzinot maija mēnešus, Larsona indekss strauji pieaug, dzeramais ūdens kļūst stipri korozīvs (skat. 3.1. att.).

Paraugu ņemšanas vietās Nr.2 (Juglas Krastmala 2), Nr.5 (Buļļu ielā 5), Nr.6 (Birzes ielā 54) un Nr.7 (Jaunciema gatvē 326) vidējie Larsona indeksa rezultāti ir lielāki par 1, tātad dzeramais ūdens ir stipri korozīvs. Analizējot sezonālās izmaiņas, 2020. un 2021. gada februāra un maija mēnešos var novērot, ka Larsona indekss 2021. gada februārī, salīdzinot ar 2020. gada februāri, ir palielinājies. Savukārt, 2021. gada maija mēnesī, salīdzinājumā ar iepriekšējo gadu, Larsona indekss ir samazinājies (skat. 3.1. att.).

Langeliera piesātinātības indekss

Lai varētu aprēķināt Langeliera piesātinātības indeksu, 2020. oktobrī, 2021. gada februārī un maijā, analizētajiem paraugiem papildus tika noteikts kalcijs. Pēc iegūtajiem rezultātiem, kuri apkopoti 3.2. attēlā, var redzēt, ka ūdenim ir dažāds korozivitātes potenciāls un daži pat veido kalcija karbonāta aizsargslāni.



3.2. att. Langeliera indeksa grafisks attēlojums

Apskatītajā laika posmā dzeramajam ūdenim paraugu ņemšanas vietās Nr.2 (Juglas Krastmalas 2), Nr.3 (A. Saharova ielas 28) un Nr.6 (Birzes ielas 54) ir iespējama neliela kalcija karbonāta izgulsnēšanās, veidojot aizsargkārtu uz cauruļvadu virsmas – dzeramajam ūdenim piemīt optimāla līmeņa korozivitāte (skat. 3.2. att.). Pozitīvais Langeliera indeksa rezultāts veidojas salīdzinoši augstās pH vērtības dēļ.

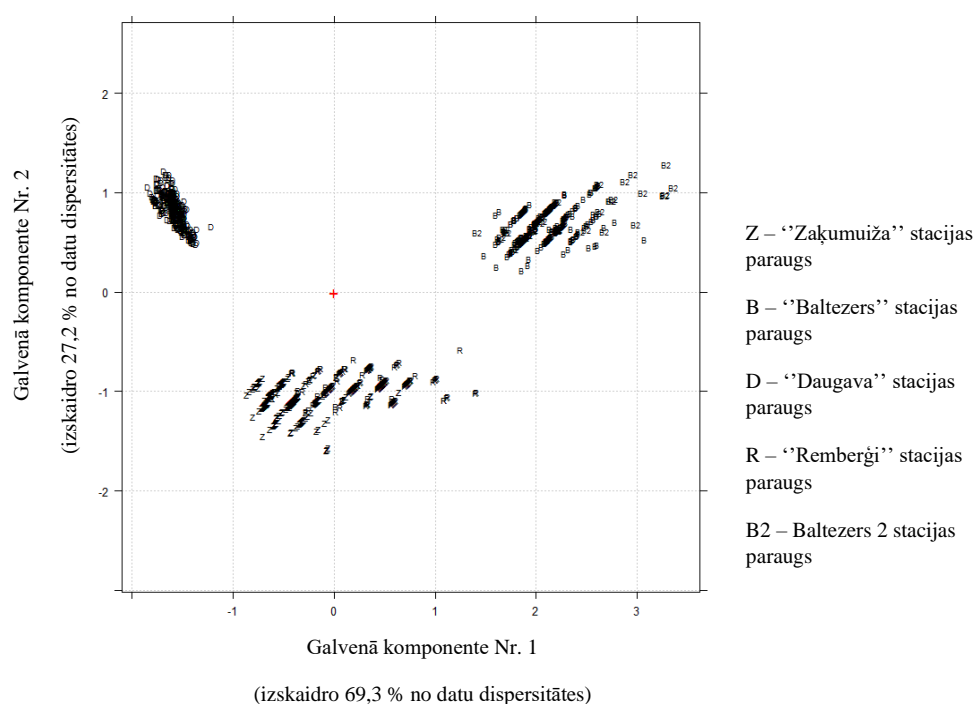
Dzeramajam ūdenim paraugu ņemšanas vietā Nr.7 (Jaunciema gatves 326), pazeminātas pH vērtības dēļ, Langeliera indeksa vērtība ir nedaudz mazāka par 0 (skat. 3.2. att.). Šāda vērtība norāda uz to, ka ūdens neveido aizsargkārtu un ir ar optimālu korozivitāti. Apskatītajā laika periodā dzeramajam ūdenim Langeliera indekss kļuva korozīvi neitrālāks, jo samazinājās tā elektrovadītspēja, savukārt pH vērtība pieauga (2. pielikums).

Paraugu ņemšanas vietās Nr.1 (Maskavas ielas 250), Nr.4 (Z. A. Meierovica bulvāra 1) un Nr.8 (Ziepju ielas 13) dzeramais ūdens ir vidēji korozīvs un izšķīdina kalcija karbonāta aizsargslāni (skat. 3.2. att.). Apskatītajā periodā dzeramais ūdens ar katru ceturksni kļūst korozīvāks, tas ir saistīts ar to, ka ūdens temperatūra, kalcija koncentrācija un ūdens sārmainība samazinās (2. pielikums).

Paraugu ņemšanas vietā Nr.5 (Buļļu ielā 5) dzeramajam ūdenim ir vidēja pH vērtība, līdz ar to Langeliera indeksa vērtība ir samazināta, tātad ūdens ir maz korozīvs un izšķīdina kalcija karbonāta aizsargslāni (skat. 3.2. att.). Apskatītajā laika periodā dzeramais ūdens ar katru ceturksni kļūst korozīvāks un pēdējā ceturksnī jau sasniedz vidēji korozīvu līmeni.

3.2. Dzeramā ūdens paraugu klasifikācija ar galveno komponentu analīzi

Lai izveidotu precīzāku ūdens sajaukšanās karti, tika veikta ūdens paraugu klasifikācija pēc ūdens sagatavošanas stacijām, izmantojot galveno komponentu analīzes metodi. Galveno komponentu analīze tika veikta, izmantojot laboratorijas pH, elektrovadītspējas un ūdens krāsas rezultātus. Šie rādītāji laboratorijā tiek noteikti bieži un tie nav ļoti mainīgi atkarībā no nējaušiem procesiem ūdens apgādes sistēmā. Arī galveno komponentu analīzē, katram no rādītājiem ir sava ietekme uz rezultātu (3. pielikums). Galveno komponentu rezultātu grafikā (*Score plot*) staciju paraugi sagrupējās: “Baltezers” un “Baltezers 2”, “Zaķumuiža” un “Remberģi”, kā arī “Daugava” staciju paraugu grupās (skat. 3.3. att.).



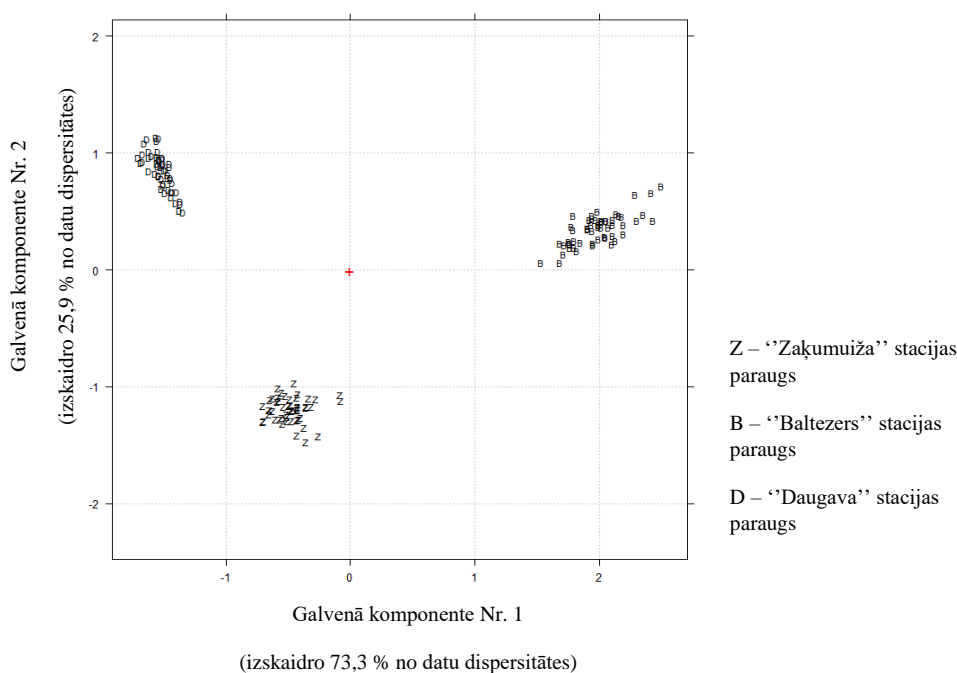
3.3. att. Galveno komponentu rezultātu grafiks (*Score plot*) staciju paraugiem

Tā kā ūdens sagatavošanas staciju “Remberģi” un “Baltezers 2” padotā dzeramā ūdens daudzums, salīdzinājumā ar pārējām stacijām, ir neliels un galveno komponentu analīzē dati pārklājās ar citām stacijām (“Remberģi” pārklājas “Zaķumuiža” datu kopā”, bet “Baltezers 2” “Baltezers” datu kopā, skat. 3.3. att.), turpmākajā analīzē šo staciju dati netiek ņemti vērā.

Lai ūdens sagatavošanas staciju datu grupēšanās būtu labāk pārskatāma, “Daugava”, “Baltezers” un “Zaķumuiža” stacijām tika aprēķināti 2020. gada vidējie nedēļas rezultāti. Veicot galveno komponentu analīzi (skat. 3.4. att.), galveno komponentu rezultātu grafikā (*Score plot*) izveidojās trīs datu kopas, kas liecina par dzeramā ūdens grupēšanos pēc to dažādajām īpašībām. Visas trīs grupas ir labi redzamas gan pēc pirmās, gan pēc otrās galvenās komponentes.

Pirmā galvenā komponente izskaidro 73,3 % no datu dispersitātes. Vērtējot pēc pirmās komponentes, “Daugava” stacijas paraugu grupa izveidojas intervālā no -2 līdz -1. “Zaķumuiža” paraugu grupa uz pirmās komponentes izveidojas intervālā no -1 līdz 0. “Baltezers” stacijas paraugu grupa uz pirmās komponentes izveidojās aptuveni 2 vērtības apgabalā.

Otrā galvenā komponente izskaidro 25,9 % no datu dispersitātes. Vērtējot pēc otrās komponentes, “Daugava” stacijas paraugu grupa izveidojas intervālā no 0,5 līdz 1. “Zaķumuiža” paraugu grupa uz otrās komponentes izveidojas intervālā no -1,5 līdz -1. “Baltezers” stacijas paraugu grupa uz otrās komponentes izveidojās intervālā no 0 līdz 0,5.

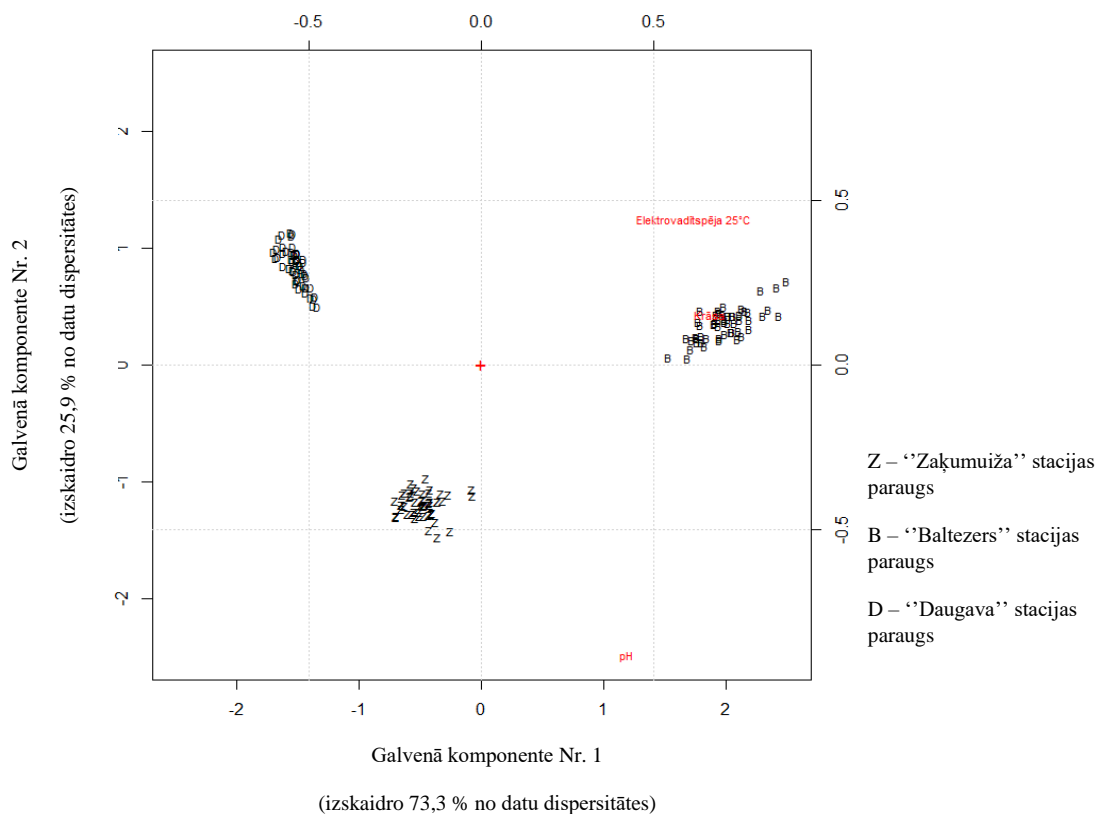


3.4. att. Galveno komponentu rezultātu grafiks (*Score plot*) staciju paraugiem

Novērtējot sākotnējo mainīgo ietekmes un galveno komponentu rezultātu apvienoto grafiku (*Biplot*) (skat. 3.5. att.), var secināt, ka pirmajai komponentei novērojama ūdens krāsa, pH un elektrovadītspējas pozitīva korelācija. Pirmajā komponentē “Baltezers” stacijas paraugu grupu pozitīvi ietekmē pH, ūdens krāsa un elektrovadītspēja. “Daugava” un “Zaķumuiža” stacijas attīrīto ūdens paraugu grupu negatīvi ietekmē ūdens krāsa, pH un elektrovadītspēja.

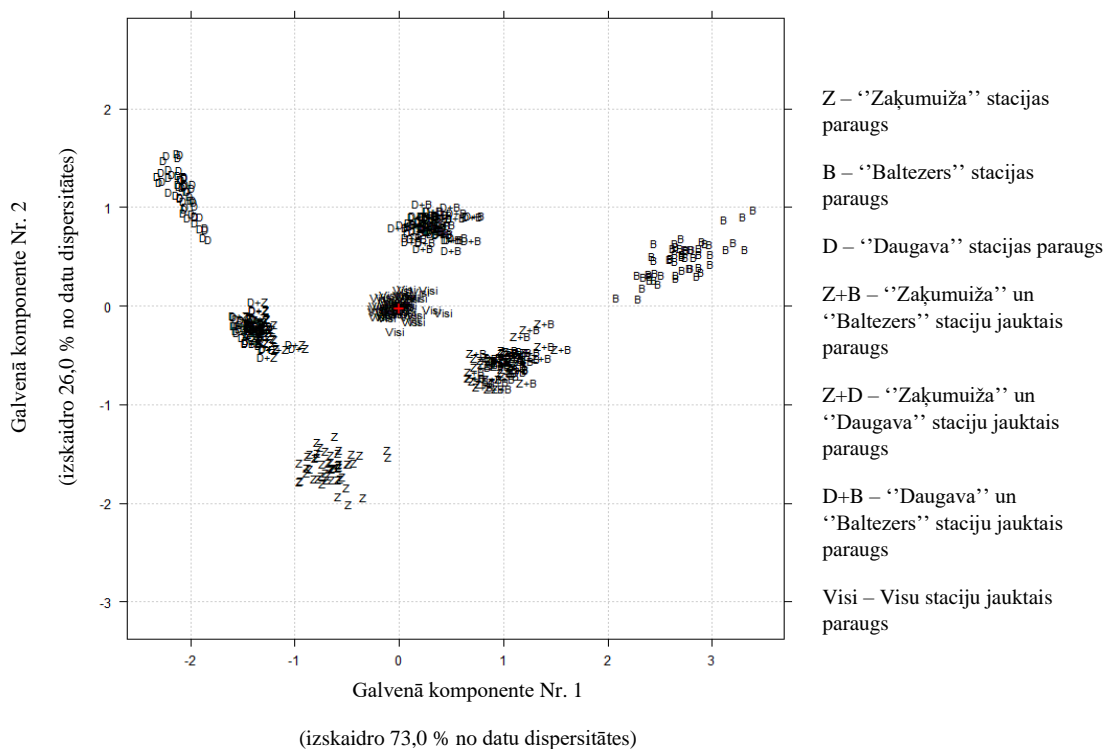
Otrajā galvenajā komponentē novērojama pozitīva korelācija starp ūdens krāsu un elektrovadītspēju un negatīva korelācija gan starp pH un elektrovadītspēju, gan starp pH un ūdens krāsu. Otrajā komponentē “Baltezers” un “Daugava” stacijas paraugu grupu pozitīvi ietekmē ūdens krāsa un elektrovadītspēja, savukārt negatīvi pH vērtība. “Zaķumuiža” stacijas paraugu grupu otrajā komponentē pozitīvi ietekmē pH un negatīvi ūdens krāsa un elektrovadītspēja.

Novērtējot abu galveno komponentu ietekmi uz paraugiem var secināt, ka “Baltezers” staciju paraugiem ūdens krāsas un elektrovadītspējas vērtības ir lielākas par “Zaķumuiža” un “Daugava” stacijas paraugiem. “Zaķumuiža” stacijas paraugiem ir vislielākās pH vērtības, savukārt “Daugava” stacija paraugiem vismazākās. “Zaķumuiža” un “Daugava” stacijas paraugiem ir līdzīgas ūdens krāsas un elektrovadītspējas vērtības.



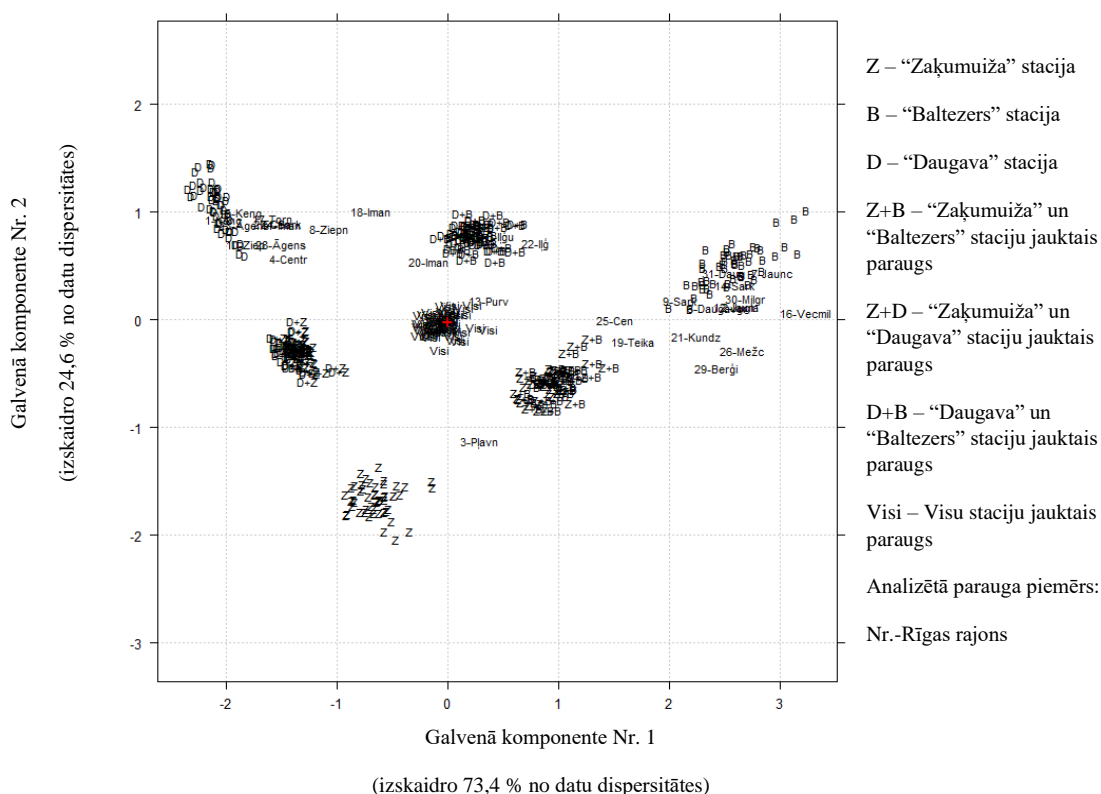
3.5. att. Sākotnējo mainīgo ietekmes un galveno komponentu rezultātu apvienotais grafiks (Biplot) staciju paraugiem

Iegūto staciju paraugu datu kopu apjoms bija nepietiekošs, lai varētu klasificēt dzeramo ūdeni Rīgas teritorijā. Tādēļ tika veikts eksperiments, pagatavojot references paraugus no ūdens sagatavošanas staciju paraugiem: “Baltezers” un “Zaķumuiža” (attiecībās 1:1), “Baltezers” un “Daugava” (attiecībās 1:1), “Zaķumuiža” un “Daugava” (attiecībās 1:1) un visu trīs staciju jauktais ūdens attiecībās 1:1:1. Katram ūdens sagatavošanas stacijas paraugam un references paraugiem tika noteikts pH, elektrovadītspēja un ūdens krāsa (4. pielikums). References paraugu teorētiski aprēķinātie rezultāti sakrīta ar eksperimentāli iegūtajiem rezultātiem. Lai iegūtu references ūdens datu kopas, tika saskaitīti staciju nedēļu vidējie rezultāti un aprēķinātas vidējās vērtības. Staciju un references ūdens paraugu datu kopas galveno komponentu analīzes rezultātu grafikā sagrupējās septiņās grupās, kuras izmantojot, var veikt dzeramā ūdens klasificēšanu (skat. 3.6. att.).



3.6. att. Staciju un sajauktā ūdens paraugu galveno komponentu rezultātu grafiks (*Score plot*)

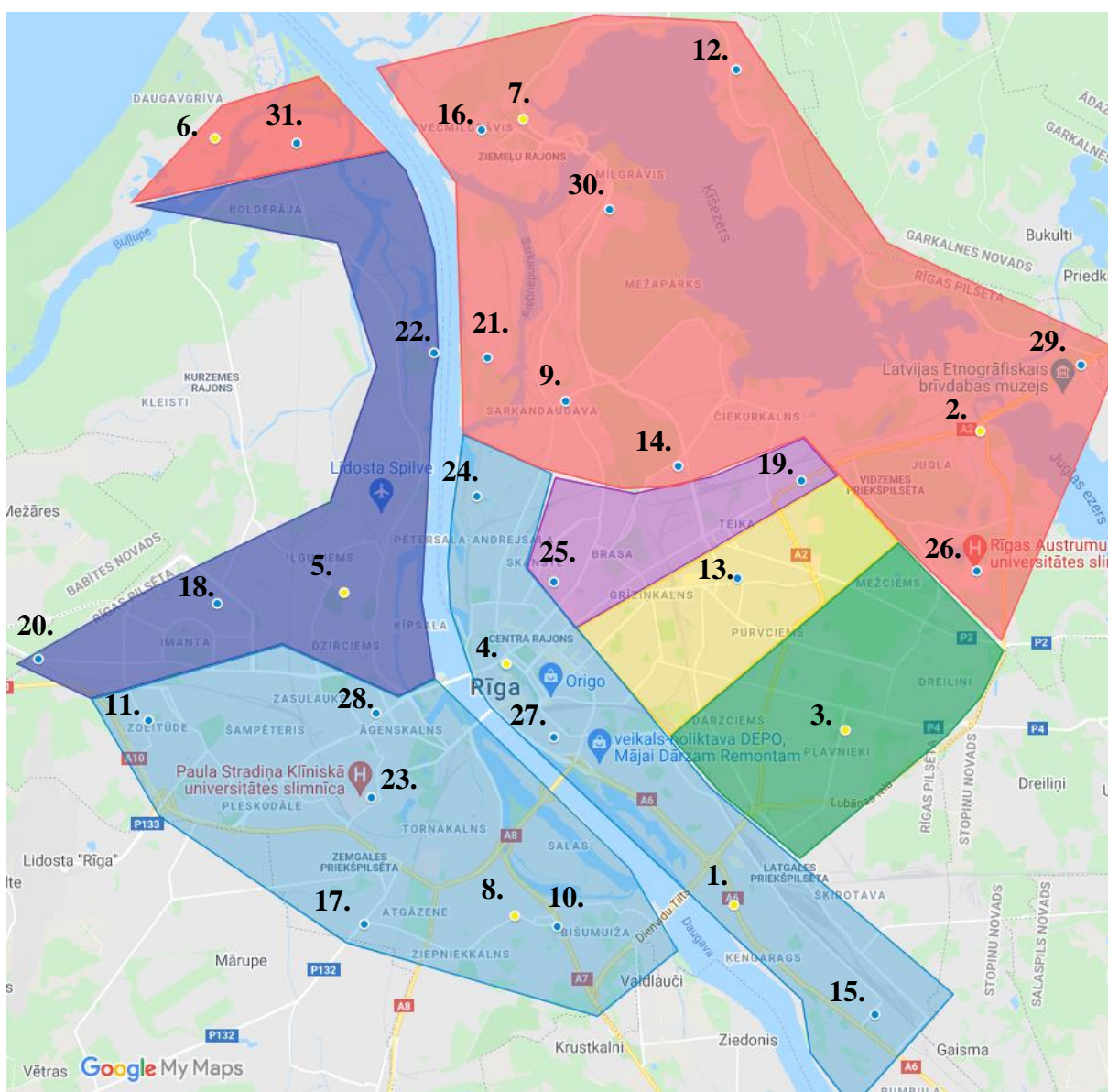
Izmantojot 2020. gada laboratorijas datus, no 31 dzeramā ūdens paraugu ņemšanas vietām, Rīgas teritorijā, tika aprēķināti to vidējie gada rezultāti. Lai varētu veikt galveno komponentu analīzi, šie dati tika apvienoti ar stacijas un references nedēļas vidējiem datiem (skat. 3.7. att.). Dzeramā ūdens paraugi sagrupējas pa sešām grupām: “Daugava” stacijas paraugu grupā, “Baltezers” stacijas paraugu grupā, “Zaķumuiža” stacijas paraugu grupā, “Daugava” un “Baltezers” references paraugu grupā, “Baltezers” un “Zaķumuiža” references paraugu grupā un visu trīs staciju jauktajā paraugu grupā. Vienīgā stacijas paraugu grupa, kurā neklasificējās analizētie 31 dzeramā ūdens paraugi ir “Daugava” un “Zaķumuiža” references paraugu grupa (1. pielikums).



3.7. att. Staciju un Rīgas dzeramā ūdens paraugu galveno komponentu rezultātu grafiks (*Score plot*)

Pēc dzeramā ūdens klasificēšanas (1. pielikums), tika konstruēta dzeramā ūdens sajaukšanās karte (skat. 3.8. att.). Kartē tika attēlotas analizēto paraugu ņemšanas vietas un krāsu apgabali pēc dzeramo ūdens paraugu klasifikācijām:

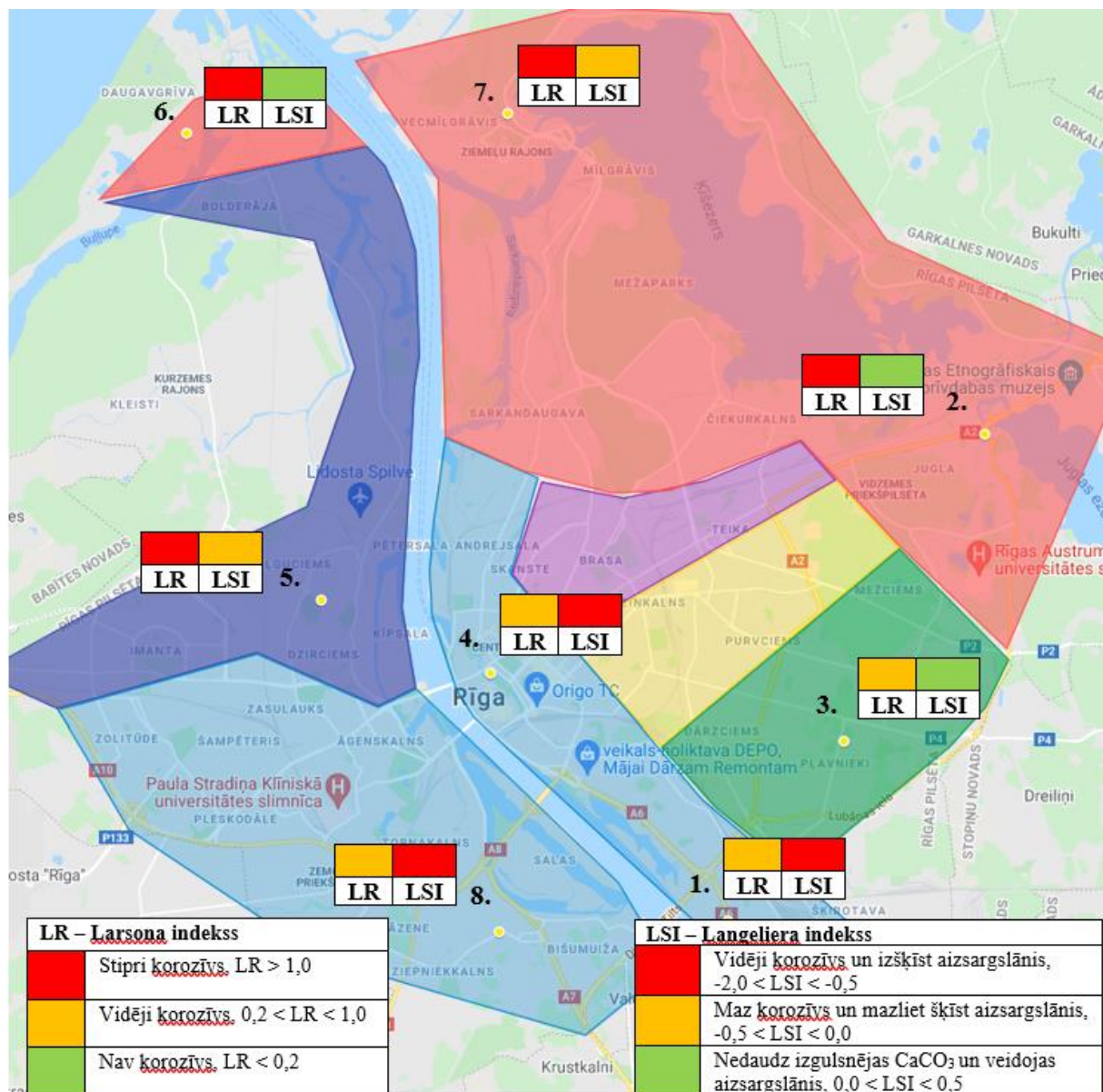
- Sarkanā krāsā ir pazemes sūkņu stacijas “Baltezers” padotais ūdens;
- Dzeltenā krāsā apzīmēts visu trīs staciju jauktais ūdens;
- Zaļā krāsā ir pazemes sūkņu stacijas “Zaķumuiža” padotais ūdens;
- Gaiši zilā krāsā ir sūkņu stacijas “Daugava” attīrītais ūdens;
- Tumši zilā krāsā ir jaukts “Daugava” un “Baltezers” staciju attīrītais dzeramais ūdens;
- Tumši rozā krāsā ir jaukts “Zaķumuiža” un “Baltezers” staciju attīrītais dzeramais ūdens.



3.8. att. Ūdens apgādes sadalījuma karte

3.4. Dzeramā ūdens paraugu klasifikācijas kopsavilkums

Lai iegūtie rezultāti būtu pārskatāmi, konstruētajā ūdens sajaukšanās kartē tika attēloti gan Larsona, gan Langeliera korozivitātes indeksu rezultāti, atbilstoši to diapazonu gradācijai (skat. 3.9. att.).



3.9. att. Ūdens apgādes sadalījuma karte ar korozivitātes indeksiem

- Sarkanā krāsā ir pazemes sūkņu stacijas “Baltezers” padotais ūdens;
- Dzeltenā krāsā apzīmēts visu trīs staciju jauktais ūdens;
- Zaļā krāsā ir pazemes sūkņu stacijas “Zaķumuiža” padotais ūdens;
- Gaiši zilā krāsā ir sūkņu stacijas “Daugava” attīrītais ūdens;
- Tumši zilā krāsā ir jaukts “Daugava” un “Baltezers” staciju attīrītais dzeramais ūdens;
- Tumši rozā krāsā ir jaukts “Zaķumuiža” un “Baltezers” staciju attīrītais dzeramais ūdens.

Paraugu ņemšanas vietā Nr.3 (A. Saharova iela 28) dzeramo ūdeni padod, galvenokārt, no sūkņu stacijas “Zaķumuiža” (skat. 3.9. att.). Tas praktiski nav korozīvs, salīdzinoši lielās pH vērtības un nelielā sulfātu un hlorīdu satura dēļ.

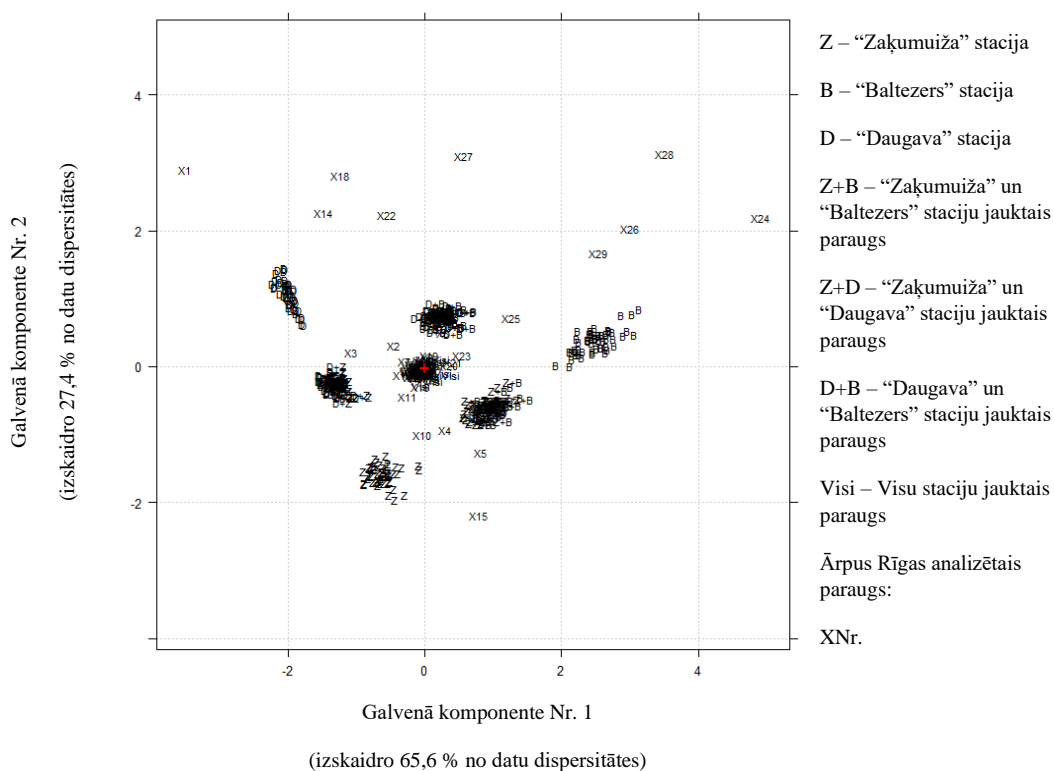
Paraugu ņemšanas vietās Nr.1 (Maskavas ielā 250), Nr.4 (Z. A. Meierovica bulvārī 1) un Nr.8 (Ziepju ielā 13) dzeramo ūdeni, galvenokārt, piegādā no ūdens attīrīšanas stacijas “Daugava” (skat. 3.9. att.). Tam piemīt vidēja korozivitāte un spēja izšķīdināt kalcija karbonāta aizsargslāni. Šīs stacijas dzeramā ūdens sagatavošanas procesā kā koagulantu izmanto alumīnija sulfātu. Atkarībā no virszemes ūdens attīrīšanas pakāpes, dzeramā ūdens pH un sārmainība var samazināties, bet sulfātu koncentrācija var palielināties (2. pielikums).

Paraugu ņemšanas vietās Nr.2 (Juglas Krastmala 2), Nr.6 (Birzes ielā 54) un Nr.7 (Jaunciema gatvē 326) dzeramo ūdeni, galvenokārt piegādā no “Baltezers” sūkņu stacijas (skat. 3.9. att.). Šo paraugu dzeramajam ūdenim ir stipri korozīvas īpašības un spēja mazliet izgulsnēt vai praktiski nešķīdināt kalcija karbonāta aizsargslāni. Tas ir tāpēc, ka “Baltezers” sūkņu stacijas pazemes ūdens rezerves papildina infiltrācijas veidā ar ūdeni no Mazā Baltezera. Mazais Baltezers ir netieši saistīts ar Rīgas jūras līci, stipra Rietumvēja gadījumā tajā var ieplūst sāļais jūras ūdens, tādā veidā palielinot hlorīdjonu koncentrāciju ūdenī. Dzeramajam ūdenim, šo paraugu ņemšanas vietās, ir nepatstāvīgas sezonālas izmaiņas, kas atkarīgas no infiltrācijā izmantotā Mazā Baltezera ūdens kvalitātes.

Paraugu ņemšanas vietā Nr.5 (Buļļu ielā 5) ir jauktā tipa dzeramais ūdens (skat. 3.9. att.), kurš veidojas sajaucoties, galvenokārt, “Baltezers” stacijas ūdenim ar “Daugava” stacijas attīrīto ūdeni. Šī parauga dzeramajam ūdenim piemīt stipri korozīvas īpašības un tendence izšķīdināt kalcija karbonāta aizsargslāni. Tas ir saistīts ar to, ka šim dzeramajam ūdenim ir samazināta pH vērtība un vidēji augstas sulfātu un hlorīdu koncentrācijas.

3.5. Rīgas dzeramā ūdens autentifikācijas iespējas

Lai izvērtētu Rīgas dzeramā ūdens autentifikācijas iespējas, izmantojot galveno komponentu analīzi, ar ūdens sagatavošanas staciju datu kopu, tika analizēti paraugi ārpus Rīgas centralizētā ūdensvada sadales tīkla (5. pielikums). Izpētot galveno komponentu rezultātu grafiku var spriest, ka tikai 30 % paraugus varēja autentificēt kā paraugus ārpus Rīgas dzeramā ūdens tīkla (skat. 3.10. att.). Pārējie 70 % paraugi iekļāvās Rīgas dzeramā ūdens apgādes tīkla klasifikācijās, tas nozīme, ka šo paraugu pH, elektrovadītspējas un ūdens krāsas rādītāji bija ļoti līdzīgi Rīgas dzeramajam ūdenim. Lai varētu veikt ticamu paraugu autentifikāciju, izmantojot staciju datu kopu, nepieciešams veikt galveno komponentu analīzi ar parametriem, kuri atšķiras paraugiem ārpus Rīgas ūdens tīkla un cauruļvados ir būtiski nemainīgi, piemēram, nitrāti, nātrijs, hlorīdi, sulfāti vai permanganāta indekss.



3.10. att. Ārpus Rīgas dzeramā ūdens tīkla paraugu galveno komponentu rezultātu grafiks

SECINĀJUMI

1. Izmantojot galveno komponentu analīzi, iespējams klasificēt Rīgas dzeramo ūdeni sešās grupās – “Baltezers”, “Zaķumuiža”, “Daugava”, “Daugava” un “Baltezers”, “Baltezers” un “Zaķumuiža” un visu staciju jauktais ūdens.
2. Klasificējot dzeramo ūdeni Rīgas pilsētā, izveidojas četras grupas: “Daugava” stacijas attīrītais dzeramais ūdens ar vidēji korozīvām īpašībām un spēju šķīdināt kalcija karbonāta aizsargslāni; “Zaķumuiža” sagatavotais dzeramais ūdens, kuram praktiski nav raksturīgas korozīvas īpašības un, kuram ir tendence nedaudz izgulsnēt kalcija karbonātu, veidojot aizsargslāni; “Baltezers” stacijas sagatavotais ūdens ar tendenci veidot kalcija karbonāta aizsargslāni, bet raksturīgu stipru korozivitāti pēc Larsona indeksa; jauktā tipa dzeramais ūdens (pazemes ūdens gūtvju un virszemes attīrītais dzeramais ūdens) ar stipri korozīvām īpašībām un tendenci mazliet izšķīdināt kalcija karbonāta aizsargslāni.
3. Izmantojot galveno komponentu analīzi, ir iespējams noteikt no Rīgas centralizētā ūdensvada ņemto dzeramā ūdens paraugu izcelsmes vietas un arī novērtēt dažādu staciju sagatavotā ūdens sajaukšanās intensitāti.
4. Pielietojot galveno komponentu analīzi nezināmas izcelsmes paraugiem atsevišķos gadījumos ar lielu ticamības pakāpi var noteikt, kuri paraugi nav ņemti no Rīgas ūdensvada (nezināmas izcelsmes paraugi ir pilnība ārpus ūdens sagatavošanas staciju grupām), bet gadījumos, kad paraugs iekļaujas sagatavošanas staciju grupās, nevar apgalvot, ka paraugs ir ņemts no Rīgas centralizēta ūdensvada sadales tīkla.

Izmantotā literatūra

1. Ministru kabineta noteikumi Nr. 671,
<https://likumi.lv/ta/id/295109-dzerama-udens-obligatas-nekaitiguma-un-kvalitates-prasibas-monitoringa-un-kontroles-kartiba>
2. Eiropas direktīva par dzeramā ūdens kvalitāti,
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LV/TXT/HTML/?uri=OJ:C:2020:410:FULL&from=EN>
3. Rīgas pilsētas dzeramā ūdens apgādes tīkls. <https://www.rigasudens.lv/lv/udensapgade>
4. Ūdeņu ķīmija, M.Kļaviņš, A.Zicmanis, <https://dom.lndb.lv/data/obj/419140.html>
5. Mark L. McFarland, Tony L. Provin, and Diane E. Boellstorff, Drinking Water Problems: Corrosion, **2008**,
http://publications.tamu.edu/WATER/PUB_water_Drinking%20Water%20Problems%20Corrosion.pdf
6. All About Cathodic Protection, <https://www.matcor.com/resources/cathodic-protection-systems/>
7. Nergaard, M., & Grimholt, C., **2010**. An introduction to scaling causes, problems and solutions., 1-23.
<https://pdfs.semanticscholar.org/5f20/dbd659b1ef869d2a54795145e46075611826.pdf>
8. Anna F Rusydi, Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: A review. **2018**
9. Larson, T. E., & Buswell, A. M. Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. *Journal - American Water Works Association*, **1942**, 34(11), 1667-1678. doi:10.1002/j.1551-8833.1942.tb17295
10. Mirs. Nuha. H. AL- Hasan. The effect of pH and TDS on The Corrosion Rate of Carbon Steel, **2008**
https://www.researchgate.net/publication/328466243_Study_the_effect_of_pH_and_TDS_on_The_Corrosion_Rate_of_Carbon_Steel
11. J. Phys. Chem., Effect of pH on Corrosion Potentials, **1958**, 62, 2, 150–154.
12. Rossum, J., & Merrill, D. An evaluation of the calcium carbonate saturation indexes. *Journal of American Water Works Association*, **1983**, 75(2), 95-100.
www.jstor.org/stable/41271574
13. Brainard, C. A., & Chan, K. S. Evaluation of Corrosion Indices for Predicting Lead Leaching in Water Distribution Systems. <https://digitalcommons.wpi.edu/mqp-all/7277>, **2020**

14. Langelier and Aggressive Indices,
<https://stpnl.com/wp-content/uploads/2014/08/Langelier-index.pdf>
15. Effect Of Chloride And Sulfate Contamination In Soils On Corrosion Of Steel And Concrete, <https://trid.trb.org/view/370720>
16. Wona Skoczko, Ewa Szatyłowicz, Treatment Method Assessment of the Impact on the Corrosivity and Aggressiveness for the Boiler Feed Water, **2019**.
17. Abigail f. Cantor, Jae J. Park and Prasit Vaiyavatjamai Effect of chlorine on corrosion in drinking water systems author(s) **2003**.
<https://www.jstor.org/stable/41311466?seq=1>
18. Effect of dissolved oxygen on corrosion properties of reinforcing steel H. Jung*1 , K.-J. Kwon1 , E. Lee1 , D.-G. Kim2 and G. Y. Kim3, **2013**.
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/1743278210Y.0000000008?journalCode=ycst20>
19. Boyd C.E. Total Hardness. In: Water Quality. Springer, Cham.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-17446-4_9, **2015**
20. Bernardo A. Duran III, Water Hardness Effect to Galvanized Steel Corrosion in Water, **2013**,
<https://galvanizeit.org/knowledgebase/article/water-hardness-effect-to-galvanized-steel-corrosion-in-water>
21. Beech I.B. nad Sunner J. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals//Environmental biotechnology. – **2004**, 15: 181-186.
22. Mark W. LeChevallier, Biofilms in Drinking Water Distribution Systems: Significance and Control
23. Guides_to_Electrochemical_Analysis,
https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/1/Guides_to_Electrochemical_Analysis_0x000248ff00025c9a00093c4a_files/guideph.pdf
24. Norman Hackerman, Effect of Temperature on Corrosion of Metals by Water, *Industrial & Engineering Chemistry* **1952** 44 (8), 1752-1755.
25. EPA, Water monitoring and assesment, Conductivity,
<https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/vms59.html>
26. H. R. Copson, Effects of Velocity on Corrosion by Water, **1952**, 44, 8, 1745–175
27. McLendon, Alison, "Lead, Copper, and Iron in University Tap Water", **2018**. 574.
https://aquila.usm.edu/honors_theses/574
28. Cavano, R. R. Saturation, stability, and scaling indices. – **2005**.
<http://scrantonassociates.com/ssi.pdf>

29. Ozair, G. An overview of calcium carbonate saturation indices as a criterion to protect desalinated water transmission lines from deterioration. *Nature Environment and Pollution Technology*, **2012**, 11(2), 204-211.
30. E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*, 23rd Edition.
31. Determination of chloride, <https://www.iso.org/standard/16952.html>
32. Determination of total alkalinity, <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9963:-1:ed-1:v1:en>
33. Determination of the sum of calcium and magnesium, <https://www.iso.org/standard/12258.html>
34. Determination of electrical conductivity, <https://www.iso.org/standard/14838.html>
35. Examination and determination of colour, <https://www.iso.org/standard/46425.html>
36. Rasmus Broa and Age K. Smildeab, *Anal. Methods*, 2014, 6, 2812, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ay/c3ay41907j#!divAbstract>
37. Oxana Rodionova, Sergey Kucheryavskiy , Alexey Pomerantsev, Efficient tools for principal component analysis of complex data— a tutorial, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743921000721>
38. ulu Wen, Kaile Zhou, Shanlin Yang, Lanlan Li, Compression of smart meter big data: A survey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 91, 2018, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032118301849>
39. A.B. Dufour *Principal Component Analysis (PCA)*, <https://pbil.univ-lyon1.fr/R/pdf/course2.pdf>
40. Datizraces algoritmi: galveno komponentu analīze, Kārlis Podnieks, LU, <http://podnieks.id.lv/slides/mining/metodes1%20PCA.pdf>
41. Gruppo di Chemiometria della Divisione di Chimica Analitica della Società Chimica Italiana (SCI), Chemometric Agile Tool (CAT), <http://gruppochemiometria.it/index.php/software>
42. SIA “Rīgas ūdens” Apvienotās ūdens kvalitātes kontroles laboratorijas dati.

Pielikumi

1. Pielikums. Paraugu klasifikācijas pēc ūdens attīrīšanas stacijām

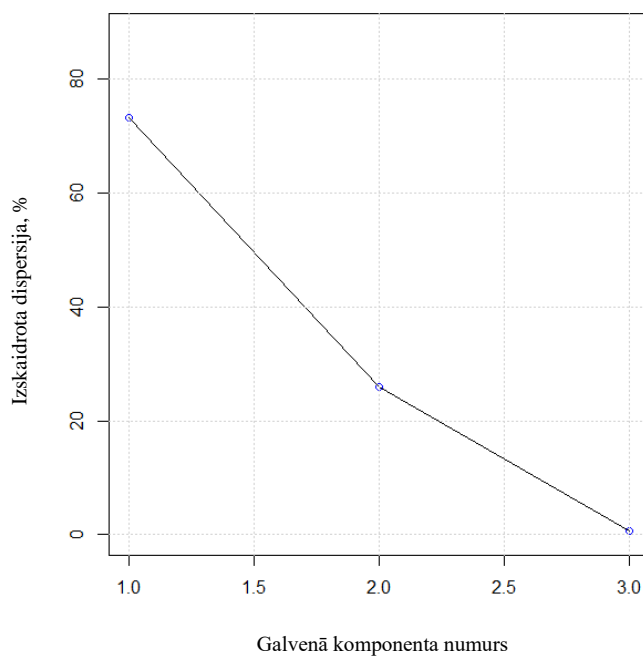
Parauga identifikācija	Adrese	Rajons	Klasifikācija
1	Maskavas iela 250	Ķengarags	“Daugava”
2	Juglas Krastmala 2	Jugla	“Baltezers”
3	A. Saharova iela 28	Pļavnieki	“Zaķumuiža”
4	Z. A. Meierovica bulvāris 1	Centrs	“Daugava”
5	Buļļu iela 5	Iļģuciems	“Daugava” un “Baltezers”
6	Birzes iela 54	Daugavgrīva	“Baltezers”
7	Jaunciema gatve 326	Jaunciems	“Baltezers”
8	Ziepju iela 13	Ziepniekkalns	“Daugava”
9	Alekša iela 12	Sarkandaugava	“Baltezers”
10	Ziepniekkalna iela 9	Ziepniekkalns	“Daugava”
11	Imantas 18. līnija 1	Imanta	“Daugava”
12	Gaileņu iela 5	Jaunciems	“Baltezers”
13	Ūnijas iela 40	Purvciems	Visu staciju jaukts ūdens
14	Gaujas iela 23	Sarkandaugava	“Baltezers”
15	Višķu iela 12	Ķengarags	“Daugava”
16	Ziemeļblāzmas iela 36	Vecmilgrāvis	“Baltezers”
17	Tēriņu iela 62	Torņkalns	“Daugava”
18	Kleistu iela 14	Imanta	“Daugava” un “Baltezers”
19	Brīvības gatve 301	Teika	“Zaķumuiža” un “Baltezers”
20	Jūrmalas gatve 133	Imanta	“Daugava” un “Baltezers”
21	Kundziņsala 9, šķērslīnija 6	Kundziņsala	“Baltezers”
22	Voleru iela 58	Iļģuciems	“Daugava” un “Baltezers”
23	Pilsoņu iela 13	Āgenskalns	“Daugava”
24	Kaķasēkļa dambis 22	Sarkandaugava	“Daugava”
25	Grostonas iela 6	Centrs	“Zaķumuiža” un “Baltezers”
26	Hipokrāta iela 2	Mežciems	“Baltezers”
27	Puškina iela 14	Centrs	“Daugava”
28	Kristapa iela 39	Āganskalns	“Daugava”
29	Brīvības gatve 455	Berģi	“Baltezers”
30	Milgrāvja iela 10	Milgrāvis	“Baltezers”
31	Gobas iela 10	Daugavgrīva	“Baltezers”

2. Pielikums. Analizēto paraugu ceturkšņu rezultāti

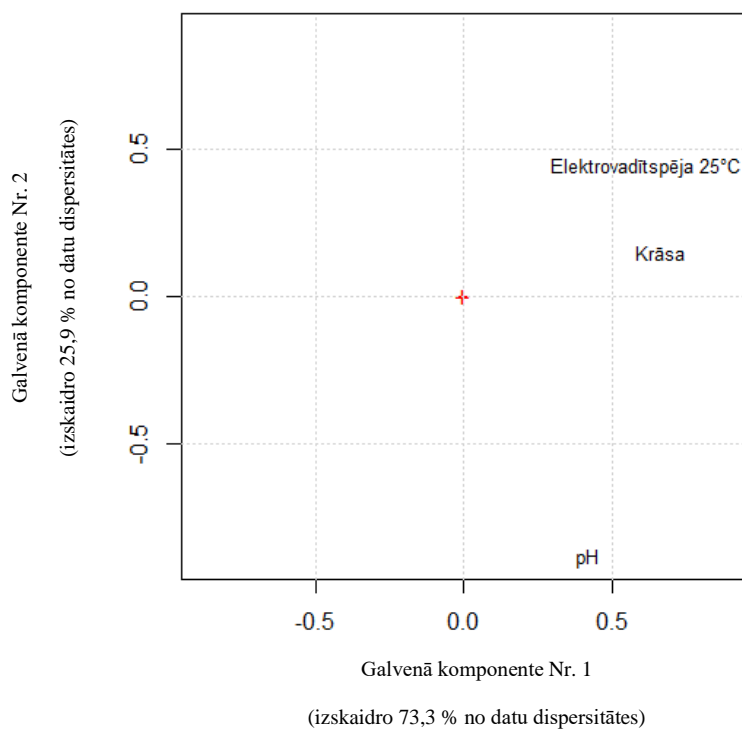
2020. gada pirmā ceturkšņa rezultāti. Februāris									
ID	Ca ²⁺ , mg/L	pH	EVS, μS/cm	Temp, °C	Cl, mg/L	SO ₄ ²⁻ , mg/L	Sārmai- nība, mmol/L	Larsona indekss	Langeliera indekss
1.	-	6,75	367	8	9	73	1,5	1,2	-
2.	-	7,64	628	10	87	25	2,7	1,1	-
3.	-	7,65	315	10	14	8	2,6	0,2	-
4.	-	6,93	373	7	10	75	1,6	1,2	-
5.	-	6,93	447	8	28	68	1,8	1,2	-
6.	-	7,57	753	8	116	29	2,8	1,4	-
7.	-	7,65	791	9	125	33	2,8	1,5	-
8.	-	6,86	374	8	10	73	1,6	1,2	-
2020. gada otrā ceturkšņa rezultāti. Maijs									
1.	-	6,98	376	12	10	56	2,2	0,7	-
2.	-	7,68	922	12	176	39	3,1	1,9	-
3.	-	7,88	315	12	10	7	2,7	0,2	-
4.	-	7,13	368	12	9	59	2,1	0,7	-
5.	-	7,35	667	11	93	43	2,7	1,3	-
6.	-	7,77	784	14	135	33	2,9	1,5	-
7.	-	7,69	866	10	168	38	3,0	1,8	-
8.	-	7,00	375	12	11	60	2,2	0,7	-
2020. gada trešā ceturkšņa rezultāti. Augusts									
1.	-	6,80	362	24	11	62	2,1	0,8	-
2.	-	7,75	505	14	65	21	2,7	0,9	-
3.	-	7,86	300	14	14	10	2,5	0,2	-
4.	-	7,05	354	18	11	59	2,0	0,8	-
5.	-	7,24	697	16	114	45	2,6	1,6	-
6.	-	7,69	912	18	171	41	2,9	2,0	-
7.	-	7,71	943	13	179	41	2,9	2,0	-
8.	-	6,98	354	19	11	63	1,9	0,8	-
2020. gada ceturkā ceturkšņa rezultāti. Oktobris									
1.	51	6,95	368	19	11	56	2,3	0,6	-0,69
2.	57	7,67	673	13	102	29	2,9	1,2	0,04
3.	42	7,88	311	14	15	11	2,7	0,3	0,15
4.	52	7,12	368	17	11	56	2,4	0,6	-0,54
5.	55	7,27	633	15	88	43	2,7	1,3	-0,39
6.	56	7,72	725	16	118	34	2,9	1,4	0,11
7.	57	7,63	789	12	139	35	2,9	1,6	-0,04
8.	49	6,98	366	17	11	54	2,4	0,6	-0,69

2021. gada pirmā ceturkšņa rezultāti. Februāris									
ID	Ca ²⁺ , mg/L	pH	EVS, μS/cm	Temp, °C	Cl ⁻ , mg/L	SO ₄ ²⁻ , mg/L	Sārmai- nība, mmol/L	Larsona indekss	Langeliera indekss
1.	52	6,8	406	8	11	85	2,0	1,0	-1,07
2.	57	7,7	860	12	155	42	3,1	1,7	0,04
3.	42	7,8	337	9	16	10	2,8	0,2	0,00
4.	55	7,1	368	8	12	81	2,1	1,0	-0,72
5.	55	7,3	633	9	104	55	2,8	1,5	-0,43
6.	59	7,7	725	7	153	43	3,1	1,7	0,00
7.	57	7,7	913	9	163	44	3,2	1,7	0,01
8.	52	6,8	401	8	10	81	2,1	1,0	-1,05
2021. gada otrā ceturkšņa rezultāti. Maijs									
1.	41	6,7	282	13	6	64	1,2	1,3	-1,40
2.	50	7,7	636	12	104	30	2,9	1,2	-0,01
3.	41	7,8	315	13	17	12	2,6	0,3	0,03
4.	39	7	331	11	11	60	1,5	1,0	-1,06
5.	46	7,3	503	12	63	41	2,3	1,1	-0,52
6.	50	7,7	667	12	107	33	2,9	1,3	-0,01
7.	53	7,7	675	11	113	31	2,9	1,3	0,00
8.	41	6,8	282	12	6	66	1,2	1,3	-1,31

3. Pielikums. Staciju paraugu galveno komponentu analīzes grafiki



3.1. att. Galveno komponentu īpašvērtību grafiks (*Scree plot*) staciju paraugiem



3.2. att. Sākotnējo mainīgo ietekmes grafiks (*Loading plot*) staciju paraugiem

4. Pielikums. Ūdens attīrīšanas staciju un jaukto staciju eksperimenta rezultāti

Paraugs	Praktiski iegūts rezultāts un nenoteiktība			Teorētiski aprēķināts rezultāts		
	Elektro- vadītspēja, μS/cm	Ūdens krāsa, mg(Pt)/L	pH	Elektro- vadītspēja, μS/cm	Ūdens krāsa, mg/L Pt	pH
“Daugava”	280 ± 6	2 ± 1	6,8 ± 0,1	-	-	-
“Zaķumuiža”	313 ± 6	4 ± 1	7,8 ± 0,1	-	-	-
“Baltezers”	1011 ± 20	9 ± 1	7,7 ± 0,1	-	-	-
“Daugava” un “Baltezers” (1:1)	650 ± 13	7 ± 1	7,3 ± 0,1	646	6	7,3
“Daugava” un “Zaķumuiža” (1:1)	303 ± 6	3 ± 1	7,4 ± 0,1	297	3	7,3
“Baltezers” un “Zaķumuiža” (1:1)	673 ± 13	7 ± 1	7,8 ± 0,1	662	7	7,8
Visas stacijas (1:1:1)	542 ± 11	5 ± 1	7,5 ± 0,1	535	5	7,4

5. Pielikums. Ārpus Rīgas dzeramā ūdens tīkla analizētie paraugi

Parauga identifikācija	Elektrovadītspēja, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Ūdens krāsa, mg(Pt)/L	pH
X1	199	2	6,0
X2	388	5	7,2
X3	400	3	7,2
X4	428	5	7,7
X5	523	5	7,9
X6	593	4	7,4
X7	594	3	7,4
X8	606	5	7,3
X9	610	3	7,5
X10	617	2	7,8
X11	635	2	7,6
X12	649	3	7,5
X13	655	2	7,5
X14	656	2	6,6
X15	687	2	8,3
X16	702	2	7,6
X17	761	2	7,5
X18	793	2	6,5
X19	800	2	7,5
X20	857	2	7,6
X21	879	2	7,6
X22	902	2	6,8
X23	928	2	7,6
X24	1102	15	7,3
X25	1190	2	7,6
X26	1248	8	7,3
X27	1317	2	6,8
X28	1330	10	7,0
X29	1655	2	7,6