



Merkblatt Nr. 1.5/1

Stand: April 2003

alte Nummer: 1.4-1

Ansprechpartner: Referat 94

Umfang einer „Chemisch-technischen Wasseranalyse“ für die Bearbeitung grund- und trinkwasserchemischer Belange

Inhalt

1	Problemstellung	2
2	Örtliche Erhebung und Probenahme	2
2.1	Erhebungen am Probenahmeort	2
2.1.1	Sinnenprüfung	2
2.1.2	Physikalisch-chemische Kenngrößen	2
2.1.3	Gelöste Gase	3
2.1.4	Sonstige Messungen vor Ort	3
2.1.5	Entnahmebedingungen	3
2.2	Probenahme	3
2.2.1	Probenahmetechnik	4
2.2.2	Probenstabilisierung	4
3	Untersuchungen im Labor	4
3.1	Wasserinhaltsstoffe	4
3.2	Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (organische Spurenstoffe)	5
4	Analysenkontrolle, berechnete Kenngrößen	5
4.1	Ionenbilanz	6
4.2	Berechnung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts	6
4.3	Weitere berechnete Kenngrößen	7
4.4	Zusammenstellung der Analysenergebnisse	7
5	Literatur	7

1 Problemstellung

Für die Beurteilung eines Wassers (Grundwasser, Rohwasser, Trinkwasser) aus wasserchemischer, aufbereitungstechnischer, korrosionschemischer und versorgungstechnischer Sicht ist die genaue Kenntnis der Wasserbeschaffenheit eine Grundvoraussetzung (1, 2, 3). In diesem Merkblatt wird der Umfang einer sogenannten „chemisch-technischen Wasseranalyse“ beschrieben, wie sie für die Bearbeitung der o. a. Fragestellungen erforderlich ist.

Die Bestimmung der Parameter und die Ermittlung der berechneten Kenngrößen (z. B. pH-Wert nach Calcitsättigung, Calcitlösekapazität, Pufferintensität usw.) sollte nach den „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ (DEV) (4) bzw. nach den DIN-Normen, in die sie übergeführt sind (5), oder anerkannten gleichwertigen Verfahren durchgeführt werden.

2 Örtliche Erhebung und Probenahme

Die Probenahme und die dabei anfallenden Messungen vor Ort stellen einen wesentlichen Teil der gesamten Analyse dar und sind grundsätzlich von dem untersuchenden Chemiker selbst oder einem qualifizierten Mitarbeiter mit aller Sorgfalt vorzunehmen. Analysen, die an eingeschickten oder überbrachten Proben durchgeführt werden, sind für die Bearbeitung der o. a. Fragestellungen nicht brauchbar. Bezüglich der Entnahme von Wasserproben bei Pumpversuchen für orientierende Analysen wird auf das Merkblatt Nr. 1.5/2 (6) verwiesen.

2.1 Erhebungen am Probenahmeort

Bei der Entnahme von Wasserproben für eine chemisch-technische Wasseranalyse sind alle wesentlichen Informationen zum Ort der Probenahme sowie eine Reihe von Messgrößen zu erfassen, die sich während des Probentransportes verändern würden.

2.1.1 Sinnenprüfung

Die Ermittlung der „äußeren Beschaffenheit“ einer Wasserprobe am Entnahmeort kann wertvolle Hinweise für die Beurteilung eines Wasservorkommens erbringen. Im Einzelnen sind im Rahmen der sogenannten Sinnenprüfung folgende Parameter organoleptisch zu erfassen:

- Färbung
- Trübung
- Geruch
- Geschmack (nur bei Proben mit Trinkwasserqualität)

2.1.2 Physikalisch-chemische Kenngrößen

Folgende physikalisch-chemischen Parameter sind in der Regel am Probenahmeort zu bestimmen:

- Wassertemperatur
- Elektrische Leitfähigkeit (bei 25 °C)
- pH-Wert (unter Angabe der Messtemperatur)
- pH-Wert nach Sättigung mit Calciumcarbonat (unter Angabe der Messtemperatur)
- Redoxspannung (nach Absprache)

Es hat sich bewährt, die physikalisch-chemischen Parameter mehrfach während der Probenahme zu überprüfen, um dadurch Hinweise auf zeitliche Veränderungen der Wasserbeschaffenheit zu erhalten (6).

2.1.3 Gelöste Gase

Gelöste Gase sind grundsätzlich am Probenahmeort zu bestimmen, bzw. für eine Bestimmung im Labor zu fixieren. In der Regel fällt bei einer chemisch-technischen Analyse nur die Erfassung folgender gelösten Gase an:

- gelöstes Kohlenstoffdioxid (Bestimmung der Basekapazität bis pH 8,2)
- bei pH-Werten über 8,2 ist anstatt des gelösten Kohlenstoffdioxids der Carbonatanteil des Wassers zu bestimmen (Bestimmung der Säurekapazität bis pH 8,2)
- gelöster Sauerstoff

In Einzelfällen sind u. U. weitere gelöste Gase wie Hydrogensulfid, Alkane usw. nach Absprache mit dem WWA bzw. LfW zu erfassen.

2.1.4 Sonstige Messungen vor Ort

Nach Absprache mit dem WWA bzw. LfW kann gelegentlich die Bestimmung weiterer veränderlicher Parameter erforderlich werden. Als Beispiel seien hier Eisen(II) sowie Oxidationsmittel wie Chlor, Chlordioxid, Ozon usw. genannt.

2.1.5 Entnahmebedingungen

Zusätzlich zu den vorgenannten Parametern sind Informationen zur Probenahmestelle und den Entnahmebedingungen, wie z. B.

- Entnahmeort
- Entnahmestelle mit Objektkennzahl (OKZ)
- Datum
- Uhrzeit
- Förderdauer
- Volumenstrom
- Brunnentiefe
- Einbautiefe der Pumpe
- Ruhewasserspiegel
- Abgesenkter Wasserspiegel

zu erfassen. Daneben sind besondere Ereignisse zu dokumentieren.

2.2 Probenahme

Für eine aussagekräftige Analyse ist die Entnahme einer möglichst repräsentativen Wasserprobe anzustreben. Bei einer Entnahme aus dem Leitungsnetz bedeutet dies, vor der Probenahme Wasser so lange ablaufen zu lassen, bis sich die Wassertemperatur oder die Leitfähigkeit auf einen gleichbleibenden Wert eingestellt hat (Temperatur-, bzw. Leitfähigkeitskonstanz). Bei der Entnahme aus einem

Brunnen sollte vor dem Abfüllen von Proben zumindest so lange abgepumpt werden, bis sich die Wassersäule im Brunnen einmal bis maximal dreimal erneuert hat.

2.2.1 Probenahmetechnik

Für die Untersuchung auf die Hauptinhaltsstoffe werden die Probenahmeflaschen möglichst über einen kurzen, passenden, sauberen Gummi- oder Kunststoffschlauch mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt. Sie sind dazu vor der eigentlichen Probenahme mit dem zu untersuchenden Wasser dreimal gründlich zu spülen und über den bis auf den Flaschenboden eintauchenden Schlauch zu befüllen. Das Wasser soll nach der Füllung der Flasche noch ca. zwei Minuten überlaufen. Dann wird der Schlauch langsam herausgezogen und die Flasche sofort verschlossen. Während des Proben-transportes sollen größere Temperaturveränderungen möglichst vermieden werden.

2.2.2 Probenstabilisierung

Neben den Flaschen für die Untersuchungen auf die Hauptinhaltsstoffe sind weitere Proben in getrennten Behältnissen aus geeigneten Werkstoffen für die Bestimmung veränderlicher Inhaltsstoffe abzufüllen und durch Zugabe entsprechender Chemikalien zu stabilisieren. So müssen z. B. die Proben für die Untersuchung auf Spurenmetalle angesäuert werden. Proben für die Bestimmung organischer Spurenstoffe und TOC bzw. DOC dürfen nicht in Kunststoffflaschen abgefüllt werden.

Mit einer Beeinflussung der Wasserbeschaffenheit durch Werkstoffe, die mit dem Wasser in Berührung kommen, ist in der Regel dann zu rechnen, wenn längere Kontaktzeiten (z. B. stagnierendes Wasser in Rohrleitungen) auftreten. In fließendem Medium ist die Beeinflussung meist ohne Bedeutung.

3 Untersuchungen im Labor

Der Untersuchungsumfang einer chemisch-technischen Wasseranalyse erstreckt sich auf die Hauptinhaltsstoffe, die den Typus eines Wassers charakterisieren sowie auf die aus korrosionschemischer, aufbereitungs- und versorgungstechnischer Sicht relevanten Nebenbestandteile und Spurenstoffe. Daneben sind eine Reihe von summarischen Wirkungs- und Stoffkenngrößen zu bestimmen.

3.1 Wasserinhaltsstoffe

Die Wasserinhaltsstoffe lassen sich in die gelösten Gase und die gelösten festen Bestandteile unterteilen. Die gelösten Gase (sowie der Carbonatanteil bei $\text{pH} > 8,2$) sind, wie schon erwähnt, in der Regel am Entnahmeort zu erfassen. Die gelösten festen Bestandteile (Mineralien) werden im Labor analysiert. Im Einzelnen sind folgende Inhaltsstoffe zu untersuchen:

– Kationen:	Calcium	(Ca^{2+})
	Magnesium	(Mg^{2+})
	Natrium	(Na^+)
	Kalium	(K^+)
	Mangan, gesamt	(Mn)
	Eisen, gesamt	(Fe)
	Ammonium	(NH_4^+)

– Anionen:	Hydrogencarbonat	(HCO ₃ ⁻)	
	(Säurekapazität bis pH 4,3)		
	Fluorid	(F ⁻)	
	Chlorid	(Cl ⁻)	
	Sulfat	(SO ₄ ²⁻)	
	Nitrat	(NO ₃ ⁻)	
	Nitrit	(NO ₂ ⁻)	
	Orthophosphat	(PO ₄ ³⁻)	
– Sonstige:	evtl. Gesamtposphat	(PO ₄ ³⁻)	(nach Absprache)
	Kieselsäure	(SiO ₂)	
	evtl. Arsen	(As)	(nach Absprache)
	evtl. Aluminium	(Al)	(nach Absprache)

Bei besonderen Problemstellungen kann die Untersuchung auf weitere Inhaltsstoffe (z.B. weitere Schwermetalle) notwendig werden.

3.2 Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (organische Spurenstoffe)

Um die Beeinträchtigung eines Wassers mit organischen Spurenstoffen quantifizieren zu können, sind im Rahmen einer chemisch-technischen Analyse eine Reihe von summarischen Wirkungs- und Stoffkenngrößen zu bestimmen. Die mittels der nachstehenden Verfahren summarisch erfassbaren Stoffe (z. B. Huminstoffe, Ligninsulfonsäuren, Polysaccharide usw.) können Aufbereitungsvorgänge wesentlich beeinflussen, bzw. müssen im Zuge einer Aufbereitung weitgehend entfernt werden. Folgende Bestimmungen sind durchzuführen:

- Oxidierbarkeit (berechnet als O₂)
- Organisch gebundener Kohlenstoff (DOC)
- Spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm (Färbung)
- Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (UV-Absorption)

In einigen Fällen wird die summarische Erfassung der organischen Belastung nicht ausreichend sein. Wenn z. B. eine Grundwasserverunreinigung mit halogenierten Kohlenwasserstoffen, Pflanzenbehandlungsmitteln, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Mineralöl o. ä. vorliegt, ist die Analyse auf die Erfassung dieser Stoffe auszudehnen. Auch ihre Eliminierung im Zuge einer Trinkwasseraufbereitung ist durch spezielle chemische Analysen zu überwachen.

4 Analysenkontrolle, berechnete Kenngrößen

Zur „chemisch-technischen Analyse“ gehört auch eine Reihe von berechneten Kenngrößen. Diese Berechnungen dienen zur sog. Plausibilitätsprüfung einer Analyse, d. h. zur Feststellung, mit welcher Güte die analytischen Labor- und Vor-Ort-Untersuchungen durchgeführt wurden. Ferner werden alle

Parameter berechnet, die dem Kalk-Kohlensäuregleichgewicht zugrunde liegen. Sie werden zur Beurteilung von Art und Umfang einer Aufbereitung, des Korrosionsverhaltens und weiteren wasserchemischen Fragestellungen benötigt.

Die Berechnungen basieren im Wesentlichen auf den DIN-Vorschriften (5), sowie auf den Veröffentlichungen von SONTHEIMER, SPINDLER, ROHMANN (9), bzw. ROHMANN (10), SPINDLER (11) und EBERLE (12).

4.1 Ionenbilanz

Die wichtigste Kontrolle, ob eine wasserchemische Analyse in Ordnung ist, ist die Ionenbilanz. Hierbei werden die Ionenäquivalente (ausgedrückt in mmol equ./l bzw. mval/l) der positiv und negativ geladenen Hauptinhaltsstoffe mit einander verglichen. Im allgemeinen sind dies die Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+ sowie die Anionen HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} und NO_3^- .

Bei sehr weichen und vor allem bei versauerten Wässern können auch bestimmte Nebenbestandteile, wie Aluminium, Fluorid, H^+ -Ionenkonzentration anteilmäßig von Bedeutung sein, so dass sie in die Bilanz mit einzubeziehen sind.

Erstes Kriterium für die Plausibilität einer Analyse ist die Größe des Analysenfehlers. Dieser Fehler errechnet sich aus dem Verhältnis der Abweichung zwischen Kationen- und Anionensumme zum Mittelwert aus beiden Summenwerten (in mmol equ./l bzw. mval/l) nach der Formel:

$$\text{Fehler} = \frac{|\sum \text{Kationen} - \sum \text{Anionen}| * 100}{(\sum \text{Kationen} + \sum \text{Anionen}) * 0,5} \quad (\%)$$

Der maximal zulässige Fehler ist von der Gesamtionensumme abhängig:

- Kationen- bzw. Anionensumme größer 1 mmol/l: 5 %
- Kationen- bzw. Anionensumme kleiner 1 mmol/l: $\leq 0,1$ mmol/l

Ist diese Forderung erfüllt, so kann die Analyse als ausreichend genau und brauchbar angesehen werden

Neben der Plausibilitätskontrolle gibt die Ionenbilanz auch ein erstes Bild über den vorliegenden Wassertyp.

4.2 Berechnung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts

Ein Hauptpunkt der „chemisch- technischen Wasseranalyse“ ist die Berechnung des Kalk Kohlensäuregleichgewichts. Sie wird aus folgenden Gründen durchgeführt:

- Plausibilitätsprüfung der Analyse an Hand des berechneten pH-Wertes, der aus den Analysenwerten ermittelt werden kann,
- Berechnung der für die Beurteilung des Wassers und Festlegung der für die Aufbereitung notwendigen Parameter.

Aus den Analysenwerten kann der pH-Wert eines Wassers berechnet werden, der vorliegen müsste, wenn die zugrunde gelegten Messwerte richtig ermittelt wurden. In ausreichend gepufferten Wässern (Pufferungsintensität $\text{PI} > 0,2$ mmol/l) betragen bei guten Analysen die Abweichungen weniger als 0,1 pH-Einheiten. Bei Wässern mit geringerer Pufferungskapazität und bei pH-Werten < 6 bzw. > 8 können größere Differenzen bis zu 0,3 pH-Einheiten toleriert werden.

4.3 Weitere berechnete Kenngrößen

Die Kenngrößen

- pH-Wert nach Calcitsättigung
- Calcitlösekapazität
- Pufferungsintensität
- Kohlensäureformen
- Summe der Erdalkalien, Härtebereich nach Waschmittelgesetz (7)

sind für die Bearbeitung wasserchemischer Fragen sehr wertvoll. Sie dienen vor allem der Beurteilung des korrosionschemischen Verhaltens eines Wassers sowie der Festlegung eventuell notwendiger Aufbereitungsverfahren.

4.4 Zusammenstellung der Analysenergebnisse

Die Ergebnisse der auf Plausibilität geprüften Analyse sind in übersichtlicher Form darzustellen. Die Darstellung enthält neben den Messergebnissen noch die zusätzlich errechneten Kenngrößen und weitere aus chemisch-technischer Sicht wesentliche Angaben. Entsprechende Ausdrücke sind in INFO-Was möglich. Dabei können Anpassungen an den Parameterumfang vorgenommen werden. Näheres kann in den Anwender-Informationen von INFO-Was nachgeschlagen werden.

5 Literatur

- | | | |
|-----|---|---|
| (1) | Deutsches Institut für Normung: | Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen gegenüber Wasser, Teile 1 bis 5 DIN 50930 (Februar 1993), Teil 6 DIN 50930 (August 2001) |
| (2) | Deutsches Institut für Normung: | Beurteilung betonangreifender Trinkwässer, Böden und Gase, Teil 1 und Teil 2 DIN 4030 (Entwurf März 2003) |
| (3) | DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.: | Versorgung mit unterschiedlichen Trinkwässern, Arbeitsblatt W 216 (Entwurf März 2003) |
| (4) | Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker: | Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Beuth Verlag GmbH |
| (5) | Deutsches Institut für Normung: | Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen DIN 38404, Teil 10 (April 1995) |
| (6) | Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft: | Hinweise zur Entnahme von Wasserproben bei Pumpversuchen. Slg LfW, Teil 1, Nr. 1.5/2, München (Oktober 2000) |
| (7) | Gesetz | Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Waschmittelgesetz) vom 20.08.1975 BGBl 1975, 2255, neugefasst durch Bek. v. 05.03.1987, I 875 |

- (8) Verordnung
Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung-TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001
- (9) SONTHEIMER, H.; SPINDLER, P.
UND ROHMANN, U.:
Wasserchemie für Ingenieure. ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt/Main (1980)
- (10) ROHMANN, U.:
Grundlagen des „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts“
DVGW-Schriftenreihe, Wasser Nr. 205, Eschborn (1989)
- (11) SPINDLER, P.:
Die Kalklösetendenz von Trinkwasser DVGW-Schriftenreihe, Wasser Nr. 205, Eschborn (1989)
- (12) EBERLE, S. H.:
Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte unter Berücksichtigung der Komplexierung von Calcium und Magnesium sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure-Bericht Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3930 VF; Karlsruhe (1986)

Impressum:

Herausgeber:
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg

Postanschrift:
Bayerisches Landesamt für Umwelt
86177 Augsburg

Bildnachweis:

Telefon: (08 21) 90 71-0
Telefax: (08 21) 90 71-55 56
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: <http://www.lfu.bayern.de>

Bearbeitung:
Ref. 94 / Alois Schwendner
Stand:
04/2003