

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

**Physikalische und physikalisch-chemische  
Stoffkenngößen (Gruppe C)**

Teil 10: Calcitsättigung eines Wassers (C 10)

**DIN****38404-10**

ICS 13.060.40

Ersatz für Ausgabe 1979-05

Deskriptoren: Wasseruntersuchung, Einheitsverfahren,  
Calcit, Sättigungsgrad, Wasser

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — Physical and physico-chemical parameters (group C) — Part 10: Calcit saturation of water (C 10)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Paramètres physiques et physicochimiques (groupe C) — Partie 10: Dosage de la saturation en calcit d'eau (C 10)

**Vorwort**

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

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

Anhang B und Anhang C sind informativ.

**Änderungen**

Gegenüber der Ausgabe Mai 1979 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Für das Löslichkeitsprodukt des Calcits sind neue, zuverlässigere Zahlenwerte verwendet worden (Literatur: Plummer und Busenberg).
- b) Neu ist die Berücksichtigung von Ionenspezies wie  $\text{CaHCO}_3^+$  bei den Berechnungen. Der Forderung der Trinkwasserverordnung, den pH-Wert nach Calcitsättigung zu berechnen oder zu bestimmen, wurde entsprochen.
- c) Es sind drei gleichwertige Rechenverfahren angegeben, von denen zwei auch ohne Rechner durchgeführt werden können. Für die Berechnungen müssen in Sonderfällen iterative Methoden angewandt werden. Hierfür wird auf programmierbare Rechner verwiesen, für die lediglich die Grundgleichungen und die zu erfüllenden Merkmale angegeben werden.
- d) Die Norm-Bezeichnungen der Verfahren sind geändert, da die Verfahren nach Anzahl und Inhalt verändert wurden.
- e) Da die Berechnungen zuverlässiger sind als der Marmorlöseversuch durch Einzelmessung, hat dieser nur untergeordnete Bedeutung, z. B., um Hinweise auf Kristallisationsinhibitoren zu geben.

**Frühere Ausgaben**

DIN 38404-10: 1979-05

Fortsetzung Seite 2 bis 34

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

## 1 Allgemeine Angaben

Die Verfahren dieser Norm dienen ausschließlich der Bestimmung, ob sich ein Wasser im Zustand der Calcitsättigung befindet; sie dienen nicht der Berechnung von technischen Entsäuerungsverfahren.

Für die Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers sind 3 Rechenverfahren (C 10-R 1 bis C 10-R 3) und 2 experimentelle Verfahren (C 10-M 4 und C 10-S 5) anwendbar.

Das Verfahren DIN 38404 — C 10-R 1 ermöglicht die Bestimmung der Calcitsättigung durch Vergleich des pH-Wertes des Wassers mit dem Sättigungs-pH-Wert bei Austausch von Kohlenstoffdioxid ( $\text{pH}_A$ ), der aus einer Tabelle abgelesen wird (Rechenverfahren 1).

Das Verfahren DIN 38404 — C 10-R 2 ermöglicht die Bestimmung der Calcitsättigung durch Vergleich des pH-Wertes des Wassers mit dem Sättigungs-pH-Wert nach Strohecker und Langelier ( $\text{pH}_L$ ), der näherungsweise berechnet wird (Rechenverfahren 2).

Das Verfahren DIN 38404 — C 10-R 3 berücksichtigt die Komplexbildung u. a. des Calciums. Es gibt die Größen, Reaktionsgleichungen, mathematischen Gleichungen und Konstanten an, die bei einer iterativen Berechnung des pH-Wertes nach Calcitsättigung ( $\text{pH}_C$ ) zu berücksichtigen sind. Außerdem sind die Anforderungen und Prüfkriterien beschrieben, die von Rechenprogrammen zu erfüllen sind (Rechenverfahren 3).

Das Verfahren DIN 38404 — C 10-M 4 beschreibt die Durchführung des Marmorlöseversuchs zur experimentellen Bestimmung des pH-Wertes nach Calcitsättigung und der Calcitlöse- bzw. Calcitabscheidekapazität, wobei Störungen durch Inhibitoren nicht berücksichtigt werden.

Das Verfahren DIN 38404 — C 10-S 5 beschreibt die Durchführung eines Schnelltests, mit dem qualitativ festgestellt werden kann, ob ein Wasser calcitlösend oder -abscheidend ist.

## 2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 4030-1

Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase — Grundlagen und Grenzwerte

DIN 4030-2

Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase — Entnahme und Analyse von Wasser- und Bodenproben

- DIN 12036  
Laborgeräte aus Glas — Enghals-Standflaschen mit Kegelschliff und Stopfen
- DIN 12700-3  
Laborgeräte aus Glas — Büretten; Büretten mit seitlichem Hahn
- DIN 12775  
Laborgeräte aus Glas — Laborthermometer, Skalenwerte 0,1 °C, 0,2 °C und 0,5 °C
- DIN 19261  
pH-Messung — Begriffe für Meßverfahren mit Verwendung galvanischer Zellen
- DIN 38404-5  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) — Bestimmung des pH-Wertes (C 5)
- DIN 38405-1  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Bestimmung der Chlorid-Ionen (D 1)
- DIN 38405-5  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Bestimmung der Sulfat-Ionen (D 5)
- DIN 38405-9  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Bestimmung des Nitrat-Ions (D 9)
- DIN 38405-11  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Bestimmung von Phosphorverbindungen (D 11)
- DIN 38405-19  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Bestimmung der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Phosphat(ortho-), Bromid, Nitrat und Sulfat in wenig belasteten Wässern mit der Ionenchromatographie (D 19)
- DIN 38406-3  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Kationen (Gruppe E) — Bestimmung von Calcium und Magnesium (E 3)
- DIN 38406-5  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Kationen (Gruppe E) — Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5)
- DIN 38406-22  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Kationen (Gruppe E) — Bestimmung der 33 Elemente Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn und Zr durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (E 22)

DIN 38409-7

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) — Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7)

DIN EN 27888

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888 : 1985); Deutsche Fassung EN 27888 : 1993

DEV G 1

Bestimmung der Summe des gelösten Kohlendioxids; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1971

- [1] Eberle, S. H., Donnert, D.: Die Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung. Z. Wasser-Abwasser-Forschung 24 (1991), S. 258 — 268
- [2] Spindler: Die Kalklösetendenz von Trinkwasser. In: Wasserchemie für Ingenieure. DVGW-Schriftenreihe WASSER Nr 205 (1990). Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Postfach 14 01 51, 53056 Bonn

### 3 Begriffe

#### 3.1 Calcitsättigung

Ein Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung, wenn es sich gegenüber Calciumcarbonat in der Modifikation Calcit indifferent verhält. Wasser ist calcitabscheidend, wenn es an Calcit übersättigt ist, und calcitlösend, wenn es Calcit zu lösen vermag.

ANMERKUNG: Für ein Wasser mit der Bewertungstemperatur  $t_b$  gilt im Zustand der Calcitsättigung:

$pH = pH_A = pH_L = pH_C$  und  $S_I = 0$  sowie  $D = 0$   
( $S_I$  siehe 3.8)

#### 3.2 Calcitlösekapazität ( $D$ )

Stoffmenge bzw. Masse Calcit, die ein calcitlösendes Wasser je Liter zu lösen vermag.

$$D > 0$$

#### 3.3 Calcitabscheidekapazität ( $D$ )

Stoffmenge bzw. Masse Calcit, die ein calcitabscheidendes Wasser je Liter abscheiden kann.

$$D < 0$$

#### 3.4 Sättigungs-pH-Wert (auch: pH-Wert der Calciumcarbonatsättigung)

Oberbegriff für alle die pH-Werte eines Wassers, bei denen Calcitsättigung vorliegt.

ANMERKUNG: Die Werte sind von der Behandlung des Wassers abhängig. Beispielsweise hat ein ursprünglich calcitlösendes Wasser nach Einstellung der Calcitsättigung durch Ausgasung von  $\text{CO}_2$  einen höheren Sättigungs-pH-Wert als bei Einstellung mittels Filtration über gekörnten Kalkstein (z. B. Jura- oder Muschelkalk).

### 3.5 Sättigungs-pH-Wert nach Einstellung der Calcitsättigung mit Calcit ( $\text{pH}_C$ )

pH-Wert, der sich bei langem Kontakt des Wassers mit Calcitbodenkörper bei Abwesenheit von Inhibitoren wie z. B. Huminstoffen, gelöstem Eisen oder Phosphaten einstellen würde (Gleichgewichtszustand).

ANMERKUNG:  $\text{pH}_C$  kann berechnet werden. Durch Vergleich des pH-Wertes mit  $\text{pH}_C$  kann die Calcitsättigung eines Wassers bestimmt werden:

$\text{pH} < \text{pH}_C$ : Das Wasser ist calcitlösend

$\text{pH} = \text{pH}_C$ : Das Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung

$\text{pH} > \text{pH}_C$ : Das Wasser ist calcitabscheidend

### 3.6 Sättigungs-pH-Wert nach Austausch von Kohlenstoffdioxid ( $\text{pH}_A$ )

pH-Wert eines Wassers, der durch Abführung oder Zuführung von Kohlenstoffdioxid eingestellt werden muß (z. B. durch Belüftung), damit das Wasser im Zustand der Calcitsättigung ist. Dabei bleiben der Calciumgehalt und die Säurekapazität ( $K_{S4,3}$ ) unverändert, weswegen sie als Bestimmungsgrößen für  $\text{pH}_A$  verwendet werden können.

ANMERKUNG:  $\text{pH}_A$  kann berechnet werden. Durch Vergleich des pH-Wertes mit  $\text{pH}_A$  kann die Calcitsättigung eines Wassers bestimmt werden.

$\text{pH} < \text{pH}_A$ : Das Wasser ist calcitlösend

$\text{pH} = \text{pH}_A$ : Das Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung

$\text{pH} > \text{pH}_A$ : Das Wasser ist calcitabscheidend

### 3.7 Sättigungs-pH-Wert nach Strohecker und Langelier ( $\text{pH}_L$ )

pH-Wert, der sich für ein Wasser ohne Änderung seiner Hydrogencarbonat- und Calciumionenkonzentration rechnerisch ergäbe, wenn es im Zustand der Calcitsättigung wäre.

ANMERKUNG 1:  $\text{pH}_L$  kann berechnet werden. Durch Vergleich des pH-Wertes mit  $\text{pH}_L$  kann die Calcitsättigung eines Wassers bestimmt werden.

$\text{pH} < \text{pH}_L$ : Das Wasser ist calcitlösend

$\text{pH} = \text{pH}_L$ : Das Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung

$\text{pH} > \text{pH}_L$ : Das Wasser ist calcitabscheidend

ANMERKUNG 2: Bei einem pH-Wert des Wassers  $< 9$  hat  $\text{pH}_L$  annähernd den Wert von  $\text{pH}_A$ .

### 3.8 Sättigungsindex ( $S_I$ )

$S_I$  ist definiert als der Logarithmus des Quotienten aus dem Produkt der Calcium- und der Carbonationenaktivitäten und dem Löslichkeitsprodukt von Calcit unter den herrschenden thermodynamischen Gegebenheiten.

ANMERKUNG: Mittels der Hilfsgröße  $S_I$  kann die Calcitsättigung eines Wassers beschrieben werden (siehe Literatur [1], [2] und Tabellen 5 und A.1).

$S_I < 0$ : Das Wasser ist calcitlösend

$S_I = 0$ : Das Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung

$S_I > 0$ : Das Wasser ist calcitabscheidend

### 3.9 Bewertungstemperatur ( $t_b$ )

Temperatur eines Wassers, für die ein Sättigungs-pH-Wert angegeben und auf die der gemessene pH-Wert umgerechnet werden muß. Der pH-Wert wird mit steigender Temperatur kleiner. Die Löslichkeit von Calcit nimmt mit steigender Temperatur ab.

## 4 Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers durch Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes nach Austausch von Kohlenstoffdioxid ( $pH_A$ ) (Rechenverfahren 1)

### 4.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist im Temperaturbereich von 0 bis 40°C für alle Wässer im Bereich der Zahlenwerte oder Größen nach Tabelle 1 geeignet. Für das Wasser wird entsprechend seiner Säurekapazität  $K_{S4,3}$  und seiner Calciumkonzentration  $c(\text{Ca})$  der Sättigungs-pH-Wert  $pH_A$  aus den berechneten Werten der Tabelle 1 bestimmt. Der tatsächliche Sättigungs-pH-Wert des Wassers  $pH_A$  ist in jedem Fall gleich oder größer als der aus Tabelle 1 bestimmte Rechenwert. Diese mögliche Abweichung hängt unter anderem ab von der Ionenstärke des Wassers, der Komplexbildung der Calciumionen und dem Vorhandensein von schwachen Basen, außer Hydrogencarbonat- und Carbonat-Ionen, die von der Säurekapazitätsmessung miterfaßt werden. Stoffe, die auf die Bestimmung von  $K_{S4,3}$  oder auf die Komplexbildung einen Einfluß haben, dürfen daher eine Gesamtkonzentration von 0,1 mmol/l nicht überschreiten. Als Voraussetzung für die Gültigkeit des Verfahrens muß weiterhin folgende Bedingung eingehalten werden:

$$c(\text{SO}_4)/(c(\text{Ca}) + c(\text{Mg})) \leq 0,5.$$

Die Tabelle 1 ist nicht auf salzreiche Wässer anwendbar, daher darf die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa_{25}$  eines Wassers nicht größer sein als der entsprechende Maximalwert  $\kappa_{25-\text{max}}$  in Tabelle 1 für den Wert von  $c(\text{Ca})$  bzw.  $\rho(\text{Ca})$  in der jeweiligen Zeile.

Sind die genannten Bedingungen nicht gegeben, so ist Rechenverfahren 3 (siehe Abschnitt 6) anzuwenden.

ANMERKUNG: Die Tabelle 1 ist mit den in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Größen und Zahlenwerten mit einem Rechenprogramm [1] für verschiedene Modellwässer mit Berücksichtigung der Komplexbildung und der Ionenstärken unter folgenden Voraussetzungen berechnet worden:

— Der pH-Wert ist ausschließlich durch Kohlensäure und ihre Anionen ohne Fremdpuffer eingestellt.

— Die Konzentrationen sind wie folgt auf die Stoffmengenkonzentration von Calcium  $c(\text{Ca})$  bezogen:

$$c(\text{Mg}) = 0,1 \, c(\text{Ca})$$

$$c(\text{SO}_4) = 0,3 \, c(\text{Ca})$$

$$c(\text{Cl}) \leq 0,3 \, c(\text{Ca}), \text{ entsprechend dem Ladungsbilanzausgleich}$$

$$c(\text{Na}) \geq 0, \text{ sofern zum Ladungsbilanzausgleich der Anionen- und Kationenäquivalente erforderlich}$$

—  $m$ -Wert =  $K_{\text{S4,3}} - 0,05 \text{ mmol/l}$

—  $\kappa_{25-\text{max}}$  aufgerundeter Wert des höchsten berechneten Wertes der elektrischen Leitfähigkeit bei 25 °C der jeweiligen Zeile in der Tabelle 1.

**Tabelle 1:  $\text{pH}_{\text{A}10}$ -Wert der Calcitsättigung eines Wassers in Abhängigkeit von der Säurekapazität ( $K_{\text{S}4,3}$ ) und der Calciumkonzentration**

$\rho(\text{Ca})$ mg/l	$c(\text{Ca})$ mmol/l	$K_{\text{S}4,3}$ mmol/l																$\kappa_{25-\text{max}}$ mS/m
		0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,5	3	3,5	4	5	6	7	8	
10	0,25	9,65	9,18	8,98	8,84													15
20	0,50	9,30	8,88	8,67	8,54	8,44	8,36	8,30	8,24									25
30	0,75	9,12	8,72	8,51	8,38	8,28	8,20	8,13	8,08	7,99								30
40	1,00	9,00	8,61	8,41	8,27	8,16	8,08	8,02	7,96	7,87	7,80							40
50	1,25	8,92	8,52	8,32	8,19	8,08	8,00	7,93	7,87	7,78	7,71	7,65	7,59					50
60	1,50	8,85	8,46	8,26	8,12	8,02	7,93	7,86	7,80	7,71	7,64	7,58	7,52	7,44				60
80	2,00	8,74	8,36	8,16	8,02	7,92	7,83	7,76	7,70	7,60	7,53	7,47	7,41	7,33	7,26	7,20		80
100	2,50	8,67	8,28	8,08	7,94	7,84	7,76	7,69	7,63	7,53	7,45	7,38	7,33	7,24	7,17	7,11	7,06	95
120	3,00			8,02	7,88	7,78	7,70	7,63	7,57	7,47	7,39	7,32	7,26	7,17	7,10	7,04	6,99	100
160	4,00				7,79	7,69	7,60	7,53	7,47	7,37	7,29	7,23	7,17	7,07	7,00	6,94	6,89	110
200	5,00						7,53	7,46	7,40	7,30	7,22	7,16	7,10	7,00	6,92	6,86	6,81	120
280	7,00									7,20	7,12	7,05	6,99	6,90	6,82	6,75	6,70	160

Es bedeuten:  
 $\text{pH}_{\text{A}10}$  pH-Wert der Lösung bei Calcitsättigung nach Austausch von Kohlenstoffdioxid bei 10 °C  
 $\kappa_{25}$  elektrische Leitfähigkeit der Wasserprobe bei 25 °C, in mS/m  
Die Tabelle gilt nur für Wässer, deren  $\kappa_{25}$ -Wert unter dem Tabellenwert  $\kappa_{25-\text{max}}$  liegt.

## 4.2 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers (C 10) durch Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes nach Austausch von Kohlenstoffdioxid ( $\text{pH}_A$ ) (Rechenverfahren 1) (R 1):

### Verfahren DIN 38404 — C 10-R 1

## 4.3 Erforderliche Analysenwerte

Zur Durchführung des Verfahrens müssen folgende Analysenwerte bekannt sein:

- $\text{pH}_t$  pH-Wert des zu untersuchenden Wassers bei der Meßtemperatur  $t$  (nach DIN 38404-5)
- $t$  Meßtemperatur des Wassers, in °C
- $t_b$  Bewertungstemperatur des Wassers, auf die die Aussage des Verfahrens bezogen wird, in °C
- $\kappa_{25}$  elektrische Leitfähigkeit, bei 25 °C, in mS/m (Bestimmung nach DIN EN 27888)
- $K_{S4,3}$  Säurekapazität bis  $\text{pH} = 4,3$ , in mmol/l (Bestimmung nach DIN 38409-7)

Weiterhin ist die Stoffmengenkonzentration  $c$  in mmol/l oder Massenkonzentration  $\varrho$  in mg/l folgender Stoffe erforderlich (zur Umrechnung von  $\varrho$  auf  $c$  siehe Tabelle 4):

Ca	Calcium	(Bestimmung z. B. nach DIN 38406-3)
Mg	Magnesium	(Bestimmung z. B. nach DIN 38406-3)
SO <sub>4</sub>	Sulfat	(Bestimmung z. B. nach DIN 38405-5)

## 4.4 Durchführung

- Anhand der Meßdaten  $t$ ,  $\kappa_{25}$ ,  $K_{S4,3}$  sowie  $c(\text{Ca})$ ,  $c(\text{Mg})$  und  $c(\text{SO}_4)$  prüfen, ob das Verfahren anwendbar ist.
- Anhand Tabelle 1 den Zahlenwert für  $\text{pH}_{A10}$  bestimmen.
- $\text{pH}_{A10}$  auf den Zahlenwert von  $\text{pH}_{Atb}$  nach 4.4.1 umrechnen.
- Den pH-Wert des Wassers ( $\text{pH}_t$ ), sofern er bei einer anderen als der Bewertungstemperatur gemessen wurde, auf die Bewertungstemperatur nach 4.4.2 umrechnen und als  $\text{pH}_{tb}$  aufzeichnen.
- $\text{pH}_{tb}$  mit  $\text{pH}_{Atb}$  nach 4.4.3 vergleichen und dadurch feststellen, ob Calcitsättigung vorliegt.

Die Vorgehensweise ist in Tabelle 2 anhand von Beispielen schematisch dargestellt.

### 4.4.1 Bestimmung von $\text{pH}_A$ für die Bewertungstemperatur $t_b$

Der Wert für  $\text{pH}_{A10}$  wird der Tabelle 1 für das Wertepaar  $K_{S4,3}$  und  $c(\text{Ca})$  bzw.  $\varrho(\text{Ca})$  entnommen. Zwischenwerte werden linear interpoliert. Anhand der Tabellenwerte der elektrischen Leitfähigkeit ( $\kappa_{25-\text{max}}$ ) wird festgestellt, ob die Anwendung des Verfahrens zulässig ist. Liegt  $\kappa_{25}$  des Wassers über dem gegebenenfalls interpolierten Tabellenwert  $\kappa_{25-\text{max}}$ , so ist das Verfahren nicht anwendbar!

Ist  $t_b$  nicht gleich  $10^\circ\text{C}$ , so wird  $\text{pH}_{A10}$  auf  $\text{pH}_{Atb}$  umgerechnet:

$$\text{pH}_{Atb} = \text{pH}_{A10} + f_1 \quad (1)$$

$$f_1 = g_1 \cdot (t_{10} - t_b) \quad (2)$$

In den Gleichungen (1) und (2) bedeuten:

$\text{pH}_{Atb}$  Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_A$  bei der Bewertungstemperatur  $t_b$

$\text{pH}_{A10}$  Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_A$  bei  $10^\circ\text{C}$  (nach Tabelle 1)

$g_1$  Gradient,  $g_1 = 0,015 \cdot \text{K}^{-1}$

$t_{10}$  Temperatur für die Tabellenwerte,  $t_{10} = 10^\circ\text{C}$

$t_b$  Bewertungstemperatur, in  $^\circ\text{C}$

#### 4.4.2 Temperaturkorrektur des pH-Wertes

Wurde der pH-Wert  $\text{pH}_t$  bei einer anderen Temperatur ( $t$ ) als der Bewertungstemperatur ( $t_b$ ) gemessen oder bestimmt, so muß er nach Gleichung (3) auf die Bewertungstemperatur umgerechnet werden. Es ist zu beachten, daß der pH-Wert mit steigender Temperatur fällt.

$$\text{pH}_{tb} = \text{pH}_t + f_2 \quad (3)$$

$$f_2 = g_2 \cdot (t - t_b) \quad (4)$$

In den Gleichungen (3) und (4) bedeuten:

$\text{pH}_{tb}$  pH-Wert bei der Bewertungstemperatur  $t_b$

$\text{pH}_t$  pH-Wert bei der Meßtemperatur  $t$

$g_2$  Gradient,  $g_2 = 0,011 \cdot \text{K}^{-1}$

$t$  Temperatur bei der Messung des pH-Wertes, in  $^\circ\text{C}$

$t_b$  Bewertungstemperatur, in  $^\circ\text{C}$

#### 4.4.3 Bestimmung der Calcitsättigung

Es wird der gegebenenfalls nach 4.4.2 auf die Bewertungstemperatur  $t_b$  umgerechnete pH-Wert  $\text{pH}_{tb}$  des zu bewertenden Wassers mit dem nach 4.4.1 bestimmten, auf die Bewertungstemperatur  $t_b$  bezogenen Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_{Atb}$  verglichen und eine der folgenden Aussagen getroffen:

$\text{pH}_{tb} < \text{pH}_{Atb} - a_1$ : Das Wasser ist calcitlösend

$\text{pH}_{tb} = \text{pH}_{Atb} \pm a_1$ : Das Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung

$\text{pH}_{tb} > \text{pH}_{Atb} + a_1$ : Das Wasser ist calcitabscheidend

$a_1$ : Grenzabweichung zur Bestimmung der Calcitsättigung nach Rechenverfahren 1,  $a_1 = 0,05$ .

#### 4.5 Angabe der Ergebnisse

Der pH-Wert des Wassers  $\text{pH}_{tb}$  und der Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_{Atb}$  werden auf zwei Dezimalstellen, die Bewertungstemperatur  $t_b$  in  $^\circ\text{C}$  angegeben.

Mit der Angabe von  $t_b$ ,  $\text{pH}_{tb}$  und  $\text{pH}_{Atb}$  ist die Aussage zu verknüpfen, ob das Wasser im Sinne des Verfahrens DIN 38404 — C 10-R 1 als calcitlösend, als im Zustand der Calcitsättigung stehend oder als calcitabscheidend bezeichnet wird.

#### 4.6 Beispiele

a) Beispiele für die Zusammenstellung von Meß- und Berechnungswerten siehe Tabelle 2.

**Tabelle 2: Berechnungsbeispiele für Rechenverfahren 1**

Beispiel Nr	1	2	3	4	5
<b>Daten:</b>					
$\text{pH}_t$	6,90	8,20	7,90	8,40	8,90
$t$ °C	20	15	20	17	20
$t_b$ °C	10	11	5,5	12	10
$\kappa_{25}$ mS/m	96,0	45,0	32,0	17,1	14,0
$K_{\text{S4,3}}$ mmol/l	5,30	1,70	2,45	0,99	0,40
$c(\text{Ca})$ mmol/l	3,50	1,24	1,22	0,57	0,30
$c(\text{Mg})$ mmol/l	0,75	0,41	0,35	0,10	0,15
$c(\text{SO}_4)$ mmol/l	1,20	0,58	0,35	0,10	0,20
<b>Prüfung der Bedingungen für den Anwendungsbereich:</b>					
$c(\text{SO}_4) < 0,5 (c(\text{Ca}) + c(\text{Mg}))$	ja	ja	ja	ja	ja
<b>Ablesen der Werte aus Tabelle 1:</b>					
$\text{pH}_{\text{A10}}$	7,10	7,95	7,80	8,50	9,31
$\kappa_{25\text{-max}}$ aus Tabelle 1, mS/m	105	50	49	26	17
$\kappa_{25} \leq \kappa_{25\text{-max}}$	ja	ja	ja	ja	ja
<b>Temperaturkorrektur aus Gleichungen (1) bis (4):</b>					
$f_1 = 0,015 (10^\circ\text{C} - t_b)$	0	-0,01	0,07	-0,03	0
$\text{pH}_{\text{Atb}} = \text{pH}_{\text{A10}} + f_1$	7,10	7,94	7,87	8,47	9,31
$f_2 = 0,011 (t - t_b)$	0,11	0,04	0,16	0,05	0,11
$\text{pH}_{\text{tb}} = \text{pH}_t + f_2$	7,01	8,24	8,06	8,45	9,01
<b>Calcitsättigung im Sinne des Verfahrens DIN 38404 — C 10-R 1:</b>					
<b>Vergleich:</b>	<b>Das Wasser ist calcit-</b>				
$\text{pH}_{\text{tb}} < \text{pH}_{\text{Atb}} - 0,05$	lösend	—	—	—	lösend
$\text{pH}_{\text{tb}} = \text{pH}_{\text{Atb}} \pm 0,05$	—	—	—	gesättigt	—
$\text{pH}_{\text{tb}} > \text{pH}_{\text{Atb}} + 0,05$	—	abschei- dend	abschei- dend	—	—

b) Ergebnisangabe für Beispiel 1:

Nach Verfahren DIN 38404 — C 10-R 1 werden folgende Rechenwerte erhalten:

Das Wasser hat bei einer Bewertungstemperatur  $t_b$  von 10°C einen  $\text{pH}_{\text{tb}}$ -Wert von 7,01; der Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_{\text{Atb}}$  beträgt 7,10;  $\text{pH}_{\text{tb}} < \text{pH}_{\text{Atb}} - 0,05$

Das Wasser ist im Sinne des Verfahrens DIN 38404 — C 10-R 1 calcitlösend.

## 5 Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers durch Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes nach Strohecker und Langelier ( $\text{pH}_L$ ) (Rechenverfahren 2)

### 5.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist zur Bestimmung der Calcitsättigung unter folgenden Einschränkungen geeignet [2]:

Für die Berechnung von  $\text{pH}_L$  muß gelten:

Elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C in mS/m	$5 \leq \kappa_{25} \leq 200$
Säurekapazität bis pH = 4,3 in mmol/l	$0,25 \leq K_{S4,3} \leq 10$
Stoffmengenkonzentration an Calcium in mmol/l	$0,25 \leq c(\text{Ca}) \leq 10$

Mit diesem Verfahren wird der Einfluß der Komplexbildung nicht berücksichtigt. Stoffe, die auf die Bestimmung von  $K_{S4,3}$  oder auf die Komplexbildung einen Einfluß haben, dürfen daher eine Gesamtkonzentration von 0,1 mmol/l nicht überschreiten. Als Voraussetzung für die Gültigkeit des Verfahrens muß weiterhin folgende Bedingung gegeben sein:

$$c(\text{SO}_4)/(c(\text{Ca}) + c(\text{Mg})) \leq 0,5.$$

Sind die genannten Bedingungen nicht eingehalten, so ist Rechenverfahren 3 (nach Abschnitt 6) zu verwenden.

### 5.2 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers (C 10) durch Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes nach Strohecker und Langelier ( $\text{pH}_L$ ) (Rechenverfahren 2) (R 2):

Verfahren DIN 38404 — C 10-R 2

### 5.3 Erforderliche Analysenwerte

Zur Durchführung des Verfahrens müssen folgende Analysenwerte bekannt sein:

- $\text{pH}_t$  pH-Wert des zu untersuchenden Wassers bei der Meßtemperatur  $t$  (Bestimmung nach DIN 38404-5)
- $t$  Meßtemperatur des Wassers, in °C
- $t_b$  Bewertungstemperatur des Wassers, auf die die Aussage des Verfahrens bezogen wird, in °C
- $\kappa_{25}$  elektrische Leitfähigkeit, bei 25 °C, in mS/m (Bestimmung nach DIN EN 27888)
- $K_{S4,3}$  Säurekapazität bis pH = 4,3, in mmol/l (Bestimmung nach DIN 38409-7)

Stoffmengenkonzentration  $c$  in mmol/l oder Massenkonzentration  $\varrho$  in mg/l folgender Stoffe (zur Umrechnung von  $\varrho$  auf  $c$  siehe Tabelle 4):

Ca	Calcium	(Bestimmung z. B. nach DIN 38406-3)
Mg	Magnesium	(Bestimmung z. B. nach DIN 38406-3)
SO <sub>4</sub>	Sulfat	(Bestimmung z. B. nach DIN 38405-5)

#### 5.4 Durchführung

- Anhand der Meßdaten  $\kappa_{25}$ ,  $K_{S4,3}$  sowie  $c(\text{Ca})$ ,  $c(\text{Mg})$  und  $c(\text{SO}_4)$  prüfen, ob das Verfahren anwendbar ist.
- Den Zahlenwert für  $\text{pH}_{Ltb}$  nach 5.4.1 bestimmen.
- Den pH-Wert des Wassers ( $\text{pH}_t$ ), sofern er bei einer anderen als der Bewertungstemperatur gemessen wurde, auf die Bewertungstemperatur nach 5.4.2 umrechnen und als  $\text{pH}_{tb}$  aufzeichnen.
- $\text{pH}_{tb}$  mit  $\text{pH}_{Ltb}$  nach 5.4.3 vergleichen und dadurch feststellen, ob Calcit-sättigung vorliegt.

Die Vorgehensweise ist in Tabelle 3 anhand von Beispielen schematisch dargestellt.

##### 5.4.1 Bestimmung des Sättigungs-pH-Wertes nach Strohecker und Langelier ( $\text{pH}_L$ )

Die Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes  $\text{pH}_L$  erfolgt nach der Gleichung von Strohecker und Langelier für die Bewertungstemperatur  $t_b$  mit:

$$\text{pH}_{Ltb} = -5 \lg \{f_1\} + \lg \{K_C/K_2\} - \lg \{c(\text{HCO}_3^-)\} - \lg \{c(\text{Ca}^{2+})\} = L_1 + L_2 + L_3 + L_4 \quad (5)$$

Hierin bedeuten:

$\text{pH}_{Ltb}$	Sättigungs-pH-Wert nach Strohecker und Langelier bei der Bewertungstemperatur $t_b$
$L_1 = -5 \lg \{f_1\}$	Zahlenwert, abhängig von der Ionenstärke, zu entnehmen aus Skala $L_1$ in Bild 1, berechnet nach Tabelle 5 aus $\kappa_{25}$ in mS/m mit: $\lg \{f_1\} = -0,5 \cdot (\kappa_{25}/6200)^{0,5} / (1 + 1,4 \cdot (\kappa_{25}/6200)^{0,5}) \quad (6)$
$L_2 = \lg \{K_C\} - \lg \{K_2\}$	Temperaturabhängiger Zahlenwert, zu entnehmen aus Skala $L_2$ in Bild 1, berechnet nach Tabelle 5 aus der Bewertungstemperatur $t_b$ in °C mit: $\lg \{K_C\} = (-8,481) - 522,3 \cdot \{(1/298,15) - (1/(t_b+273,15))\}$ $-14,1 \cdot (\ln(t_b+273,15)/298,15) + (298,15/(t_b+273,15)) - 1 \quad (7)$ und $\lg \{K_2\} = (-10,329) + 780,9 \cdot \{(1/298,15) - (1/(t_b+273,15))\}$ $-15,1 \cdot (\ln(t_b+273,15)/298,15) + (298,15/(t_b+273,15)) - 1 \quad (8)$
$L_3 = -\lg \{c(\text{HCO}_3^-)\}$	Negativer dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Hydrogencarbonationenkonzentration in mol/l, bestimmt aus der Säurekapazität bis $\text{pH} = 4,3$ , $K_{S4,3}$ , zu entnehmen aus Skala $L_3$ in Bild 1, berechnet mit: $L_3 = -\lg \{K_{S4,3}\}$
$L_4 = -\lg \{c(\text{Ca}^{2+})\}$	Negativer dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Calciumionenkonzentration $c(\text{Ca}^{2+})$ in mol/l, zu entnehmen aus Skala $L_4$ in Bild 1, berechnet mit: $L_4 = -\lg \{c(\text{Ca})\}$

ANMERKUNG: Die Annahme  $c(\text{HCO}_3^-) = K_{\text{S4,3}}$  und  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Ca})$  gilt nur näherungsweise, ebenso die Berechnung von  $\lg\{f_1\}$  aus der elektrischen Leitfähigkeit (siehe Tabelle 5). Die Angabe der Berechnungsgleichungen an dieser Stelle erlaubt die direkte Anwendung dieses Verfahrens (ohne Bild 1).

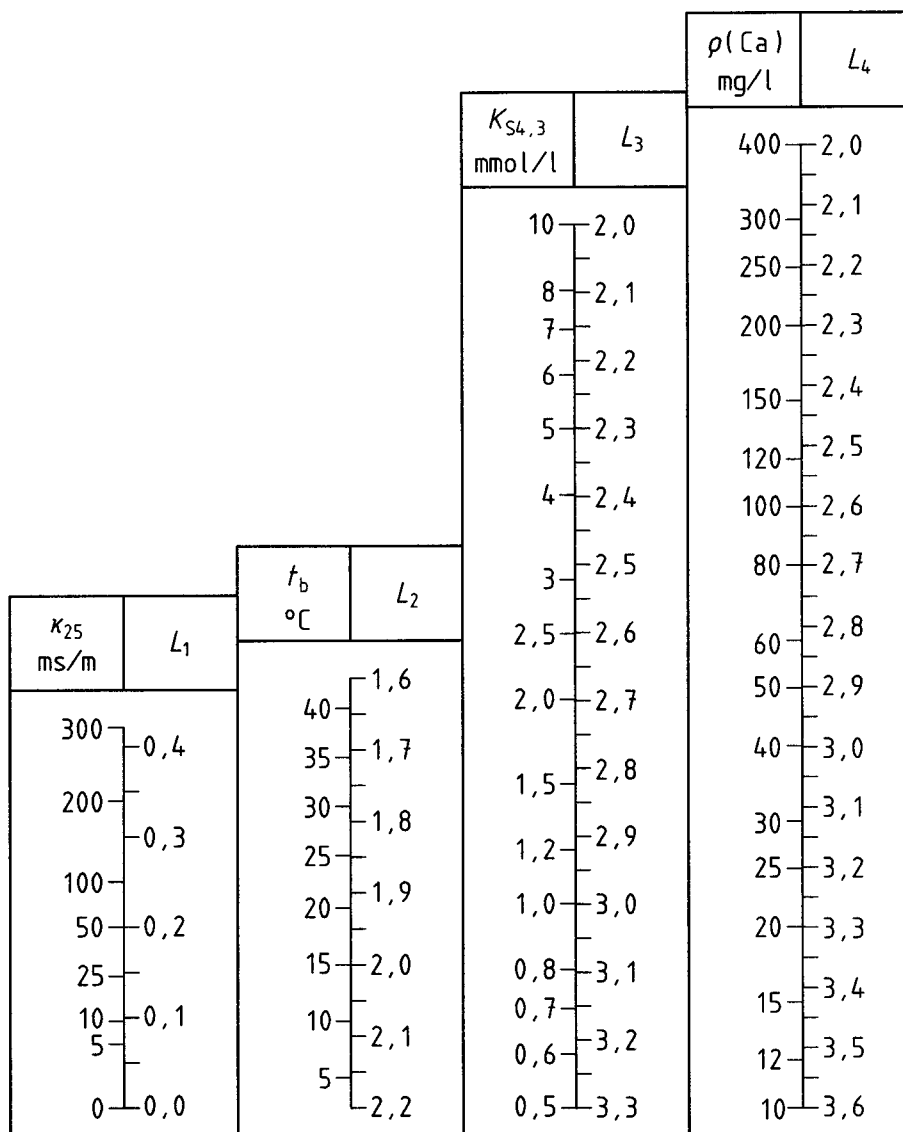


Bild 1: Skalen zur Bestimmung von  $L_1$  bis  $L_4$

#### 5.4.2 Temperaturkorrektur des pH-Wertes

Wurde der pH-Wert  $\text{pH}_t$  bei einer anderen Temperatur ( $t$ ) als der Bewertungstemperatur ( $t_b$ ) gemessen oder bestimmt, so muß er nach den Gleichungen (3) und (4) auf die Bewertungstemperatur umgerechnet werden. Es ist zu beachten, daß der pH-Wert mit steigender Temperatur fällt.

#### 5.4.3 Bestimmung der Calcitsättigung

Es wird der gegebenenfalls nach 5.4.2 auf die Bewertungstemperatur  $t_b$  umgerechnete pH-Wert  $\text{pH}_{tb}$  des zu bewertenden Wassers mit dem nach 5.4.1 bestimmten, auf die Bewertungstemperatur  $t_b$  bezogenen Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_{Ltb}$  verglichen und eine der folgenden Aussagen getroffen:

$\text{pH}_{tb} < \text{pH}_{Ltb} - a_2$ : Das Wasser ist calcitlösend

$\text{pH}_{tb} = \text{pH}_{Ltb} \pm a_2$ : Das Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung

$\text{pH}_{tb} > \text{pH}_{Ltb} + a_2$ : Das Wasser ist calcitabscheidend

$a_2$ : Grenzabweichung zur Bestimmung der Calcitsättigung nach Rechenverfahren 2,  $a_2 = 0,05$ .

#### 5.5 Angabe der Ergebnisse

Der pH-Wert des Wassers  $\text{pH}_{tb}$  und der Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_{Ltb}$  werden auf zwei Dezimalstellen, die Bewertungstemperatur  $t_b$  in °C angegeben.

Mit der Angabe von  $t_b$ ,  $\text{pH}_{tb}$  und  $\text{pH}_{Ltb}$  ist die Aussage zu verknüpfen, ob das Wasser im Sinne des Verfahrens DIN 38404 — C 10-R 2 als calcitlösend, als im Zustand der Calcitsättigung stehend oder als calcitabscheidend bezeichnet wird.

#### 5.6 Beispiele

a) Beispiele für die Zusammenstellung von Meß- und Berechnungswerten siehe Tabelle 3.

b) Ergebnisangabe für Beispiel 1:

Nach Verfahren DIN 38404 — C 10-R 2 werden folgende Rechenwerte erhalten:

Das Wasser hat bei einer Bewertungstemperatur  $t_b$  von 10 °C einen pH-Wert von 7,01; der Sättigungs-pH-Wert  $\text{pH}_{Ltb}$  beträgt 7,08;

$\text{pH}_{tb} < \text{pH}_{Ltb} - 0,05$ .

Das Wasser ist im Sinne des Verfahrens DIN 38404 — C 10-R 2 calcitlösend.

**Tabelle 3: Berechnungsbeispiele für Rechenverfahren 2**

Beispiel Nr	1	2	3	4	5
<b>Daten:</b>					
$\text{pH}_t$	6,90	8,20	7,90	8,40	8,90
$t$ °C	20	15	20	17	20
$t_b$ °C	10	11	5,5	12	10
$\kappa_{25}$ mS/m	96,0	45,0	32,0	17,1	14,0
$K_{\text{S4,3}}$ mmol/l	5,30	1,70	2,45	0,99	0,40
$c(\text{Ca})$ mmol/l	3,50	1,24	1,22	0,57	0,30
$\rho(\text{Ca})$ mg/l	140	49,6	48,8	22,8	12,0
$c(\text{Mg})$ mmol/l	0,75	0,41	0,35	0,10	0,15
$c(\text{SO}_4)$ mmol/l	1,20	0,58	0,35	0,10	0,20
<b>Prüfung der Bedingungen für den Anwendungsbereich:</b>					
$5 \leq \kappa_{25} \leq 200 \text{ mS/m}$	ja	ja	ja	ja	ja
$0,25 \leq K_{\text{S4,3}} \leq 10 \text{ mmol/l}$	ja	ja	ja	ja	ja
$0,25 \leq c(\text{Ca}) \leq 10 \text{ mmol/l}$	ja	ja	ja	ja	ja
$c(\text{SO}_4) < 0,5 \cdot (c(\text{Ca}) + c(\text{Mg}))$	ja	ja	ja	ja	ja
<b>Bestimmung von <math>\text{pH}_{\text{Ltb}}</math> nach Gleichung (5):</b>					
$L_1$ mit $\kappa_{25}$	0,27	0,19	0,16	0,12	0,11
$L_2$ mit $t_b$	2,08	2,07	2,15	2,06	2,08
$L_3$ mit $K_{\text{S4,3}}$	2,28	2,77	2,62	3,00	3,40
$L_4$ mit $c(\text{Ca})$ bzw. $\rho(\text{Ca})$	2,45	2,91	2,91	3,24	3,52
$\text{pH}_{\text{Ltb}} = L_1 + L_2 + L_3 + L_4$	7,08	7,94	7,84	8,42	9,11
<b>Temperaturkorrektur des pH-Wertes nach Gleichung (3):</b>					
$f_2 = 0,011 (t - t_b)$	0,11	0,04	0,16	0,05	0,11
$\text{pH}_{\text{tb}} = \text{pH}_t + f_2$	7,01	8,24	8,06	8,45	9,01
<b>Calcitsättigung im Sinne des Verfahrens DIN 38404 — C 10-R 2:</b>					
<b>Vergleich:</b>					
<b>Das Wasser ist calcit-</b>					
$\text{pH}_{\text{tb}} < \text{pH}_{\text{Ltb}} - 0,05$	lösend	—	—	—	lösend
$\text{pH}_{\text{tb}} = \text{pH}_{\text{Ltb}} \pm 0,05$	—	—	—	gesättigt	—
$\text{pH}_{\text{tb}} > \text{pH}_{\text{Ltb}} + 0,05$	—	abschei- dend	abschei- dend	—	—

## 6 Grundlagen zur Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers durch iterative Berechnung mit Rechenprogrammen (Rechenverfahren 3)

Als Rechenverfahren 3 wird die Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers unter Berücksichtigung von Komplexen des Calciums und Magnesiums mit Hydrogencarbonat, Carbonat und Sulfat sowie der Ionenaktivitätskoeffizienten und der Temperaturabhängigkeit verstanden.

Es wird kein Rechenschema angegeben, sondern die zur Berechnung zu verwendenden Stoffkonstanten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Ionenstärke des Wassers. Die wissenschaftlichen Grundlagen sind in [1] und [2] dargestellt.

Eine derartige Berechnung ist mit Rechenprogrammen ausführbar. Es werden allgemeine Anforderungen vorgegeben, die sicherstellen sollen, daß mit verschiedenen Programmvarianten normgerechte Resultate zustande kommen. Es werden ferner Rechenbeispiele angegeben, die zum Testen solcher Programme dienen können.

Von Rechenprogrammen, die dieser Norm genügen, ist zu fordern, daß sie die Verwendung der angegebenen Gleichungen, Konstanten und Kriterien belegen und eine Kontrolle darüber zulassen. Zusätzlich muß die Prüfung der Richtigkeit von Programmen durch Beispielberechnungen für jedermann möglich sein.

### 6.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist zur Bestimmung der Calcitsättigung unter folgenden Bedingungen anwendbar:

Elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C in mS/m	$3 \leq \kappa_{25} \leq 250$
Stoffmengenkonzentration an Orthophosphat in mmol/l	$c(\text{PO}_4) < 0,1$ (< 3 mg/l P)
Stoffmengenkonzentration an Ammonium in mmol/l	$c(\text{NH}_4) < 0,1$ (< 1,8 mg/l)
Säurekapazität bis pH = 4,3 in mmol/l	$K_{\text{S}4,3} \geq 0,2$
Stoffmengenkonzentration an Calcium in mmol/l	$c(\text{Ca}) \geq 0,1$ ( $\geq 4$ mg/l)

Das Verfahren ist nicht für salzfreies Wasser anwendbar. Die Richtigkeit des Rechenergebnisses ist vom relativen Fehler der Analysenwerte abhängig. Dies ist besonders bei salzarmen Wässern zu beachten.

### 6.2 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens Grundlagen zur Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers (C10) durch iterative Berechnung mit Rechenprogrammen (Rechenverfahren 3) (R 3):

Verfahren DIN 38404 — C 10-R 3

### 6.3 Erforderliche Analysenwerte

Zur Durchführung des Verfahrens müssen folgende Analysenwerte bekannt sein:

- $\text{pH}_t$  pH-Wert des zu untersuchenden Wassers bei der Meßtemperatur  $t$  (Bestimmung z. B. nach DIN 38404-5)
- $t$  Meßtemperatur des Wassers, in °C
- $t_b$  Bewertungstemperatur des Wassers, auf die die Aussage des Verfahrens bezogen wird, in °C
- $\kappa_{25}$  elektrische Leitfähigkeit, bei 25 °C, in mS/m (Bestimmung nach DIN EN 27888)
- $K_{S4,3}$  Säurekapazität bis  $\text{pH} = 4,3$ , in mmol/l (Bestimmung nach DIN 38409-7)

Stoffmengenkonzentration  $c$  in mmol/l oder Massenkonzentration  $\varrho$  in mg/l folgender Stoffe:

Ca	Calcium	(Bestimmung z. B. nach DIN 38406-3)
Mg	Magnesium	(Bestimmung z. B. nach DIN 38406-3)
SO <sub>4</sub>	Sulfat	(Bestimmung z. B. nach DIN 38405-5)
NO <sub>3</sub>	Nitrat	(Bestimmung z. B. nach DIN 38405-9)
Cl	Chlorid	(Bestimmung z. B. nach DIN 38405-1)
Na	Natrium	(Bestimmung z. B. nach DIN 38406-22)
K	Kalium	(Bestimmung z. B. nach DIN 38406-22)
PO <sub>4</sub>	Orthophosphat	(Bestimmung z. B. nach DIN 38405-11 und DIN 38405-19)
NH <sub>4</sub>	Ammonium	(Bestimmung z. B. nach DIN 38406-5)

Fakultativ können für die Berechnung verwendet werden:

- $K_{B8,2}$  Basekapazität bis  $\text{pH} = 8,2$  in mmol/l bei der Meßtemperatur  $t$  (Bestimmung z. B. nach DIN 38409-7)
- $c(\text{DIC})$  Stoffmengenkonzentration an gelöstem anorganischem Kohlenstoff in mmol/l (Bestimmung z. B. nach DEV G 1 als  $Q_c$ )

ANMERKUNG 1: Wegen einer möglichen Ausgasung von Kohlenstoffdioxid beim Transport der Proben muß die Messung vom pH-Wert und von  $K_{B8,2}$  am Ort der Probenahme erfolgen.

ANMERKUNG 2: Das Ergebnis der Berechnung kann genauer sein, wenn bei einem pH-Wert des Wassers unter 7,3 der Wert von  $K_{B8,2}$  anstelle des pH-Wertes und bei einem pH-Wert unter 5,5 der Wert von  $K_{B8,2}$  anstelle von  $K_{S4,3}$  verwendet wird.

ANMERKUNG 3: Für die weiteren Berechnungen sind alle Werte, auch  $K_{S4,3}$ , in mol/l umzurechnen (Umrechnungswerte siehe Tabelle 4), weil die Konstanten auf Stoffmengenkonzentrationen in mol/l bezogen sind.

### 6.4 Berechnungsgrundlagen

Die Berechnungsgrundlagen sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

**Tabelle 4: Größen, die für die Berechnung der Calcitsättigung von Bedeutung sind**

<p>Zusammensetzung der Stoffsummen aus den Stoffmengenkonzentrationen der Spezies</p> $c(\text{H}^+) = a(\text{H}^+)/f_1$ $\text{pH} = -\lg\{a(\text{H}^+)\}$ $c(\text{Ca}) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot F_{\text{Ca}}$ $m\text{-Wert} = 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot F_{\text{c2}} + c(\text{HCO}_3^-) \cdot F_{\text{c1}} + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$ $m\text{-Wert} = K_{\text{S4,3}} + (m\text{-Wert})_{4,3}$ $p\text{-Wert} = c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot F_{\text{c2}} - c(\text{CO}_2 \cdot \text{aq}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$ $p\text{-Wert} = -K_{\text{B8,2}} + K_{\text{S8,2}} + (p\text{-Wert})_{8,2}$ $c(\text{DIC}) = m\text{-Wert} - p\text{-Wert}$ $c(\text{DIC}) = c(\text{CO}_2 \cdot \text{aq}) + c(\text{HCO}_3^-) \cdot F_{\text{c1}} + c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot F_{\text{c2}}$ <p>ANMERKUNG: Für <math>(m\text{-Wert})_{4,3}</math> ist der <math>m\text{-Wert}</math> bei <math>\text{pH} = 4,3</math> und für <math>(p\text{-Wert})_{8,2}</math> der <math>p\text{-Wert}</math> bei <math>\text{pH} = 8,2</math> einzusetzen.</p>									
<p>Komplexbildungsfaktoren</p> $F_{\text{c1}} = 1 + [c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{MgHCO}_3^+)]/c(\text{HCO}_3^-)$ $F_{\text{c2}} = 1 + [c(\text{CaCO}_3) + c(\text{MgCO}_3)]/c(\text{CO}_3^{2-})$ $F_{\text{Ca}} = 1 + [c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaCO}_3) + c(\text{CaSO}_4)]/c(\text{Ca}^{2+})$									
<p>Stoffsummen zur Berücksichtigung des Magnesium- und des Sulfateinflusses</p> $c(\text{SO}_4) = c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{CaSO}_4) + c(\text{MgSO}_4)$ $c(\text{Mg}) = c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{MgHCO}_3^+) + c(\text{MgCO}_3) + c(\text{MgSO}_4)$									
<p>Umrechnungen von Massenkonzentrationen in mg/l bzw. g/l auf Stoffmengenkonzentrationen in mmol/l bzw. mol/l am Beispiel des Ca: <math>c(\text{Ca}) = \varrho(\text{Ca})/M(\text{Ca})</math></p> <p>Hierin bedeuten:</p> <p><math>c(\text{Ca})</math> Stoffmengenkonzentration des Calciums in mol/l oder in mmol/l</p> <p><math>\varrho(\text{Ca})</math> Massenkonzentration des Calciums in g/l oder in mg/l</p> <p><math>M(\text{Ca})</math> Molare Masse des Calciums in g/mol oder in mg/mmol</p> <p>Molare Massen in g/mol</p> <table> <tr> <td><math>M(\text{Ca}) = 40,08</math></td><td><math>M(\text{SO}_4) = 96,066</math></td></tr> <tr> <td><math>M(\text{Mg}) = 24,32</math></td><td><math>M(\text{Cl}) = 35,457</math></td></tr> <tr> <td><math>M(\text{Na}) = 22,99</math></td><td><math>M(\text{NO}_3) = 62,008</math></td></tr> <tr> <td><math>M(\text{K}) = 39,10</math></td><td></td></tr> </table>		$M(\text{Ca}) = 40,08$	$M(\text{SO}_4) = 96,066$	$M(\text{Mg}) = 24,32$	$M(\text{Cl}) = 35,457$	$M(\text{Na}) = 22,99$	$M(\text{NO}_3) = 62,008$	$M(\text{K}) = 39,10$	
$M(\text{Ca}) = 40,08$	$M(\text{SO}_4) = 96,066$								
$M(\text{Mg}) = 24,32$	$M(\text{Cl}) = 35,457$								
$M(\text{Na}) = 22,99$	$M(\text{NO}_3) = 62,008$								
$M(\text{K}) = 39,10$									

**Tabelle 5: Reaktionen und Konstanten, die zur Berechnung der Calcitsättigung nach dem Verfahren DIN 38404 — C 10-R 3 zu berücksichtigen sind**

Reaktion	Zeichen	$\lg \{K_o\}$ bei 25 °C	A	B	Sz <sup>2</sup>
$\text{CaCO}_{3,s} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ (Calcit)	$K_c$	-8,481	-522,3	-14,1	+8
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w$	-13,996	2954	-10,4	0
$\text{CO}_2 \cdot \text{aq} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1$	-6,356	483,2	-17,2	+1
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_2$	-10,329	780,9	-15,1	+3
$\text{CaHCO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	$K_3$	-1,212	-415,2	0	+4
$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_4$	-3,2	-835,7	0	+8
$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_5$	-2,31	-397	-8,9	+8
$\text{MgHCO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	$K_6$	-1,068	-378,7	0	+4
$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_7$	-2,947	-679	-3,7	+8
$\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_8$	-2,265	-1071	-6,3	+8
<p>Berechnung der Konstanten <math>K</math> aus <math>K_o</math> bei der Bewertungstemperatur <math>t_b</math> (Van't-Hoff-Gleichung)</p> $\lg \{K\} = \lg \{K_o\} + A \cdot \{(1/T_o) - (1/T)\} + B \cdot [\ln \{T/T_o\} + (T_o/T) - 1]$ <p>Hierin bedeuten:</p> <p><math>\lg \{K\}</math> Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten bei der Temperatur <math>T</math> und der Ionenstärke <math>I = 0</math></p> <p><math>\lg \{K_o\}</math> Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten bei der Bezugstemperatur</p> <p><math>T</math> Temperatur in K; <math>T = t_b + 273,15</math></p> <p><math>T_o</math> Bezugstemperatur 298,15 K (25 °C)</p> <p><math>A</math> und <math>B</math> Konstanten mit der Dimension 1</p> <p><math>\ln \{T/T_o\}</math> Natürlicher Logarithmus des Quotienten <math>T/T_o</math></p> <p>(fortgesetzt)</p>					

**Tabelle 5** (abgeschlossen)

Berechnung der Konstanten  $K'$  aus  $K$  in Abhängigkeit von der Ionenstärke des Wassers

$$\begin{aligned}\lg \{K'\} &= \lg \{K\} + Sz^2 \cdot \lg \{f_1\} \\ \lg \{f_1\} &= -0,5 \cdot I^{0,5} / (1 + 1,4 \cdot I^{0,5}) \\ I &= 0,5 \cdot \sum [z^2(i) \cdot c(i)]\end{aligned}$$

Hierin bedeuten:

$\lg \{K'\}$	Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten bei der Ionenstärke $I$ (konventionelle Konstante)
$Sz^2$	Summe der Ladungsquadrate der an der Reaktion beteiligten Spezies  ANMERKUNG: Mit der Glaselektrode wird unmittelbar die Aktivität der Spezies $\text{OH}^-$ und $\text{H}^+$ gemessen, so daß ihr Beitrag zu $Sz^2$ entfällt.
$\lg \{f_1\}$	Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes des Aktivitätskoeffizienten für einwertige Ionen
$I$	Ionenstärke des Wassers, in mol/l
$z(i)$	Ladung der Spezies $i$
$c(i)$	Stoffmengenkonzentration der Spezies $i$ , in mol/l

Näherungsweise Berechnung der Ionenstärke aus der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers

$$I = \kappa_{25} / f_u$$

Hierin bedeuten:

$I$	Ionenstärke des Wassers, in mol/l
$\kappa_{25}$	elektrische Leitfähigkeit des Wassers bei 25 °C, in mS/m
$f_u$	Umrechnungsfaktor, $f_u = 6\,200 \text{ (mS/m)/(mol/l)}$

Gleichung zur Berechnung von  $S_I$ :

$$S_I = \lg \{c(\text{Ca}^{2+})\} + \lg \{c(\text{CO}_3^{2-})\} - \lg \{K_c\} + 8 \cdot \lg \{f_1\}$$

## 6.5 Anforderungen an Rechenverfahren

Die Berechnung ist mit iterativen Rechenverfahren unter Verwendung der Gleichungen und Zahlenwerte der Tabellen 4 und 5 durchzuführen (für die Berechnung der Konstanten in Tabelle 5 wurde von einer einheitlichen Ionenstärke ausgegangen (Ionsize Parameter = 4, die Verwendung genauerer Ionsize-Parameterwerte ist zulässig)).

Rechenprogramme nach dieser Norm müssen die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Von den Meßgrößen pH-Wert,  $K_{S4,3}$ ,  $K_{B8,2}$  und DIC werden nur 2 benötigt. Die Auswahl muß je nach Fragestellung beliebig vorgenommen werden können.
- Aus der Vollanalyse werden die Ionenstärke sowie die Anionen- und Kationenkonzentrationen berechnet. Es ist eine Warnung auszugeben, wenn die Ladungssumme der Anionen um mehr als 5 % von der Ladungssumme der Kationen abweicht.
- Die Berechnungen müssen, ausgehend von der Meßtemperatur, für eine vorzugebende Bewertungstemperatur zwischen 0 und 70 °C ausgeführt werden können. Damit ist der gemessene pH-Wert ( $pH_t$ ) auf den pH-Wert bei der Bewertungstemperatur ( $pH_{tb}$ ) umzurechnen.
- Es sind die Konstanten  $K$  zu verwenden, die aus den Gleichgewichtskonstanten  $K_o$  entsprechend der Rechenanweisung in Tabelle 5 berechnet werden.
- Nach jeder Iteration werden die Spezieskonzentrationen neu berechnet.
- Es wird die Einstellung der Calcitsättigung mit Calcit als Bodenkörper rechnerisch simuliert. Dabei ist der Nachweis eines pH-Wert-Unterschiedes zwischen zwei aufeinanderfolgenden Iterationen von  $< 0,001$  das Abbruchkriterium für die Iteration und eine  $S_T$ -Änderung  $< 0,0001$  der Nachweis dafür, daß die berechneten Werte die Calcitsättigung ausreichend genau beschreiben.
- Der als Ergebnis für die Bewertungstemperatur erhaltene pH-Wert ist der berechnete pH-Wert nach Calcitsättigung ( $pH_{Ctb}$ ).
- Die Differenz zwischen der Calciumkonzentration nach Berechnung von  $pH_{Ctb}$  und der tatsächlichen Calciumkonzentration des Wassers ist die Calcitlösekapazität  $D_{tb}$  (bei der Bewertungstemperatur), die als Ergebnis in mmol/l  $CaCO_3$  oder in mg/l  $CaCO_3$  anzugeben ist.

Die Richtigkeit von Rechenprogrammen im Sinne dieser Norm wird dadurch nachgewiesen, daß die folgenden 3 Anforderungen eingehalten werden:

- Alle Werte für  $pH_A$  in der Tabelle 1 werden unter Verwendung der in der Anmerkung in 4.1 genannten Wasserzusammensetzung auf 0,03 berechnet.
- Alle Werte für  $pH_C$  und  $D$  der Beispielwässer in der Tabelle 6 werden auf 0,02 berechnet. Es wird vorausgesetzt, daß  $K_{B8,2}$  bei der Meßtemperatur  $t$  bestimmt wurde und daß bei der Bestimmung von  $K_{S4,3}$  ein Gleichgewicht mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt der Luft besteht (Ausblasen). Verdünnungsfehler bei der Titration bleiben außer Betracht.

— Alle Rechenwerte für die Referenzwasserdaten in der Tabelle A.1 werden auf 0,02 berechnet. Diese Tabelle dient dem Vergleich von Rechenprogrammen. Es sind die Werte der temperaturunabhängigen Parameter  $m$ - und  $p$ -Wert zu verwenden.

## 6.6 Bestimmung der Calcitsättigung

Es wird der gegebenenfalls nach 6.5 auf die Bewertungstemperatur  $t_b$  umgerechnete pH-Wert  $pH_{tb}$  des zu bewertenden Wassers mit dem nach 6.5 bestimmten, auf die Bewertungstemperatur  $t_b$  bezogenen Sättigungs-pH-Wert  $pH_{Ctb}$  verglichen und eine der folgenden Aussagen getroffen:

$pH_{tb} < pH_{Ctb} - a_3$ : Das Wasser ist calcitlösend

$pH_{tb} = pH_{Ctb} \pm a_3$ : Das Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung

$pH_{tb} > pH_{Ctb} + a_3$ : Das Wasser ist calcitabscheidend

$a_3$ : Grenzabweichung zur Bestimmung der Calcitsättigung nach Rechenverfahren 3,  $a_3 = 0,03$ .

## 6.7 Bestimmung der Calcitlösekapazität

Die Calcitlösekapazität bei der Bewertungstemperatur  $D_{tb}$  ist die Differenz zwischen der Calciumkonzentration nach Berechnung von  $pH_{Ctb}$  und der tatsächlichen Calciumkonzentration des Wassers. Sie wird in mmol/l  $CaCO_3$  oder in mg/l  $CaCO_3$  angegeben. Ist  $D_{tb} < 0$ , so ist der Betrag von  $D_{tb}$  als Calcitabscheidekapazität (bei der Bewertungstemperatur) anzugeben.

## 6.8 Angabe der Ergebnisse

Die Bewertungstemperatur  $t_b$  ist auf 0,1 °C anzugeben.

Auf 0,01 gerundet anzugeben sind:

- der pH-Wert des Wassers  $pH_{tb}$
- der pH-Wert nach Sättigung mit Calcit  $pH_{Ctb}$

sowie weitere zur Beschreibung der Calcitsättigung geeignete Größen, wie z. B.

- der Sättigungs-pH-Wert  $pH_{Ltb}$
- der Sättigungsindex  $S_I$  und
- die Calcitlöse- bzw. -abscheidekapazität  $D_{tb}$

Mit der Angabe der Werte ist die Aussage zu verknüpfen, ob das Wasser im Sinne des Verfahrens DIN 38404 — C 10-R 3 als calcitlösend, als im Zustand der Calcitsättigung stehend oder als calcitabscheidend bezeichnet wird.

## 6.9 Beispiele

- a) Beispiele für die Zusammenstellung von Meß- und Berechnungswerten siehe Tabelle 6.

**Tabelle 6: Berechnungsbeispiele für Rechenverfahren 3**

Beispiel Nr	1	2	3	4	5
<b>Daten:</b>					
pH <sub>t</sub>	6,90	8,20	7,90	8,40	8,90
t °C	20	15	20	17	20
t <sub>b</sub> °C	10	11	5,5	12	10
$\kappa_{25}$ mS/m	96,0	45,0	32,0	17,1	14,0
K <sub>S4,3</sub> mmol/l (mit Ausblasen von CO <sub>2</sub> )	5,35	1,71	2,46	0,99	0,40
K <sub>B8,2</sub> mmol/l	1,46	—	—*)	—*)	—*)
c (DIC) mmol/l	6,68	1,661	2,456	0,941	0,329
c (Ca) mmol/l	3,50	1,24	1,22	0,57	0,30
c (Mg) mmol/l	0,75	0,41	0,35	0,10	0,15
c (Na) mmol/l	2,05	0,90	0,15	0,21	0,30
c (K) mmol/l	0,15	0,07	0,05	0,02	0,05
c (Cl) mmol/l	2,50	0,90	0,16	0,34	0,30
c (NO <sub>3</sub> ) mmol/l	0,50	0,55	0,07	0,08	0,20
c (SO <sub>4</sub> ) mmol/l	1,20	0,58	0,35	0,10	0,20
c (PO <sub>4</sub> ) mmol/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
c (NH <sub>4</sub> ) mmol/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Prüfung der Bedingungen für den Anwendungsbereich:</b>					
3 < $\kappa_{25}$ < 250 mS/m	ja	ja	ja	ja	ja
K <sub>S4,3</sub> > 0,2 mmol/l	ja	ja	ja	ja	ja
c (Ca) > 0,1 mmol/l	ja	ja	ja	ja	ja
c (PO <sub>4</sub> ) < 0,1 mmol/l	ja	ja	ja	ja	ja
c (NH <sub>4</sub> ) < 0,1 mmol/l	ja	ja	ja	ja	ja
Ladungsbilanz ausgeglichen	ja	ja	ja	ja	ja
*) Das Ergebnis der Berechnung ist zu ungenau, wenn K <sub>S8,2</sub> oder wenn oberhalb pH = 7,3 der Wert von K <sub>B8,2</sub> für die Berechnung herangezogen wird.					
(fortgesetzt)					

**Tabelle 6** (abgeschlossen)

Beispiel Nr		1	2	3	4	5
Bestimmung von:						
Anionen	mmol/l	10,70	4,27	3,34	1,56	1,25
Kationen	mmol/l	10,70	4,27	3,34	1,57	1,25
Ionenstärke bei $t_b$	mmol/l	14,95	6,17	5,03	2,30	1,87
$pH_{tb}$		6,98	8,25	8,05	8,47	9,08
$pH_{Ctb}$		7,07	8,00	7,90	8,46	9,22
$pH_{Ltb}$		7,13	7,98	7,88	8,46	9,23
$S_I$		-0,15	+0,27	+0,17	+0,01	-0,15
$D_{tb}$	mmol/l	0,20	-0,03	-0,03	0,00	0,01
$K_{S4,3}$ bei $t_b$	mmol/l	5,304	1,70	2,45	1,00	0,40
(ohne Ausblasen von $CO_2$ )						
$K_{B8,2}$ bei $t_b$	mmol/l	1,40	0,01	0,026	-0,02	-0,02
Calcitsättigung im Sinne des Verfahrens DIN 38404 — C 10-R 3:						
Vergleich:		Das Wasser ist calcit-				
$pH_{tb} < pH_{Ctb} - 0,03$		lösend	—	—	—	lösend
$pH_{tb} = pH_{Ctb} \pm 0,03$		—	—	—	gesättigt	—
$pH_{tb} > pH_{Ctb} + 0,03$		—	abschei- dend	abschei- dend	—	—

b) Ergebnisangabe für Beispiel 1:

Nach Verfahren DIN 38404 — C 10-R 3 werden folgende Rechenwerte erhalten:

Bei der Bewertungstemperatur  $t_b$  von 10°C hat das Wasser einen  $pH_{tb}$ -Wert von 7,00; der Sättigungs-pH-Wert nach Strohecker und Langelier  $pH_{Ltb}$  beträgt 7,12; der Sättigungsindex  $S_{Itb}$  beträgt 0,12; der pH-Wert nach Einstellung der Sättigung mit Calcit  $pH_{Ctb}$  beträgt 7,26; die Calcitlösekapazität  $D_{tb}$  beträgt 0,16 mmol/l  $CaCO_3$  entsprechend 16 mg/l  $CaCO_3$ .

Das Wasser ist im Sinne des Verfahrens DIN 38404 — C 10-R 3 calcitlösend.

## 7 Bestimmung der Calcitsättigung durch Marmorlöseversuch

### 7.1 Anwendungsbereich

Der Marmorlöseversuch liefert nur bei solchen Wässern verwertbare Ergebnisse, die frei von Kristallisationsinhibitoren, wie z.B. Huminstoffe, Polyphosphate, Magnesium- oder Eisenionen, sind. Es kann durch Vergleich von gemessenen mit berechneten Werten Hinweise auf das Vorhandensein solcher Inhibitoren geben. Für die Bestimmung von  $pH_C$  kann nur ein Berechnungsverfahren herangezogen werden.

ANMERKUNG: Der Marmorlöseversuch entspricht dem in DIN 4030-2:1991-06 beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Kalklösekapazität.

### 7.2 Grundlage des Verfahrens

Der pH-Wert, der Calciumgehalt, der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (DIC) und die Säurekapazität ( $K_{S4,3}$ ) eines Wassers im Kontakt des Wassers mit Calcit (Marmorlöseversuch) steigen, wenn das Wasser calcitlösend ist, und fallen, wenn das Wasser calcitabscheidend ist.

Es werden die durch Sättigung des Wassers mit Calcit entstehende Änderung des pH-Wertes und die Änderung des Wertes  $K_{S4,3}$  bestimmt.

### 7.3 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung der Calcitsättigung (C 10) durch Marmorlöseversuch (M 4):

Verfahren DIN 38404 — C 10-M 4

### 7.4 Geräte und Chemikalien

- Glasflasche mit flachem Boden und Vollstopfen, Nennvolumen 250 ml, z.B. Standflasche DIN 12036 — G-E 250
- Probenahmeschlauch, z.B. Innendurchmesser 5 mm, Wanddicke 1 mm
- Magnetrührstab
- Thermostat, gegebenenfalls mit Tauchkühler
- Wasserbad

- Thermometer, z. B. Thermometer DIN 12775 — E 0,5/0/50
- pH-Glaselektrode, Begriff nach DIN 19261
- pH-Meßgerät, Skalenteilungswert  $\pm 0,01$
- Kühltaschen zum Transport der Proben
- Glastrichter
- Faltenfilter, neutral, ohne Einfluß auf die Säurekapazität  $K_{S4,3}$  des Wassers
- Bürette, Nennvolumen 10 ml, z. B. Bürette DIN 12700 — SKAS 10-002
- Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$
- Calcitpulver, Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ , gefällt, zur Analyse

### 7.5 Probenahme

- Mit Hilfe des Probenahmeschlauchs, der fast bis auf den Boden der Flasche reicht, das zu untersuchende Wasser entnehmen.
- Wasser aus der Flasche etwa 1 min überlaufen lassen.
- Schlauch entfernen, Magnetrührstab und 2 bis 3 g Calcitpulver hinzufügen und Flasche blasenfrei verschließen, wenn die Probe sofort untersucht werden soll.
- Anderenfalls Magnetrührstab und Calcitpulver nicht hinzufügen und Flasche in die Kühltasche stellen.
- Eine zweite Flasche der unbehandelten Probe in gleicher Weise füllen und verschließen.

### 7.6 Durchführung

- Bei der Bestimmung vor Ort beide Flaschen in das Wasserbad, das mit Wasser aus dem Probenahmehahn durchflossen wird, setzen.
- Im Labor Magnetrührstab und 2 bis 3 g Calcitpulver in eine Flasche geben und diese und die zweite Flasche in das Wasserbad setzen. Mit einem Thermostaten die Bewertungstemperatur auf 1 K einhalten.
- Inhalt 2 h rühren, abschalten und die Flaschen 5 min später öffnen. Die pH-Glaselektrode einführen und mehrmals bewegen.
- Nach weiteren etwa 5 min den pH-Wert der ruhenden pH-Glaselektrode am Meßgerät ablesen.
- Die Temperatur jetzt messen.
- Die Probe vom Calcit abfiltrieren; 50 ml Vorlauf verwerfen, im Filtrat  $K_{S4,3}$  bestimmen (nach DIN 38409-7).
- Im temperierten, aber sonst unbehandelten Wasser ebenfalls pH-Wert und  $K_{S4,3}$  bestimmen.

### 7.7 Auswertung

Der pH-Wert nach Calcitsättigung ( $\text{pH}_C$ ) ist der in 7.6 beschriebene direkt gemessene pH-Wert.

Zusätzlich ist  $\text{pH}_C$  nach Verfahren DIN 38404 — C 10-R 2 oder Verfahren DIN 38404 — C 10-R 3 zu bestimmen.

Die Differenz der Säurekapazität vor und nach dem Marmorlöseversuch wird als Calcitlösekapazität  $D$  bezeichnet und nach Gleichung (9) berechnet:

$$D = \frac{1}{2} (K_{S4,3})_n - \frac{1}{2} (K_{S4,3})_v \quad (9)$$

Hierin bedeuten:

$D$  Calcitlösekapazität, wenn der Zahlenwert positiv ist bzw. Calcitabscheidekapazität (übersättigtes Wasser), wenn der Zahlenwert negativ ist, in mmol/l

$K_{S4,3}$  Säurekapazität des Wassers bis  $\text{pH} = 4,3$ , in mmol/l

Index n: nach Marmorlöseversuch

Index v: vor Marmorlöseversuch

## 7.8 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse werden auf zwei Dezimalstellen nach dem Komma angegeben. Die Temperatur ist zusätzlich anzugeben.

BEISPIELE:

$\text{pH}_C$  = 7,45 bei 12 °C

$\text{pH}_C$  (berechnet) = 7,55

$\text{pH}$  des Wassers = 7,40

Calcitlösekapazität 0,31 mmol/l bei 12 °C (etwa 31 mg/l)

Das Wasser ist calcitlösend.

Die geringe Abweichung vom berechneten Wert weist auf Gegenwart von Inhibitoren, wie z. B. Huminstoffe oder Phosphate, hin.

ANMERKUNG: Für die Anwendung der DIN 4030 ist die Calcitlösekapazität  $D$  in mmol/l mit dem Faktor 44 zu multiplizieren, um einen Vergleich mit den Grenzwerten der Tabelle 4 nach DIN 4030-1 : 1991-06 zu ermöglichen.

## 8 Bestimmung der Calcitsättigung durch den pH-Schnelltest

### 8.1 Anwendungsbereich

Der pH-Schnelltest ist ein qualitatives Verfahren, mit dem festgestellt werden kann, ob ein Wasser calcitlösend oder calcitabscheidend ist.  $\text{pH}_C$  kann mit diesem Verfahren nicht bestimmt werden.

### 8.2 Grundlage des Verfahrens

Der pH-Wert eines Wassers im Kontakt mit Calcitpulver steigt, wenn das Wasser calcitlösend ist, und er fällt, wenn das Wasser calcitabscheidend ist. Es wird die Änderung des pH-Wertes festgestellt. Ist sie kleiner als 0,1, dann ist das Wasser im Zustand der Calcitsättigung.

### 8.3 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung der Calcitsättigung (C 10) durch pH-Schnelltest (S 5):

#### Verfahren DIN 38404 — C 10-S 5

### 8.4 Geräte und Chemikalien

- Untersuchungsgefäß, mit dem die Temperatur des Wassers während der Messung konstant gehalten werden kann, z. B. nach Bild 2
- Probenahmeschlauch, Innendurchmesser etwa 5 mm
- pH-Meßgerät, Skalenteilungswert 0,01
- pH-Glaselektrode, Begriff nach DIN 19261  
ANMERKUNG: Die pH-Glaselektrode für den pH-Schnelltest darf nicht für die Bestimmung des pH-Wertes des Wassers verwendet werden.
- Thermometer, z. B. Thermometer DIN 12775 — E 0,5/0/50
- Calcitpulver, Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ , gefällt, zur Analyse
- Salzsäure,  $\text{HCl}$ , zur Analyse,  $c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol/l}$

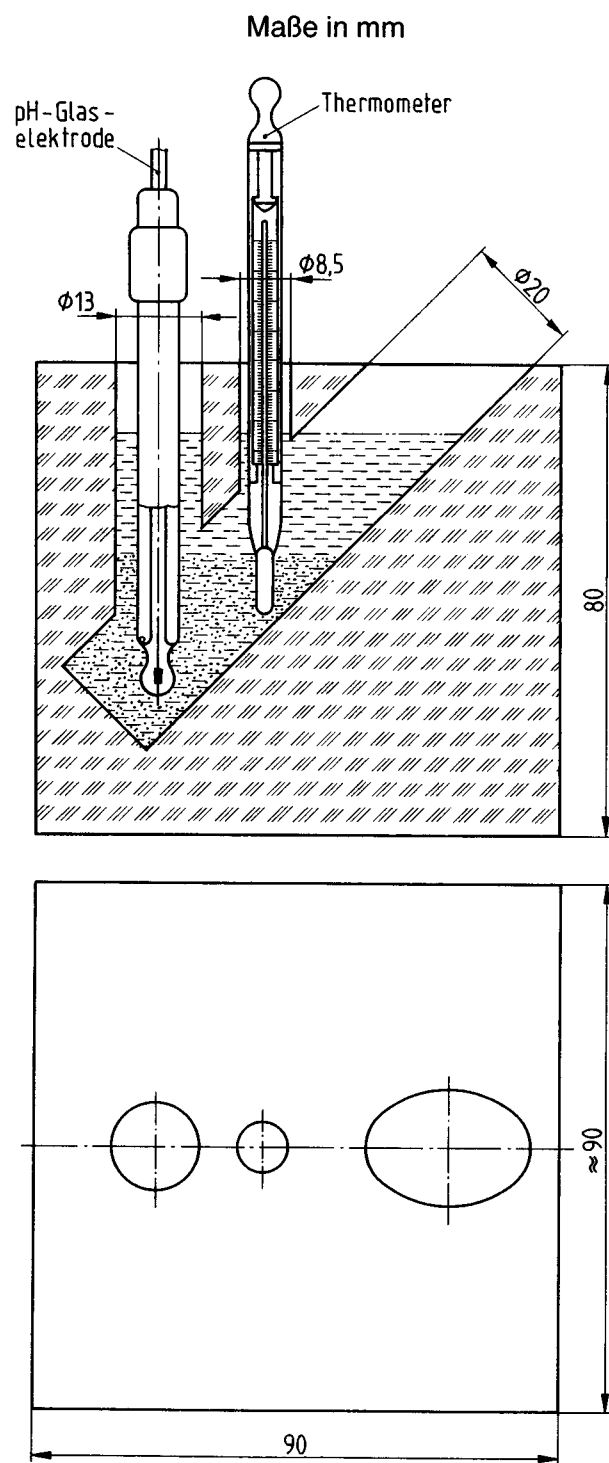
### 8.5 Probenahme und Durchführung

- Etwa 3 bis 4 g Calcitpulver in ein trockenes Reagenzglas füllen und auf die Temperatur des zu untersuchenden Wassers temperieren.
- Untersuchungsgefäß mit Wasser füllen, das Thermometer und die pH-Glaselektrode wie bei Bild 2 gezeigt eintauchen und die pH-Glaselektrode an das Meßgerät anschließen.
- Mit Hilfe des Probenahmeschlauches, der durch die dritte Bohrung fast bis auf den Boden des Gefäßes eintaucht, so lange das zu untersuchende Wasser durch das Gefäß leiten, bis eine gleichbleibende Temperatur bzw. ein gleichbleibender pH-Wert angezeigt wird.
- Den Schlauch entfernen und pH-Wert und Temperatur ablesen.
- Aus dem Reagenzglas soviel Calcitpulver in das Gefäß schütten, bis die Glasmembran der pH-Glaselektrode völlig von Schlamm eingehüllt ist und auch das Thermometer in den Schlamm eintaucht.
- Nach 2 min pH-Wert und Temperatur ablesen.
- Nach der Messung die pH-Glaselektrode mit Salzsäure von anhaftendem Calciumcarbonat reinigen und mit entsalztem Wasser spülen.

ANMERKUNG: Soll der pH-Wert des Wassers zusätzlich bestimmt werden, so ist hierfür eine gesonderte, kalibrierte pH-Glaselektrode erforderlich.

### 8.6 Auswertung

Es wird die Änderung des pH-Wertes festgestellt. Ist der pH-Wert nach Zugabe von Calciumcarbonat angestiegen, so handelt es sich um ein calcitlösendes Wasser. Ist der pH-Wert abgefallen, so handelt es sich um ein calcitabscheidendes Wasser. Das Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung, wenn sich der pH-Wert um weniger als 0,1 geändert hat.



**Bild 2: Untersuchungsgefäß Block, rund oder eckig, für den pH-Schnelltest**

### 8.7 Angabe des Ergebnisses

Die Änderung des pH-Wertes wird auf eine Dezimalstelle nach dem Komma angegeben.

BEISPIEL:

pH-Wert-Anstieg  $\Delta\text{pH} = +0,3$

Temperatur 12 °C

Das Wasser ist calcitlösend.

## 9 Analysenbericht

Der Bericht soll sich auf diese Verfahren beziehen und folgende Einzelheiten enthalten:

- a) Identität der Wasserprobe
- b) Angabe der Ergebnisse nach 4.5, 5.5, 6.8, 7.8 bzw. 8.7
- c) Probenvorbehandlung, falls eine solche durchgeführt wurde
- d) Jede Abweichung von diesen Verfahren und Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflusst haben.

## Anhang A (normativ)

### Referenzdaten für Rechenverfahren 3 zur Prüfung der Erfassung des Komplexbildungseinflusses von $Mg^{2+}$ und $SO_4^{2-}$

Tabelle A.1

Beispiel Nr		1	2	3	4	5
Eingabedaten:						
$pH_t$		6,90	7,90	8,90	7,30	6,71
$t$	°C	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
$t_b$	°C	10,0	5,5	10,0	10,0	10,0
$m$ -Wert	mmol/l	5,30	2,41	0,35	3,98	8,00
$p$ -Wert	mmol/l	-1,38	-0,046	0,021	-0,39	-3,00
$c$ (DIC) mmol/l		6,68	2,456	0,329	4,37	11,00
$c$ (Ca) mmol/l		3,50	1,22	0,30	2,00	4,00
$c$ (Mg) mmol/l		0,75	0,35	0,15	2,20	4,40
$c$ (Na) mmol/l		2,20	0,21	0,35	5,38	10,81
$c$ (Cl) mmol/l		3,00	0,23	0,50	0,60	1,2
$c$ ( $SO_4$ ) mmol/l		1,20	0,35	0,20	4,60	9,2
Rechenwerte:						
Anionen	mmol/l	10,70	3,34	1,25	13,78	27,60
Kationen	mmol/l	10,70	3,35	1,25	13,78	27,60
Ionenstärke	mmol/l	14,95	5,03	1,87	19,80	38,30
$pH_{tb}$		6,98	8,05	9,08	7,38	6,79
$pH_{ctb}$		7,07	7,90	9,22	7,54	6,98
$pH_{ltb}$		7,13	7,88	9,23	7,59	7,12
$S_I$		-0,15	+0,17	-0,15	-0,21	-0,33
$D_{tb}$	mmol/l	0,20	-0,03	0,01	0,12	0,71
$K_{S4,3}$ bei $t_b$ (ohne Ausblasen von $CO_2$ )	mmol/l	5,304	2,45	0,40	4,00	7,97
$K_{B8,2}$ bei $t$	mmol/l	1,46	0,054	-0,02	0,43	3,17
$K_{B8,2}$ bei $t_b$	mmol/l	1,40	0,026	-0,02	0,39	3,05

## Anhang B (informativ)

### Literaturhinweise

DIN 38404-4 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) — Bestimmung der Temperatur (C 4)

Plummer, L.N. und Busenberg, E.: The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  solutions between 0 and 90°C and an evaluation of the aqueous model for the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . *Geochem. Cosmochim. Acta* 46, S. 1011—1040 (1982)

Maier, D. und Grohmann, A.: Bestimmung der Ionenstärke natürlicher Wässer aus deren elektrischer Leitfähigkeit. *Z.f. Wasser- und Abwasserforschung* 10, S. 9—12 (1977)

Putzien, J.: Untersuchungen zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten von Calciumcarbonat. *Z.f. Wasser- und Abwasserforschung* 13, S. 100—104 (1980)

Eberle, S., Hennes, E.-Ch. und Dehnad, F.: Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen Modells der Hauptkonstituenten des Rheinwassers. *Z.f. Wasser- und Abwasserforschung* 15, S. 271—229 (1982)

Langelier, W.F.: Chemical equilibria in water treatment. *J.Am.Wat. Wks Ass.* 38, S. 169 (1946)

Jacobson, R.L. und Langmuir, D.: Dissociation constants of calcite and  $\text{CaHCO}_3^+$  from 0 to 50°C. *Geochim. Acta* 38, S. 301 (1974)

Grohmann, A.: Indikatoren des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes. *Ges. Ing.* 90, S. 261—292 (1969)

## Anhang C (informativ)

### Erläuterungen

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren

#### “Calcitsättigung eines Wassers (C 10)”

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag einzeln oder zusammengefaßt erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblatt-Sammlung “Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung” gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und der VCH Verlagsgesellschaft publiziert. Die für das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit dem WHG und allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften als DIN-Taschenbuch (DIN-TAB 230) herausgegeben worden.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel

“Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung”

sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38402)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon (0 30) 26 01 — 24 23, oder der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772 Berlin, Auskunft.