

**DIN 38402-62****DIN**

ICS 13.060.60

Einsprüche bis 2014-01-20

**Entwurf****Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung –  
Allgemeine Angaben (Gruppe A) –  
Teil 62: Plausibilitätskontrolle von Analysendaten durch  
Ionenbilanzierung**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –  
General information (group A) –

Part 62: Plausibility check of analytical data by performing an ion balance

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues –

Information générales (groupe A) –

Partie 62: Contrôle de plausibilité des données analytiques par l'établissement d'une balance ionique

**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2013-09-20 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter [www.entwuerfe.din.de](http://www.entwuerfe.din.de) bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter [www.entwuerfe.normenbibliothek.de](http://www.entwuerfe.normenbibliothek.de), sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an [naw@din.de](mailto:naw@din.de) möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter [www.din.de/stellungnahme](http://www.din.de/stellungnahme) oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter [www.dke.de/stellungnahme](http://www.dke.de/stellungnahme) abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 10 Seiten

**Inhalt**

|  | Seite     |
|--|-----------|
| <b>Vorwort .....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>Einleitung.....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>1      Anwendungsbereich .....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>2      Grundlage des Verfahrens.....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>3      Erstellung der Ionenbilanz.....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>3.1    Berechnung .....</b>   | <b>5</b>  |
| <b>3.2    Nicht dissozierte Borsäure und Kieselsäure .....</b>                           | <b>6</b>  |
| <b>3.3    Huminstoffe .....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>3.4    Alkalinität.....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>3.5    Eisen(II)-haltige Wässer .....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>3.6    Orthophosphat .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>3.7    Saure Wässer .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>4      Bewertung der Ionenbilanzabweichung .....</b>                                  | <b>8</b>  |
| <b>Anhang A (informativ) Beispiel für die Berechnung der Ionenbilanzabweichung .....</b> | <b>9</b>  |
| <b>Literaturhinweise .....</b>   | <b>10</b> |

## Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-01-18 AK „Ionenbilanz“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN erarbeitet.

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Plausibilitätskontrolle von Analysendaten durch Ionenbilanzierung (A 0-5).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601-2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Diesem Verfahren wird bei der Einsortierung in die „Deutschen Einheitsverfahren“ die DEV-Nummer A 0-5 zugeordnet.

## **Einleitung**

Die Prüfung der Ionenbilanz in Wasserproben auf Plausibilität ist ein Verfahren im Rahmen der analytischen Qualitätssicherung, um Fehler bei der Analytik der Hauptionen zu erkennen [1], [2].

Zur Erstellung der Ionenbilanz werden die Summen der Äquivalentkonzentrationen der Anionen und der Kationen berechnet und gegenübergestellt.

Aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips muss die Summe der Äquivalentkonzentrationen der Kationen gleich der Summe der Äquivalentkonzentrationen der Anionen sein. Da die Analytik der Ionen in der Praxis immer mit einer Messunsicherheit behaftet ist, differieren jedoch im Allgemeinen die Summen der Äquivalentkonzentrationen der Kationen und Anionen.

Die Prüfung der Ionenbilanz auf Plausibilität erfolgt über den Vergleich der Ionenbilanzabweichung mit einem Zielwert.

## 1 Anwendungsbereich

Die Norm gilt für die Erstellung der Ionenbilanz zum Zweck der Plausibilitätsprüfung und ist auf Trink-, Mineral-, Bade-, Oberflächen- und Grundwässer im pH-Wert-Bereich von 3 bis 10 anwendbar.

Die Komplexierung von Ionenspezies wird dabei nicht berücksichtigt.

## 2 Grundlage des Verfahrens

Bei der Erstellung der Ionenbilanz sind alle Anionen und Kationen zu berücksichtigen, die mit mindestens 0,5 % an der Kationen- bzw. Anionenäquivalentkonzentrationssumme beteiligt sind. Ionen, die zu einem geringeren Anteil als 0,5 % beitragen, dürfen vernachlässigt werden.

Bei den im Anwendungsbereich genannten Wässern können dies im Allgemeinen sein: Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Strontium, Aluminium, Eisen, Mangan, Ammonium, Wasserstoff-Ion sowie Chlorid, Nitrat, Sulfat, Hydrogencarbonat (Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3), Nitrit, Phosphat, Hydroxid-Ion.

## 3 Erstellung der Ionenbilanz

### 3.1 Berechnung

Aus den vorliegenden Analysendaten werden die Äquivalentkonzentrationen nach Gleichung (2) sowie die Ionenbilanzabweichung nach Gleichung (1) berechnet.

Aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips muss die Summe der Äquivalentkonzentrationen aller in einer Probe vorkommenden Kationen gleich der Summe der Äquivalentkonzentrationen aller in der Probe vorliegenden Anionen sein.

Als Ionenbilanzabweichung ( $\Delta IB$ ) wird die prozentuale Differenz zwischen den Summen der Äquivalentkonzentrationen der Kationen und der Anionen bezogen auf den Mittelwert aus den Summen der Äquivalentkonzentrationen der Kationen und der Anionen wie folgt definiert:

$$\Delta IB = \frac{\sum_k c_{eq,k} - \sum_j c_{eq,j}}{\left( \sum_k c_{eq,k} + \sum_j c_{eq,j} \right) \times 0,5} \times 100 \quad (1)$$

Dabei ist

$k$  der Index der Kationen;

$j$  der Index der Anionen;

$c_{eq}$  die Äquivalentkonzentration.

Zwischen der Massenkonzentration  $\rho_i$ , der Stoffmengenkonzentration  $c_i$  und der Äquivalentkonzentrationen  $c_{eq,i}$  eines Ions  $i$  besteht dabei die Beziehung:

$$c_{eq,i} = |z_i| \cdot c_i = \frac{|z_i| \cdot \rho_i}{M_i} \quad (2)$$

Dabei ist

- $i$  der Index der Ionen;
- $z_i$  die Ladungszahl des Ions  $i$ ;
- $c_i$  die Stoffmengenkonzentration des Ions  $i$ ,
- $\rho_i$  die Massenkonzentration des Ions  $i$ ,
- $M_i$  die Molare Masse des Ions  $i$ .

### 3.2 Nicht dissozierte Borsäure und Kieselsäure

Nicht dissozierte Borsäure und Kieselsäure werden in der Ionenbilanz nicht berücksichtigt.

### 3.3 Huminstoffe

Kommen Huminstoffe in Grundwässern oder Oberflächenwässern in erhöhten Konzentrationen vor (Indiz: Gelbfärbung, UV-Absorption), kann es erforderlich werden, die darin enthaltenen Carboxylgruppen über den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) (hilfsweise kann auch der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) verwendet werden) summarisch abzuschätzen und ihre Dissoziation pH-Wert-abhängig in der Ionenbilanz zu berücksichtigen [3]. Dies ist bei niedrig mineralisierten, schwach gepufferten Wässern von besonderer Bedeutung. Die durch Carboxylgruppen bedingten Anionenäquivalente  $R^-$  können nach Gleichung (3) aus der Stoffmengenkonzentration des DOC und dem pH-Wert abgeschätzt werden.

$$c_{\text{eq}}(R^-) = \frac{K_S \times 0,01 \times c(\text{DOC})}{K_S + 10^{-\text{pH}}} \quad (3)$$

mit

$$c(\text{DOC}) = \frac{\rho(\text{DOC})}{M_C} \quad (4)$$

Dabei ist

- $c_{\text{eq}}(R^-)$  die Äquivalentkonzentration der organischen Anionen, in Millimol je Liter (mmol/l);
- $c(\text{DOC})$  die Stoffmengenkonzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs, in Millimol je Liter (mmol/l);
- $K_S$  die Dissoziationskonstante der organischen Säure;
- $\text{pH}$  der pH-Wert;
- $\rho(\text{DOC})$  die Massenkonzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs, in Milligramm je Liter (mg/l);
- $M_C$  die Molare Masse des Kohlenstoffs (12,011 g/mol).

Die Werte der pH-Wert-abhängigen Dissoziationskonstanten  $K_S$  sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

**Tabelle 1 — Säurekonstante zur Abschätzung des Dissoziationsgleichgewichtes huminstoffbürtiger organischer Anionen in Abhängigkeit vom pH-Wert [3]**

| pH  | $K_S$               | pH  | $K_S$               |
|-----|---------------------|-----|---------------------|
| 3   | $4,9 \cdot 10^{-4}$ | 5,5 | $1,9 \cdot 10^{-5}$ |
| 3,5 | $2,3 \cdot 10^{-4}$ | 6   | $1,1 \cdot 10^{-5}$ |
| 4   | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | 6,5 | $6,9 \cdot 10^{-6}$ |
| 4,5 | $6,0 \cdot 10^{-5}$ | 7   | $4,5 \cdot 10^{-6}$ |
| 5   | $3,3 \cdot 10^{-5}$ |     |                     |

### 3.4 Alkalinität

Bei Wässern mit einem pH-Wert über 4,3 kann die Gesamtalkalinität (Hydroxid-Ion, Hydrogencarbonat-Ion, Carbonat-Ion) durch die Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 wiedergegeben werden.

Für Wässer mit einer Ionenstärke von weniger als 4 mmol/l hat sich dabei die Korrektur der Säurekapazität nach Gleichung (5) als sinnvoll erwiesen [4], [5].

$$K_{S4,3;\text{korr}} = K_{S4,3} - 0,05 \text{ mmol/l} \quad (5)$$

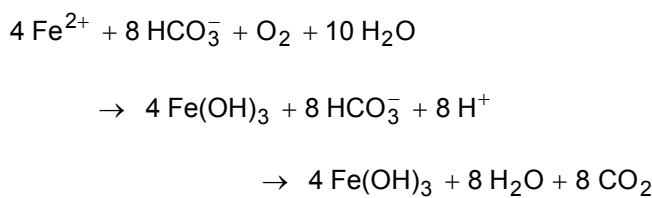
Dabei ist

$K_{S4,3;\text{korr}}$  die korrigierte Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3, in Millimol je Liter (mmol/l);

$K_{S4,3}$  die Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3, in Millimol je Liter (mmol/l).

### 3.5 Eisen(II)-haltige Wässer

Bei Eisen(II)-haltigen Wässern führt die als Folge der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) auftretende Ausfällung von Eisen(III)-hydroxid zur Bildung von Wasserstoff-Ionen. Hieraus resultiert im Allgemeinen ein Minderbefund der Säurekapazität:



### 3.6 Orthophosphat

Orthophosphat liegt in Wässern je nach pH-Wert überwiegend als  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Anion und  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Anion vor. Bei der Berechnung der Äquivalentkonzentration kann näherungsweise die molare Masse des  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ions eingesetzt und die Ladungszahl durch einen Faktor ersetzt werden, der die pH-Wert-Abhängigkeit der Dissoziation berücksichtigt. Dieser Faktor beträgt 1,12 für Wässer mit einem pH-Wert 6, 1,5 für Wässer mit einem pH-Wert 7 und 1,9 für Wässer mit einem pH-Wert 8. Zwischenwerte können interpoliert werden.

### 3.7 Saure Wässer

In stark versauerten Wässern mit pH-Werten unter 4,5 liegt Aluminium als  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  oder  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  vor. Im pH-Wert-Bereich zwischen 4,5 und 8,2 ist Aluminium auf Grund des Löslichkeitsproduktes von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und der damit verbundenen geringen Konzentration an gelöstem Aluminium im Allgemeinen nicht zu berücksichtigen. Im pH-Wert-Bereich über 8,2 liegt Aluminium als Aluminat ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) vor.

## 4 Bewertung der Ionenbilanzabweichung

Aufgrund der Messunsicherheit der einzelnen Analysendaten ist der Betrag der Ionenbilanzabweichung im Allgemeinen ungleich Null und steigt mit Abnahme der Gesamtionskonzentration. Die Gesamtionskonzentration ist nach Gleichung (6) definiert als die Summe der Stoffmengenkonzentrationen aller berücksichtigten Ionen:

$$c_{\text{ges}} = \sum_i c_i \quad (6)$$

Dabei ist

$c_{\text{ges}}$  die Gesamtionskonzentration;

$i$  der Index der Ionen;

$c_i$  die Stoffmengenkonzentration des Ions  $i$ .

Für Wässer mit einer Gesamtionskonzentration von 2 mmol/l bis 4 mmol/l kann im Allgemeinen eine Ionenbilanzabweichung von maximal 10 % und für Wässer mit einer Gesamtionskonzentration über 4 mmol/l eine Ionenbilanzabweichung von 5 % toleriert werden. Bei Wässern mit einer Gesamtionskonzentration unter 2 mmol/l kann auch eine Ionenbilanzabweichung von über 10 % toleriert werden [6].

Da sich mögliche Fehler gegenseitig kompensieren können, ist eine ausgeglichene Ionenbilanz kein strenger Beweis für eine „richtige“ Analyse. Umgekehrt ist hingegen eine nicht ausgeglichene Ionenbilanz ein starkes Indiz für eine fehlerhafte oder unvollständige Analyse. Bei größeren Ionenbilanzabweichungen sollte daher zunächst geprüft werden, ob alle relevanten Ionen in die Ionenbilanz aufgenommen wurden.

Bei bestehenden größeren Abweichungen sind die einzelnen Schritte der Analyse und der Probenahme zu prüfen.

## Anhang A

(informativ)

### Beispiel für die Berechnung der Ionenbilanzabweichung

Tabelle A.1 — Analysenergebnisse und Bilanzierung der Äquivalentkonzentrationen

| Kationen   | Massen-<br>konzentra-<br>tion $\rho$<br>mg/l | Stoff-<br>mengen-<br>konzentra-<br>tion $c$<br>mmol/l | Äqua-<br>lent-<br>konzen-<br>tration $c_{eq}$<br>mmol/l | Anionen  | Massen-<br>konzentra-<br>tion $\rho$<br>mg/l | Stoff-<br>mengen-<br>konzentra-<br>tion $c$<br>mmol/l | Äqua-<br>lent-<br>konzen-<br>tration $c_{eq}$<br>mmol/l |
|--|--|---|---|--|--|---|---|
| Natrium<br>( $\text{Na}^+$ )                           | 22   | 0,957   | 0,957   | Nitrat<br>( $\text{NO}_3^-$ )                      | 68,2   | 1,100   | 1,100   |
| Kalium ( $\text{K}^+$ )                                | 2,8  | 0,072   | 0,072   | Chlorid<br>( $\text{Cl}^-$ )                       | 64,0   | 1,805   | 1,805   |
| Calcium<br>( $\text{Ca}^{2+}$ )                        | 153  | 3,818   | 7,635   | Sulfat<br>( $\text{SO}_4^{2-}$ )                   | 146,0  | 1,520   | 3,040   |
| Magnesium<br>( $\text{Mg}^{2+}$ )                      | 21   | 0,864   | 1,728   | $K_{S4,3}$   |  | 4,960   | 4,960   |
| Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ )                             | 2,9  | 0,052   | 0,104   |  |  |   |   |
| Mangan<br>( $\text{Mn}^{2+}$ )                         | 1,05   | 0,019   | 0,038   |  |  |   |   |
| Summe der<br>Äquivalentkonzentrationen der<br>Kationen |  |   | 10,53   | Summe der Äquivalentkonzentrationen<br>der Anionen |  |   | 10,90   |

Ionenbilanzabweichung:

$$\Delta \text{IB} = -3,45 \%$$

Gesamtionenkonzentration:

$$c_{\text{ges}} = 15,17 \text{ mmol/l}$$

Zielwert für die Tolerierbarkeit der Abweichung:  $|\Delta \text{IB}| < 5 \%$

Die Ionenbilanzabweichung ist tolerierbar.

**Literaturhinweise**

- [1] Quentin K.-E.: Trinkwasser, Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Schwimmbadwasser; 1988, Springer, Berlin
- [2] Kölle W.: Wasseranalysen – richtig beurteilt; 2001, Wiley-VCH, Weinheim
- [3] Kopacek, J., Hejzlar, J., Mosello, R.: Estimation of Organic Acid Anion Concentrations and Evaluation of Charge Balance in Atmospherically Acidified Colored Waters; Wat. Res., 2000, 34, 3598-3606
- [4] Höll, K.: Wasser, 7. Aufl.; 1986, Walter de Gruyter, Berlin, S. 126-127
- [5] Sontheimer, Spindler, Rohmann: Wasserchemie für Ingenieure; DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1980, ZfGW-Verlag, Frankfurt/Main, S. 225
- [6] Feuerstein, W., Grimm-Strele, J.: Plausibilitätstests für eine routinemäßige Erfassung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten; Vom Wasser, 1989, 73, 375-398