

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

ICS 13.060.60

Ersatz für  
DIN 38404-10:1995-04

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und  
Schlammuntersuchung –  
Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen  
(Gruppe C) –  
Teil 10: Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers (C 10)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –  
Physical and physico-chemical parameters (group C) –  
Part 10: Calculation of the calcite 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: Calcul de la saturation en calcite d'eau (C 10)

Gesamtumfang 23 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN



Inhalt	Seite
<b>Vorwort .....</b>	<b>3</b>
<b>Einleitung.....</b>	<b>5</b>
<b>1 Anwendungsbereich .....</b>	<b>6</b>
<b>2 Normative Verweisungen.....</b>	<b>6</b>
<b>3 Begriffe .....</b>	<b>7</b>
<b>4 Bezeichnung.....</b>	<b>8</b>
<b>5 Plausibilitätsprüfung .....</b>	<b>8</b>
<b>6 Berechnungsgrundlagen .....</b>	<b>9</b>
<b>6.1 Berechnungsgrößen.....</b>	<b>9</b>
<b>6.2 Reaktionen und Konstanten .....</b>	<b>9</b>
<b>6.3 Temperaturabhängigkeit der Konstanten .....</b>	<b>11</b>
<b>6.4 Berechnung der Aktivitäten aus Spezieskonzentration und Ionenstärke .....</b>	<b>11</b>
<b>7 Anforderungen an Rechenprogramme.....</b>	<b>13</b>
<b>7.1 Dateneingabe .....</b>	<b>13</b>
<b>7.2 Reaktionen und Konstanten .....</b>	<b>13</b>
<b>7.3 Ladungsbilanz.....</b>	<b>13</b>
<b>7.4 Iterativer Ablauf der Berechnung und Genauigkeitsgrenzen .....</b>	<b>13</b>
<b>8 Berechnung der Calcitlösekapazität.....</b>	<b>15</b>
<b>9 Ausgabe der Rechenergebnisse .....</b>	<b>15</b>
<b>10 Nachweis der Genauigkeit von Rechenprogrammen .....</b>	<b>15</b>
<b>10.1 Allgemeines.....</b>	<b>15</b>
<b>10.2 Absolute Genauigkeit.....</b>	<b>15</b>
<b>10.3 Relative Genauigkeit .....</b>	<b>20</b>
<b>11 Angabe der Ergebnisse.....</b>	<b>21</b>
<b>12 Analysenbericht.....</b>	<b>21</b>
<b>Literaturhinweise .....</b>	<b>22</b>

## Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-01-22 AK „Calcitsättigung“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Diese Norm wurde für die Anwendung im Rahmen der Umsetzung der Trinkwasserverordnung entwickelt.

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 zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist.

### **Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung**

Diese Norm wurde gemeinsam mit dem DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. und der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – aufgestellt

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN, dem DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. und der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren

„Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers (C 10)“.

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten 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 Stoffkenngroßen (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.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

## **Änderungen**

Gegenüber DIN 38404-10:1995-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Titel wurde geändert;
- b) das Berechnungsverfahren dieser Norm ersetzt das Verfahren 3 aus DIN 38404-10:1995-04 mit Neuerungen in folgenden Bereichen:
  - Anwendungsbereich,
  - Plausibilitätsprüfung,
  - Reaktionskonstanten,
  - Aktivitätskoeffizienten,
  - Anforderungen an Rechenprogramme,
  - Genauigkeitsanforderungen an Ergebnisse,
  - Aufnahme von neuen Beispieldatensätzen zur Prüfung der absoluten Genauigkeit,
  - Prüfschema zur Prüfung der relativen Genauigkeit;
- c) das Verfahren DIN 38404 — C 10 — R 1 (Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers durch Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes nach Austausch von Kohlenstoffdioxid ( $\text{pH}_A$ )) wurde gestrichen;
- d) das Verfahren DIN 38404 — C 10 — R 2 (Bestimmung der Calcitsättigung eines Wassers durch Berechnung des Sättigungs-pH-Wertes nach Strohecker und Langelier ( $\text{pH}_L$ )) wurde gestrichen;
- e) das Verfahren DIN 38404 — C 10 — M 4 (Bestimmung der Calcitsättigung durch Marmorlöseversuch) wurde gestrichen;
- f) das Verfahren DIN 38404 — C 10 — S 5 (Bestimmung der Calcitsättigung durch pH-Schnelltest) wurde gestrichen.

## **Frühere Ausgaben**

DIN 38404-10: 1979-05, 1995-04

## Einleitung

Das Verhalten eines Wassers gegenüber der Calciumcarbonat-Modifikation Calcit wird durch den Zustand der Calcitsättigung beschrieben. Damit verbunden wird häufig eine Bewertung der korrosionschemischen Eigenschaften des Wassers, in Wechselwirkung mit den üblichen in Kontakt tretenden Werkstoffen.

Die Trinkwasserverordnung enthält den zu überwachenden Parameter „Calcitlösekapazität“ (Anlage 3, Indikatorparameter) und fordert die rechnerische Ermittlung nach dieser Norm.

Alle erforderlichen Angaben zur hinreichend genauen Berechnung der Calcitlösekapazität mittels geeigneter Programme sind in dieser Norm enthalten.

Eine Prüfung der Eignung von Rechenprogrammen, hinsichtlich der relativen und absoluten Genauigkeit von Rechenergebnissen, ist mit den aufgeführten Beispieldatensätzen und einem von Analysendaten unabhängigen Prüfschema möglich.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Rechenverfahren fest, mit dem die Calcitsättigung bzw. die zur Beschreibung der Calcitsättigung verwendeten Größen, Calcitlöse- bzw. -abscheidekapazität, berechnet werden können.

Diese Norm gilt für Wässer, die für die Verteilung als Trinkwasser bestimmt sind und dient ausschließlich der Bestimmung der vorgenannten Größen. Das Rechenverfahren erlaubt zwar auch die Berechnung weiterer Wasserparameter (z. B. Sättigungsindex, Spezieskonzentrationen), diese sind jedoch nicht Gegenstand der Norm.

Es gelten die maximalen Zugabemengen der Liste der Zusatzstoffe zur Aufbereitung gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung.

Für die ordnungsgemäße Anwendung des Rechenverfahrens und für die Plausibilitätskontrolle der Rechenergebnisse müssen folgende Daten zur Wasserbeschaffenheit durch der Trinkwasserverordnung entsprechende Analysenverfahren (bevorzugt genormt) ermittelt werden und qualitätsgesichert vorliegen:

- pH<sub>t</sub>, der pH-Wert des zu untersuchenden Wassers bei der Messtemperatur *t*;
- *t* die Messtemperatur des Wassers, in °C;
- *t<sub>b</sub>* die Bewertungstemperatur des Wassers, auf die die Aussage des Verfahrens bezogen wird, in °C;
- Säurekapazität bis pH-Wert 4,3 ( $K_{S4,3}$ ) in mmol/l mit Titrationstemperatur (*t<sub>4,3</sub>*);
- Base- ( $K_{B8,2}$ ) bzw. Säurekapazität bis pH 8,2 ( $K_{S8,2}$ ) in mmol/l mit Titrationstemperatur (*t<sub>8,2</sub>*);
- Stoffmengenkonzentrationen *c* in mmol/l oder Massenkonzentrationen *ρ* in mg/l folgender Stoffe:
  - Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium,
  - Chlorid, Nitrat, Orthophosphat, Sulfat.

Das hier beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Calcitlösekapazität wird häufig auch außerhalb des eigentlichen Anwendungsbereichs für die Berechnung von Rohwässern genutzt. Hier ist insbesondere für saure Wässer eine Plausibilitätskontrolle (siehe Abschnitt 5) zu empfehlen.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 1345, *Thermodynamik; Grundbegriffe*

DIN 38409-7, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) — Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7)*

DIN 50930-6:2001-08, *Korrosion der Metalle — Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer — Teil 6: Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit*

DEV A0-5, *Plausibilität von Analysendaten durch Ionenbilanzierung — Verfahren A0-5<sup>1)</sup>*

---

1) Zu beziehen bei: Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin oder Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstraße 12, 69469 Weinheim

### 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

#### 3.1

##### **Calcitsättigung**

ein Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung, wenn es sich gegenüber Calciumcarbonat in der Modifikation Calcit indifferent verhält

ANMERKUNG 1 Wasser ist calcitabscheidend, wenn es an Calcit übersättigt ist, und calcitlösend, wenn es Calcit zu lösen vermag.

ANMERKUNG 2 Für ein Wasser mit der Bewertungstemperatur  $t_b$  gilt im Zustand der Calcitsättigung:

$$\text{pH} = \text{pH}_A = \text{pH}_C \text{ und } S_I = 0 \text{ sowie } D_C = 0.$$

#### 3.2

##### **Calcitlöse- bzw. -abscheidekapazität**

$D_C$

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

ANMERKUNG  $D_C > 0$ : Das Wasser ist calcitlösend.

$D_C = 0$ : Das Wasser ist im Zustand der Calcitsättigung.

$D_C < 0$ : Das Wasser ist calcitabscheidend.

#### 3.3

##### **Sättigungs-pH-Wert**

pH-Wert der Calciumcarbonatsättigung

Oberbegriff für alle 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 Kohlenstoffdioxid einen höheren Sättigungs-pH-Wert als bei Einstellung mittels Filtration über Calciumcarbonat.

#### 3.4

##### **Sättigungs-pH-Wert nach Einstellung mit Calcit**

$\text{pH}_C$

theoretischer pH-Wert, der sich bei ausreichend langem Kontakt des Wassers mit Calcit einstellt (Gleichgewichtszustand)

ANMERKUNG  $\text{pH} < \text{pH}_C$ : 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.

#### 3.5

##### **Sättigungs-pH-Wert nach Austausch von Kohlenstoffdioxid**

$\text{pH}_A$

theoretischer pH-Wert eines Wassers, der sich einstellt, wenn die Calcitsättigung durch Austausch von Kohlenstoffdioxid erreicht wird; dabei bleiben der Calciumgehalt und die Säurekapazität ( $K_{S4,3}$ ) unverändert

ANMERKUNG  $\text{pH} < \text{pH}_A$ : 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.

### 3.6 Sättigungsindex

 $S_I$ 

Logarithmus des Quotienten aus dem Produkt der Calcium- und der Carbonationenaktivitäten und dem Löslichkeitsprodukt von Calcit unter den herrschenden thermodynamischen Gegebenheiten

$$S_I = \lg \left( \frac{a(Ca^{2+}) \cdot a(CO_3^{2-})}{K_C} \right) \quad (1)$$

Dabei ist

$a$  die Aktivität;

$K_C$  Gleichgewichtskonstante für Calcit nach Tabelle 1.

ANMERKUNG  $S_I < 0$ : Das Wasser ist calcitlösend.

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

$S_I > 0$ : Das Wasser ist calcitabscheidend.

### 3.7

#### Bewertungstemperatur

 $t_b$ 

Temperatur des Wassers in Grad Celcius ( $^{\circ}\text{C}$ ), für die die Calcitsättigung berechnet wird

ANMERKUNG In der Regel entspricht die Bewertungstemperatur der Wassertemperatur bei der Probenahme.

## 4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers (C 10):

Verfahren DIN 38404 — C 10

## 5 Plausibilitätsprüfung

Für die Berechnung der Calcitlösekapazität und die Durchführung einer Plausibilitätskontrolle müssen alle im Anwendungsbereich genannten Daten zur Wasserbeschaffenheit vorliegen.

Für die Berechnung des Kohlensäuregleichgewichts ist ein Wertepaar aus pH-Wert,  $K_{S4,3}$  und  $K_{B8,2}$  (bzw.  $K_{S8,2}$ ) notwendig. Das System ist bei Vorliegen aller drei Werte überbestimmt und es stehen 3 unabhängige Rechenwege zur Verfügung. Damit kann eine Plausibilitätskontrolle hinsichtlich der Genauigkeit der Analysenwerte durchgeführt werden.

Die Analysenwerte erfüllen die in diesem Verfahren gestellten Genauigkeitsanforderungen, wenn die für die Bewertungstemperatur berechneten pH-Werte aus den drei o. g. Rechenwegen um nicht mehr als 0,05 pH-Einheiten voneinander abweichen.

Gravierende Abweichungen zwischen den berechneten pH-Werten zeigen an, dass zumindest einer der drei Messwerte, pH-Wert,  $K_{S4,3}$  und  $K_{B8,2}$  (bzw.  $K_{S8,2}$ ), mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet ist. Einen Rückschluss, welcher der drei Messwerte fehlerbehaftet ist, liefert die Plausibilitätskontrolle nicht.

Die Durchführung dieser Plausibilitätskontrolle ist nicht für alle Wasserzusammensetzungen sinnvoll. Für Wässer, die Basekapazitäten bis pH 8,2 von weniger als 0,1 mmol/l aufweisen, sollte die Calcitlösekapazität ausschließlich aus dem pH-Wert und der Säurekapazität bis pH 4,3 berechnet werden. Dieses Wertepaar wird in der Regel auch für die Berechnung der Calcitlösekapazität im Trinkwasser herangezogen werden, sofern auf eine Plausibilitätskontrolle verzichtet werden soll.

## 6 Berechnungsgrundlagen

### 6.1 Berechnungsgrößen

Es sind jeweils die Gesamtkonzentrationen  $c(i)_{\text{tot}}$  einschließlich der in Komplexen gebundenen Anteile zu berücksichtigen.

ANMERKUNG Für  $(m\text{-Wert})_{4,3}$  ist der  $m$ -Wert bei pH = 4,3 und für  $(p\text{-Wert})_{8,2}$  der  $p$ -Wert bei pH = 8,2 einzusetzen.

#### 6.1.1

##### **$m$ -Wert**

Ladungsbilanz der Konzentrationen aller Spezies der schwachen Elektrolyte

$$m\text{-Wert} = c(\text{HCO}_3^-)_{\text{tot}} + 2c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{tot}} + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{\text{tot}} + 2c(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{tot}} + 3c(\text{PO}_4^{3-})_{\text{tot}} + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (2)$$

$$m\text{-Wert} = K_{\text{S}4,3} - K_{\text{B}4,3} + (m\text{-Wert})_{4,3} \quad (3)$$

#### 6.1.2

##### **$p$ -Wert**

Konzentrationssumme

$$p\text{-Wert} = -c(\text{CO}_2 \cdot \text{aq}) + c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{tot}} + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_{\text{tot}} + 2c(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{tot}} + 3c(\text{PO}_4^{3-})_{\text{tot}} + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (4)$$

$$p\text{-Wert} = -K_{\text{B}8,2} + K_{\text{S}8,2} + (p\text{-Wert})_{8,2} \quad (5)$$

#### 6.1.3

##### **$c(\text{DIC})$**

Gesamtkonzentration an anorganischem Kohlenstoff

$$c(\text{DIC}) = c(\text{CO}_2 \cdot \text{aq}) + c(\text{HCO}_3^-)_{\text{tot}} + c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{tot}} \quad (6)$$

$$c(\text{DIC}) = m\text{-Wert} - p\text{-Wert} \quad (7)$$

## 6.2 Reaktionen und Konstanten

Die Reaktionen und Konstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1 — Reaktionen und Konstanten, die zur Berechnung der Calcitsättigung nach dem Verfahren DIN 38404 — C 10 zu berücksichtigen sind**

Reaktion		$\lg(K_0)$	$\Delta H$	$C_p$ -Werte
Löslichkeitsgleichgewicht Calcit				
$\text{Ca}^{2+}$	$+ \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3,\text{s}}$	8,481	10 000	250
Dissoziationsgleichgewichtsreaktionen und Konstanten				
$\text{OH}^-$	$+ \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-13,996	56 532	-197
$\text{CO}_3^{2-}$	$+ 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	16,685	-24 200	620
$\text{CO}_3^{2-}$	$+ \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	10,329	-14 950	290
$\text{SO}_4^{2-}$	$+ \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	2,024	22 000	-100
$\text{PO}_4^{3-}$	$+ 3 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	21,308	-760	900
$\text{PO}_4^{3-}$	$+ 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	19,159	-8 450	740
$\text{PO}_4^{3-}$	$+ \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	11,959	-4 370	510
Komplexierungsreaktionen und Konstanten				
$\text{Ca}^{2+}$	$+ \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3^0$	3,200	16 000	430
$\text{Ca}^{2+}$	$+ \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CaHCO}_3^+$	11,450	-7 000	290
$\text{Ca}^{2+}$	$+ \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	20,165	4 600	-20
$\text{Ca}^{2+}$	$+ \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CaHPO}_4$	14,531	8 000	0
$\text{Ca}^{2+}$	$+ \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CaPO}_4^-$	6,462	11 500	0
$\text{Ca}^{2+}$	$+ \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ca(OH)}^+$	1,340	13 000	50
$\text{Ca}^{2+}$	$+ \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CaSO}_4^0$	2,310	7 600	170
$\text{Mg}^{2+}$	$+ \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{MgCO}_3^0$	2,947	13 000	70
$\text{Mg}^{2+}$	$+ \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MgHCO}_3^+$	11,397	-7 700	290
$\text{Mg}^{2+}$	$+ \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MgH}_2\text{PO}_4^+$	20,680	5 800	0
$\text{Mg}^{2+}$	$+ \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MgHPO}_4$	14,837	9 500	0
$\text{Mg}^{2+}$	$+ \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{MgPO}_4^-$	6,589	13 000	0
$\text{Mg}^{2+}$	$+ \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Mg(OH)}^+$	2,220	7 000	100
$\text{Mg}^{2+}$	$+ \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{MgSO}_4^0$	2,263	18 000	10

### 6.3 Temperaturabhängigkeit der Konstanten

Die Konstanten  $K$  für die Temperatur  $t$  (in Grad Celsius) werden aus  $K_0$  für die Ionenstärke  $I = 0$  nach folgender Gleichung (8) (Van't-Hoff-Gleichung) berechnet:

$$\lg(K) = \lg(K_0) + \frac{\Delta H}{\ln(10) \cdot R} \cdot \left\{ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right\} + \frac{C_p}{\ln(10) \cdot R} \cdot \left[ \ln\left\{ \frac{T}{T_0} \right\} + \frac{T_0}{T} - 1 \right] \quad (8)$$

Dabei ist

- $\lg(K)$  der dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten bei der Temperatur  $T$ ;
- $\lg(K_0)$  der dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten bei der Bezugstemperatur  $T_0$ ;
- $T$  die Temperatur, in Kelvin;  $T = t + 273,15$ ;
- $T_0$  die Bezugstemperatur 298,15 K (25 °C);
- $\Delta H$  die Reaktionenthalpie, in J/mol (aus Tabelle 1);
- $C_p$  die Wärmekapazität der Reaktion, J/(mol · K) (aus Tabelle 1);
- $R$  universelle Gaskonstante 8,314 J/(mol · K);
- $\ln\{T/T_0\}$  der natürliche Logarithmus des Quotienten aus der Temperatur und der Bezugstemperatur ( $T/T_0$ ).

### 6.4 Berechnung der Aktivitäten aus Spezieskonzentration und Ionenstärke

Nach dem Massenwirkungsgesetz müssen bei der Berechnung der Gleichgewichte die Aktivitäten der Spezies berücksichtigt werden. Diese berechnen sich durch Multiplikation der Spezieskonzentration  $c(i)$  mit dem individuellen Aktivitätskoeffizienten  $f(i)$  nach Gleichung (9):

$$a(i) = c(i) \cdot f(i) \quad (9)$$

Dabei ist

- $a(i)$  die Aktivität der Spezies  $i$ ;
- $c(i)$  die Konzentration der Spezies  $i$ ;
- $f(i)$  der individuelle Aktivitätskoeffizient der Spezies  $i$ .

Der individuelle Aktivitätskoeffizient wird nach der Debye-Hückel-Regel wie folgt berechnet:

$$\lg f(i) = - \frac{A \cdot z(i)^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot g(i) \cdot \sqrt{I}} \quad (10)$$

mit

$$I = 0,5 \cdot \sum_i c(i) \cdot z(i)^2 \quad (11)$$

$$A = \frac{1,823 \times 10^6}{(T \cdot DK)^{1,5}} \quad (12)$$

$$B = \frac{50,248}{(T \cdot DK)^{0,5}} \quad (13)$$

$$DK = 87,74 - 0,400\,08 \times t + 0,000\,939\,8 \times t^2 - 0,000\,001\,41 \times t^3 \quad (14)$$

Dabei ist

- $I$  die Ionenstärke des Wassers, in Mol je Liter (mol/l);
- $z(i)$  die Ladung der Spezies  $i$ ;
- $g(i)$  der Ionsizeparameter (siehe Tabelle 2);
- $c(i)$  die Stoffmengenkonzentration der Spezies  $i$ , in Mol je Liter (mol/l);
- $DK$  die Dielektrizitätskonstante des Wassers;
- $T$  die Temperatur, in Kelvin;  $T = t + 273,15$ ;
- $t$  die Temperatur, in Grad Celsius (°C).

**Tabelle 2 — Spezies mit dazugehörigem Ionsizeparameter**

Spezies	Ionsizeparameter $g(i)$	Spezies	Ionsizeparameter $g(i)$
$\text{H}^+$	6,8	$\text{HCO}_3^-$	1,5
$\text{OH}^-$	4,2	$\text{HSO}_4^-$	3,0
$\text{CO}_3^{2-}$	4,1	$\text{HPO}_4^{2-}$	3,6
$\text{SO}_4^{2-}$	3,0	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	1,5
$\text{Cl}^-$	4,5	$\text{NH}_4^+$	3,5
$\text{NO}_3^-$	2,5	$\text{CaHCO}_3^+$	5,4
$\text{Na}^+$	4,6	$\text{MgHCO}_3^+$	6,2
$\text{K}^+$	3,5	$\text{CaPO}_4^-$	5,4
$\text{Ca}^{2+}$	5,4	$\text{MgPO}_4^-$	6,2
$\text{Mg}^{2+}$	6,2	$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	5,4
$\text{PO}_4^{3-}$	4,1	$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$	6,2
		$\text{CaOH}^+$	5,4
		$\text{MgOH}^+$	6,2

## 7 Anforderungen an Rechenprogramme

### 7.1 Dateneingabe

Für die Dateneingabe sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

- Die Temperaturen der pH-Messung und der Titrationen der Säure- bzw. Basenkapazitäten.
- Die Eingabe der pH-,  $K_S^-$  und  $K_B$ -Werte muss mit mindestens 3 Nachkommastellen möglich sein.
- Die Eingabe muss sowohl in mmol/l als auch in mg/l möglich sein.
- Eine Berechnung muss mit allen Kombinationen von Wertepaaren aus pH-,  $K_S^-$  und  $K_B$ -Werten möglich sein.

### 7.2 Reaktionen und Konstanten

Für die Berechnung sind die in Tabelle 1 angegebenen Reaktionskonstanten zu verwenden.

Die Ionenstärke ist nach Gleichung (11) aus den Spezieskonzentrationen zu berechnen.

### 7.3 Ladungsbilanz

Für die Ladungsbilanz gilt:

$$\sum_i c(i) \cdot z(i) = 0 \quad (15)$$

Dabei ist

- $c(i)$  die Stoffmengenkonzentration der Spezies  $i$ , in Mol je Liter (mol/l);  
 $z(i)$  die Ladung der Spezies  $i$ .

Die rechnerische Ladungsbilanz (Vergleich von Anionen- und Kationengehalt, vor Komplexierung) darf bezogen auf den Mittelwert nicht mehr als 5 % (bzw. 10 % bei Wässern mit einer Gesamtionenkonzentration kleiner 4 mmol/l) abweichen (siehe DIN 50930-6:2001-08; DEV A 0-5). Für Analysen, die dieses Kriterium nicht erfüllen, sind ein entsprechender Hinweis und die Abweichung der Ladungsbilanz im Ergebnisbericht des Rechenprogramms auszugeben.

### 7.4 Iterativer Ablauf der Berechnung und Genauigkeitsgrenzen

Die Berechnung der Gleichgewichte erfolgt iterativ. Nach jedem Iterationsschritt sind die Ionenstärke, die Aktivitätskoeffizienten und die Spezieskonzentrationen neu zu berechnen. Die Iteration darf erst dann abgebrochen werden, wenn die Veränderung des pH-Werts bzw. des Sättigungsindex zwischen aufeinander folgenden Iterationsschritten kleiner als  $10^{-4}$  ist.

Der mögliche Ablauf der iterativen Berechnung ist in Bild 1 beispielhaft dargestellt. Abweichungen von diesem Schema sind zulässig, solange die oben genannten Voraussetzungen erfüllt sind.

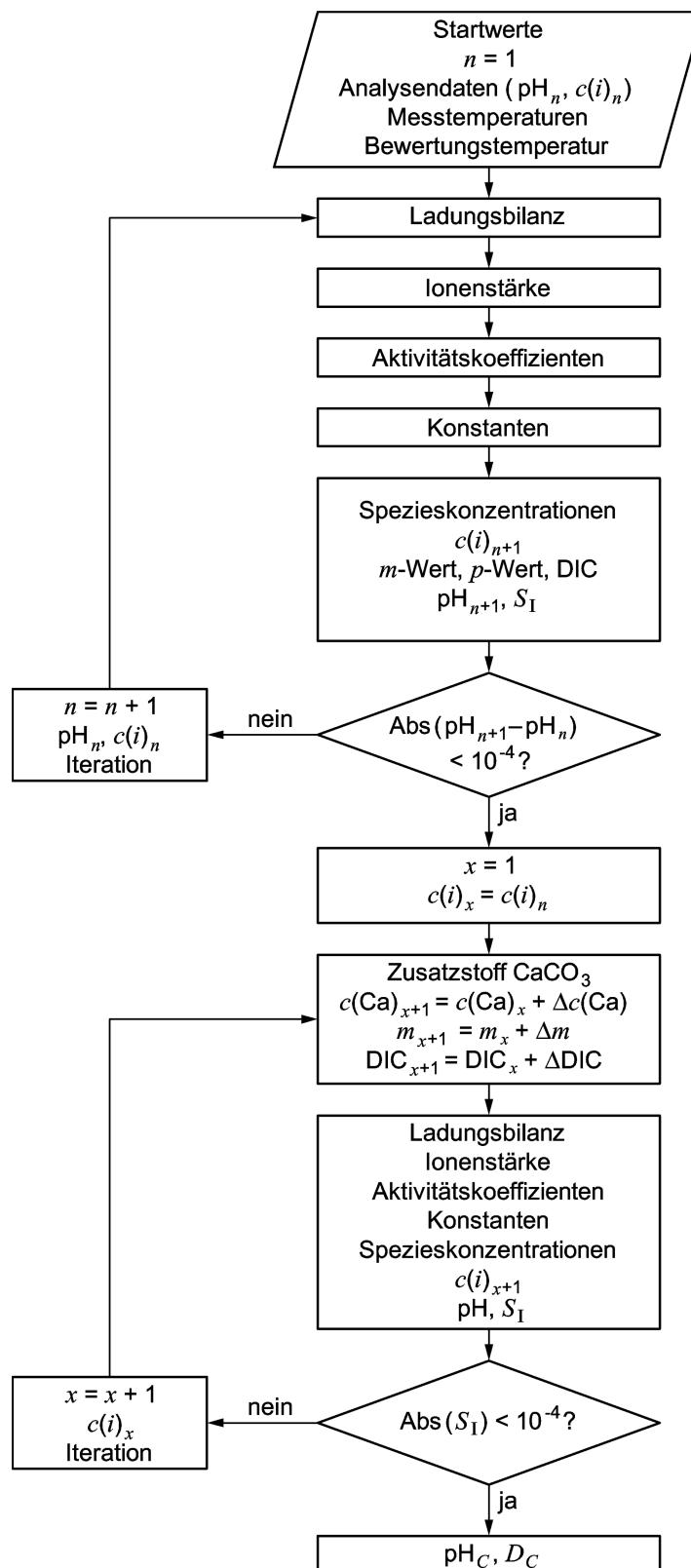


Bild 1 — Beispiel für ein Berechnungsschema

## 8 Berechnung der Calcitlösekonzentration

Die Einstellung der Calcitsättigung mit Calcit als Bodenkörper wird rechnerisch schrittweise simuliert. Die Iteration darf erst dann abgebrochen werden, wenn der Sättigungsindex kleiner als 0,000 1 ist.

Der als Ergebnis für die Bewertungstemperatur erhaltene pH-Wert ist der berechnete pH-Wert nach Calcitsättigung ( $\text{pH}_{\text{Crb}}$ ).

Die Calcitlösekonzentration bei der Bewertungstemperatur  $D_{\text{Crb}}$  ist die Differenz zwischen der Stoffmengenkonzentration von Calcium nach Berechnung von  $\text{pH}_{\text{Crb}}$  und der tatsächlichen Calciumkonzentration des Wassers, die als Ergebnis in mmol/l  $\text{CaCO}_3$  oder in mg/l  $\text{CaCO}_3$  anzugeben ist.

## 9 Ausgabe der Rechenergebnisse

Die Rechenprogramme müssen die in Tabelle 4 für Beispieldatensätze aufgeführten Parameter mit der entsprechend aufgeführten Genauigkeit ausgeben. Die Ergebnisse ermöglichen eine Bewertung hinsichtlich der Calcitsättigung der berechneten Datensätze sowie einen detaillierten Vergleich mit anderen Rechenprogrammen.

## 10 Nachweis der Genauigkeit von Rechenprogrammen

### 10.1 Allgemeines

Die Rechenprogramme müssen die beiden nachfolgend beschriebenen Genauigkeitsprüfungen bestehen.

### 10.2 Absolute Genauigkeit

Die Prüfung der in dieser Norm geforderten absoluten Genauigkeit der Ergebnisse erfolgt anhand der Beispieldatensätze der Tabelle 4. Die Rechenprogramme müssen dabei die in Tabelle 3 aufgeführten Genauigkeitsanforderungen bei allen drei Rechenwegen ( $K_{S4,3}$  und  $K_{B8,2}$ ; pH und  $K_{S4,3}$ ; pH und  $K_{B8,2}$ ) einhalten.

Des Weiteren sind zur Prüfung der Genauigkeit optional sämtliche in Tabelle 4 aufgeführten Rechenwerte auszugeben. Die in Tabelle 4 aufgeführten Spezieskonzentrationen dienen informativ der Prüfung durch Anwender und Programmierer.

**Tabelle 3 — Genauigkeitsanforderungen an Ergebnisse**

Parameter	Einheit	Genauigkeit
$\text{pH}_{\text{rb}}$	—	$\pm 0,01$
$\text{pH}_{\text{Crb}}$	—	$\pm 0,01$
$S_I$	—	$\pm 0,01$
<i>m</i> -Wert	mmol/l	$\pm 0,005$
<i>p</i> -Wert	mmol/l	$\pm 0,005$
<i>c</i> (DIC)	mmol/l	$\pm 0,005$
Ionenstärke	mmol/l	$\pm 0,005$
$D_C$	mg/l	$\pm 0,1$

Tabelle 4 — Beispieldatensätze zur Prüfung von Rechenprogrammen

Beispiel Nr		1	2	3	4	5
Parameter	Einheit					
pH <sub>t</sub>	—	7,34	7,80	7,00	5,60	7,37
t	°C	10,0	15,0	10,0	10,0	10,0
t <sub>b</sub>	°C	10,0	15,0	10,0	10,0	10,0
K <sub>S4,3</sub>	mmol/l	2,50	1,63	5,45	0,22	2,50
t <sub>t4,3</sub>	°C	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
K <sub>B8,2</sub>	mmol/l	0,30	0,05	1,40	1,20	0,30
t <sub>t8,2</sub>	°C	19,0	17,0	17,0	20,0	16,0
		mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Calcium (Ca)		1,40	56,11	0,75	30,06	3,50
Magnesium (Mg)		0,23	5,59	0,10	2,43	0,70
Natrium (Na <sup>+</sup> )		0,30	6,90	0,40	9,20	2,30
Kalium (K <sup>+</sup> )		0,05	1,95	0,10	3,91	0,30
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )		0,25	8,86	0,30	10,64	2,70
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		0,15	9,30	0,03	1,86	0,50
Sulfat (SO <sub>4</sub> )		0,38	36,50	0,15	14,41	1,20
Phosphat (PO <sub>4</sub> )		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Rechenwerte	Einheit					
Ionenstärke	mmol/l	5,362		3,125	15,167	1,041
m-Wert	mmol/l	2,445		1,577	5,392	0,168
p-Wert	mmol/l	-0,292		-0,054	-1,333	-1,207
c(DIC)	mmol/l	2,737		1,630	6,724	1,375
pH-Wert <sub>(berechnet)</sub>	—	7,340		7,800	7,000	5,600
pH <sub>C</sub> -Wert	—	7,660		8,050	7,080	7,773
S <sub>I</sub>	—	-0,402		-0,279	-0,121	-4,155
D <sub>C</sub>	mg/l	14,5		3,2	16,3	111,1
						14,0

Beispiel Nr Rechenwerte	Einheit	1	2	3	4	5
$c(H^+)$	mmol/l	4,91E-05	1,68E-05	1,12E-04	2,60E-03	4,59E-05
$c(OH^-)$	mmol/l	6,90E-05	3,02E-04	3,30E-05	1,20E-06	7,39E-05
$c(CO_2)$	mmol/l	2,96E-01	6,10E-02	1,34E+00	1,20E+00	2,70E-01
$c(HCO_3^-)$	mmol/l	2,41E+00	1,55E+00	5,24E+00	1,70E-01	2,36E+00
$c(CO_3^{2-})$	mmol/l	2,14E-03	4,35E-03	2,42E-03	2,45E-06	2,25E-03
$c(Ca^{2+})$	mmol/l	1,33E+00	7,26E-01	3,17E+00	1,49E-01	1,34E+00
$c(Mg^{2+})$	mmol/l	2,21E-01	9,74E-02	6,48E-01	4,97E-02	2,39E-01
$c(SO_4^{2-})$	mmol/l	3,32E-01	1,37E-01	9,63E-01	4,88E-02	2,18E-01
$c(CaHCO_3^+)$	mmol/l	2,63E-02	1,05E-02	1,15E-01	2,45E-04	2,58E-02
$c(CaCO_3)$	mmol/l	1,88E-03	2,56E-03	3,59E-03	3,32E-07	1,97E-03
$c(CaSO_4)$	mmol/l	4,27E-02	1,14E-02	2,07E-01	9,75E-04	2,81E-02
$c(MgHCO_3^+)$	mmol/l	3,94E-03	1,26E-03	2,12E-02	7,36E-05	4,17E-03
$c(MgCO_3)$	mmol/l	1,76E-04	1,96E-04	4,17E-04	6,23E-08	2,00E-04
$c(MgSO_4)$	mmol/l	5,00E-03	1,18E-03	2,99E-02	2,28E-04	3,54E-03
$c(HSO_4^-)$	mmol/l	7,80E-07	1,40E-07	4,29E-06	7,15E-06	4,77E-07
$c(Ca(OH)^+)$	mmol/l	1,13E-06	3,17E-06	1,09E-06	2,60E-09	1,22E-06
$c(Mg(OH)^+)$	mmol/l	1,65E-06	3,53E-06	1,96E-06	7,56E-09	1,91E-06
$c(PO_4^{3-})$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,16E-06
$c(H_3PO_4)$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-07
$c(H_2PO_4^-)$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,22E-02
$c(HPO_4^{2-})$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,65E-02
$c(CaH_2PO_4^+)$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,48E-04
$c(CaHPO_4)$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,95E-03
$c(CaPO_4^-)$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,39E-03
$c(MgH_2PO_4^+)$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,49E-05
$c(MgHPO_4)$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,45E-03
$c(MgPO_4^-)$	mmol/l	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,25E-04

Beispiel Nr		6	7	8	9	10					
Parameter	Einheit										
pH <sub>t</sub>	—	7,86	7,59	7,47	7,30	7,30					
t	°C	15,0	12,0	10,0	15,0	61,0					
t <sub>b</sub>	°C	15,0	12,0	10,0	15,0	61,0					
K <sub>S4,3</sub>	mmol/l	1,66	1,15	2,00	4,25	1,98					
t <sub>t4,3</sub>	°C	15,0	16,0	16,0	15,0	40,0					
K <sub>B8,2</sub>	mmol/l	0,05	0,07	0,18	0,50	0,20					
t <sub>t8,2</sub>	°C	16,0	19,0	16,0	15,0	38,0					
		mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l		
Calcium (Ca)		0,78	31,26	1,30	52,10	1,00	40,08	2,65	106,21	1,00	40,08
Magnesium (Mg)		0,10	2,43	0,25	6,08	0,25	6,08	0,20	4,86	0,18	4,37
Natrium (Na <sup>+</sup> )		0,45	10,35	1,60	36,78	0,20	4,60	0,30	6,90	0,20	4,60
Kalium (K <sup>+</sup> )		0,05	1,95	0,15	5,86	0,06	2,35	0,06	2,35	0,05	1,95
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )		0,28	9,93	0,85	30,14	0,35	12,41	0,75	26,59	0,10	3,55
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		0,00	0,00	0,10	6,20	0,05	3,10	0,05	3,10	0,05	3,10
Sulfat (SO <sub>4</sub> )		0,15	14,41	1,40	134,48	0,20	19,21	0,55	52,83	0,25	24,01
Phosphat (PO <sub>4</sub> )		0,07	6,65	0,00	0,00	0,03	2,85	0,00	0,00	0,03	2,85
Rechenwerte	Einheit										
Ionenstärke	mmol/l	3,217		7,173		4,096		8,886		3,787	
m-Wert	mmol/l	1,676		1,092		1,976		4,194		1,955	
p-Wert	mmol/l	0,092		-0,067		-0,118		-0,478		-0,102	
c(DIC)	mmol/l	1,584		1,159		2,094		4,672		2,057	
pH-Wert <sub>(berechnet)</sub>	—	7,860		7,590		7,470		7,300		7,300	
pH <sub>C</sub> -Wert	—	8,057		8,092		7,883		7,229		7,307	
S <sub>I</sub>	—	-0,221		-0,553		-0,497		0,095		-0,009	
D <sub>C</sub>	mg/l	3,0		5,5		11,5		-7,1		0,3	

Beispiel Nr Rechenwerte	Einheit	6	7	8	9	10
$c(\text{H}^+)$	mmol/l	1,46E-05	2,79E-05	3,61E-05	5,48E-05	5,36E-05
$c(\text{OH}^-)$	mmol/l	3,47E-04	1,48E-04	9,22E-05	9,91E-05	2,18E-03
$c(\text{CO}_2)$	mmol/l	5,18E-02	7,04E-02	1,75E-01	4,88E-01	1,67E-01
$c(\text{HCO}_3^-)$	mmol/l	1,51E+00	1,07E+00	1,90E+00	4,09E+00	1,85E+00
$c(\text{CO}_3^{2-})$	mmol/l	4,89E-03	1,86E-03	2,22E-03	4,03E-03	3,30E-03
$c(\text{Ca}^{2+})$	mmol/l	7,44E-01	1,16E+00	9,62E-01	2,47E+00	9,29E-01
$c(\text{Mg}^{2+})$	mmol/l	9,51E-02	2,29E-01	2,42E-01	1,89E-01	1,66E-01
$c(\text{SO}_4^{2-})$	mmol/l	1,37E-01	1,25E+00	1,79E-01	4,49E-01	2,07E-01
$c(\text{CaHCO}_3^+)$	mmol/l	1,04E-02	1,00E-02	1,55E-02	8,11E-02	2,41E-02
$c(\text{CaCO}_3)$	mmol/l	2,93E-03	1,34E-03	1,51E-03	6,07E-03	7,62E-03
$c(\text{CaSO}_4)$	mmol/l	1,17E-02	1,30E-01	1,79E-02	9,50E-02	3,50E-02
$c(\text{MgHCO}_3^+)$	mmol/l	1,19E-03	1,79E-03	3,52E-03	5,57E-03	3,72E-03
$c(\text{MgCO}_3)$	mmol/l	2,13E-04	1,51E-04	2,14E-04	2,65E-04	5,12E-04
$c(\text{MgSO}_4)$	mmol/l	1,15E-03	1,89E-02	3,16E-03	5,61E-03	7,86E-03
$c(\text{HSO}_4^-)$	mmol/l	1,21E-07	1,71E-06	3,20E-07	1,29E-06	2,12E-06
$c(\text{Ca(OH)}^+)$	mmol/l	3,72E-06	2,11E-06	1,14E-06	3,07E-06	6,10E-05
$c(\text{Mg(OH)}^+)$	mmol/l	3,94E-06	3,57E-06	2,49E-06	1,95E-06	6,64E-05
$c(\text{PO}_4^{3-})$	mmol/l	4,65E-06	0,00E+00	6,44E-07	0,00E+00	3,83E-07
$c(\text{H}_3\text{PO}_4)$	mmol/l	1,55E-08	0,00E+00	3,26E-08	0,00E+00	9,76E-08
$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	mmol/l	9,33E-03	0,00E+00	8,41E-03	0,00E+00	9,46E-03
$c(\text{HPO}_4^{2-})$	mmol/l	4,75E-02	0,00E+00	1,69E-02	0,00E+00	1,48E-02
$c(\text{CaH}_2\text{PO}_4^+)$	mmol/l	4,36E-05	0,00E+00	4,19E-05	0,00E+00	6,66E-05
$c(\text{CaHPO}_4)$	mmol/l	6,59E-03	0,00E+00	2,51E-03	0,00E+00	3,39E-03
$c(\text{CaPO}_4^-)$	mmol/l	4,12E-03	0,00E+00	6,26E-04	0,00E+00	7,20E-04
$c(\text{MgH}_2\text{PO}_4^+)$	mmol/l	1,80E-05	0,00E+00	3,38E-05	0,00E+00	4,19E-05
$c(\text{MgHPO}_4)$	mmol/l	1,67E-03	0,00E+00	1,24E-03	0,00E+00	1,31E-03
$c(\text{MgPO}_4^-)$	mmol/l	6,92E-04	0,00E+00	2,05E-04	0,00E+00	1,85E-04

### 10.3 Relative Genauigkeit

Die Berechnung der Calcitsättigung muss grundsätzlich bei in sich konsistenten Datensätzen eines Wassers für alle Wertepaarkombinationen aus pH-Wert,  $K_S$ - und  $K_B$ -Wert identische Ergebnisse liefern. Rechenprogramme müssen diese als relative Genauigkeit bezeichnete Anforderung erfüllen. Die relative Genauigkeit kann mit jedem beliebigen synthetisch generierten Datensatz geprüft werden. Der Datensatz ist so zu generieren, dass die Anforderungen an die Durchführung des Verfahrens, wie z. B. an die Ladungsbilanz, erfüllt sind.

Zur Durchführung der Prüfung wird ein beliebiger vollständiger Analysendatensatz mit einem Wertepaar  $K_S/K_B$  (z. B.  $K_{S4,3} = 5,39 \text{ mmol/l}$  und  $K_{B8,2} = 1,40 \text{ mmol/l}$ ) und gleichen Temperaturen für die pH-Messung und die Bewertung (z. B.  $10^\circ\text{C}$ ) berechnet. Der berechnete pH-Wert wird danach mit mindestens 3 Nachkommastellen als zusätzliche Eingabegröße verwendet, sodass die Calcitsättigung dann jeweils aus  $K_S/K_B$ , pH/ $K_S$  und pH/ $K_B$  berechnet werden kann. Die Abweichung der Ergebnisse der einzelnen Rechenwege muss innerhalb der geforderten Genauigkeitsgrenzen nach Tabelle 3 liegen.

Tabelle 5 zeigt ein entsprechendes Beispiel.

**Tabelle 5 — Beispiel zur Prüfung der relativen Genauigkeit**

Parameter	Einheit	mmol/l	mg/l
Calcium (Ca)		3,30	132,26
Magnesium (Mg)		0,73	17,74
Natrium ( $\text{Na}^+$ )		2,15	49,43
Kalium ( $\text{K}^+$ )		0,30	11,73
Chlorid ( $\text{Cl}^-$ )		2,45	86,86
Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ )		0,50	31,00
Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ )		1,08	103,74
Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ )		0,06	5,70
	$K_S/K_B$		
$\text{pH}_t$	—	—	7,013
$t$	$^\circ\text{C}$	10,0	10,0
$t_b$	$^\circ\text{C}$	10,0	10,0
$K_{S4,3}$	mmol/l	5,390	5,390
$t_{14,3}$	$^\circ\text{C}$	20,0	20,0
$K_{B8,2}$	mmol/l	1,400	—
$t_{18,2}$	$^\circ\text{C}$	20,0	20,0
Rechenwerte			
Ionenstärke	mmol/l	14,501	14,500
$m$ -Wert	mmol/l	5,391	5,391
$p$ -Wert	mmol/l	-1,182	-1,182
$c(\text{DIC})$	mmol/l	6,574	6,573
$\text{pH-Wert}_{(\text{berechnet})}$	—	7,013	7,013
$\text{pH}_C$ -Wert	—	7,102	7,102
$S_I$	—	-0,135	-0,135
$D_C$	mg/l	17,8	17,8

## 11 Angabe der Ergebnisse

Die Calcitlöse- bzw. -abscheidekapazität  $D_C$  wird in Milligramm je Liter mit einer Dezimalstelle angegeben. Die Bewertungstemperatur  $t_b$  ist in Grad Celsius mit einer Dezimalstelle anzugeben, wenn sie nicht der Wassertemperatur bei der Probenahme entspricht oder wenn keine Wassertemperatur angegeben wird.

Bei Bedarf können weitere Größen (z. B. Sättigungsindex  $S_I$ ) und Aussagen zum Zustand der Calcitsättigung der Wasserprobe angegeben werden.

BEISPIELE       $D_C$       Calcitlöse- / -abscheidekapazität      4,8 mg/l

$t_b$       Bewertungstemperatur      11,4 °C

Das Wasser ist calcitlösend.

$D_C$       Calcitlöse- / -abscheidekapazität      -6,2 mg/l

Das Wasser ist calcitabscheidend.

$D_C$       Calcitlöse- / -abscheidekapazität      2,1 mg/l

## 12 Analysenbericht

Der Analysenbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- Verweisung auf diese Norm (DIN 38404-10);
- Identität der Probe;
- Probenahme, -transport und –vorbereitung;
- Probenaufbereitung (falls zutreffend);
- Angabe des Ergebnisses nach Abschnitt 11;
- jede Abweichung von diesem Verfahren und Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflusst haben können.

## Literaturhinweise

Eberle, S. H., Donnert, D.: *Die Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung.* (1991) Z. Wasser Abwasser Forschung 24, 258 – 268

Spindler, P.: *Die Kalklöstendenz von Trinkwasser.* In: Wasserchemie für Ingenieure. DVGW-Schriftenreihe WASSER Nr 205 (1990). Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Postfach 140151, 53056 Bonn

Plummer, L. N. und Busenberg, E: *The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.* (1982) Geochem. Cosmochim. Acta 46, S. 1011 – 1040

Maier, D. und Grohmann, A.: *Bestimmung der Ionenstärke natürlicher Wässer aus deren elektrischer Leitfähigkeit.* (1977) Z. Wasser Abwasser Forschung 10, S. 9 – 12

Putzien, J.: *Untersuchungen zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten von Calciumcarbonat.* (1980) Z. Wasser Abwasser Forschung 13, Nr. 3, S. 100 – 104

Eberle, S. H.; Hennes, E.-Ch. und Dehnad, F.: *Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen Modells der Hauptkonstituenten des Rheinwassers.* (1982) Z. Wasser Abwasser Forschung 15, Nr. 5., S. 271 – 229

Langelier, W. E.: *Chemical Equilibria in Water Treatment.* (1946), J.Am.Wat. Wks Ass. 38, S. 169

Jacobson, R. L. und Langmuir, D.: *Dissociation constants of calcite and CaHCO<sub>3</sub> from 0 to 50 °C.* (1974), Geochim. Acta 38, S. 301

Grohmann, A.: *Indikatoren des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes.* (1969) Gesundheits-Ingenieur, Zeitschrift für angewandte Hygiene und Gesundheitstechnik in Stadt und Land, 90. Jahrgang, Heft 9, S. 261 – 292

Eberle, S. H.: *A correctness test of the computation of chemical speciation for the main constituents of natural waters.* (1989), Wat. Res. Vol. 23, No. 11., S. 1373 – 1382

Ball, J. W. und Nordstrom, D. K.: *User's manual for wateQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters.* U.S. Geological survey, Open-File Report 91 – 193

Reardon, E. J. und Langmuir, D.: *Thermodynamic properties of the ion pairs MgCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> from 10 to 50 °C.* (1974), American Journal of Science, Vol. 274, S. 599 – 612

DIN 19260, *pH-Messung — Allgemeine Begriffe*

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) — Teil 9: Photometrische Bestimmung von Nitrat (D 9)*

DIN 38406-3, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Kationen (Gruppe E) — Teil 3: Bestimmung von Calcium und Magnesium, komplexometrisches Verfahren (E 3)*

DIN EN ISO 6878, Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Phosphor — Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat

DIN EN ISO 7980, Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Calcium und Magnesium — Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie

DIN EN ISO 10304-1, Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie — Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat

DIN EN ISO 10523, Wasserbeschaffenheit — Bestimmung des pH-Werts

DIN EN ISO 11885, Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

DIN EN ISO 15681-1, Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor mittels Fließanalytik (FIA und CFA) — Teil 1: Verfahren mittels Fließinjektionsanalyse (FIA)

DIN EN ISO 15681-2, Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor mittels Fließanalytik (FIA und CFA) — Teil 2: Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA)

DIN EN ISO 17294-2, Wasserbeschaffenheit — Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) — Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen

ISO 80000-9, Quantities and units — Part 9: Physical chemistry and molecular physics