

Basisvalidierung zur Überarbeitung der Norm DIN 38409-7 (H7) vom Mai 1979 „Bestimmung der Säure- und Basekapazität“

Dieses Validierungspapier gliedert sich in einen allgemeinen Teil, dessen Inhalt sich an das Kapitel DEV A0-2 „Verfahrensentwicklung, Validierung und Qualitätssicherung in der Analytik“ aus der 44. Lieferung der DEV orientiert, und einen experimentellen Teil. Der allgemeine Teil enthält Erläuterungen, die über die in DEV A0-2 verlangten Inhalte hinaus den Analytiker über wichtige Grundlagen informiert. Diese sind in Klammern mit dem nachgestellten Kommentar „Sonderkapitel“ versehen.

Der experimentelle Teil enthält die experimentellen Erfahrungen aus dem Normungsprozess.

Bei Bedarf wird im allgemeinen Teil auf die entsprechenden Abschnitte des experimentellen Teils verwiesen.

Inhalt

Seite

1	Allgemeiner Teil	3
1.1	Allgemeine Angaben	3
1.1.1	Daten zum Verlauf der Überarbeitung	3
1.1.2	Liste der Arbeitskreismitglieder	3
1.1.3	Die Bedeutung des Verfahrens DIN 38409-7 (H7)	4
1.1.4	Gründe für die Überarbeitung des Verfahrens	5
1.2	Anwendungsbereich.....	6
1.2.1	Erfasste Parameter	6
1.2.2	Untere Anwendungsgrenzen	8
1.2.3	Obere Anwendungsgrenzen	9
1.2.4	Untere und obere Anwendungsgrenzen für das Rücktitrationsverfahren (DIN 38409 – H7-4-3).....	10
1.2.5	Untersuchte Matrices	11
1.3	Störungen	12
1.3.1	Was sind Störungen im Sinne der Norm DIN 38409-7 (H7) ?	12
1.3.2	Ab welcher Konzentration an Stör-Ionen sollte das Maskierungsreagenz zugesetzt werden?	13
1.3.3	Bis zu welchen Konzentrationen an Stör-Ionen lässt sich die Ausfällung von Hydroxiden und Carbonaten mit Hilfe des vorgegebenen Zusatzes verhindern?.....	13
1.4	Chemikalien.....	14
1.4.1	Allgemeine Aufzählung der benötigten Chemikalien.....	14
1.4.2	Maskierungsreagenz (Tartrat-Citrat-Lösung)	15
1.4.3	Referenzpufferlösungen nach DIN 19266.....	16
1.5	Zur Frage des Einsatzes des Maskierungsreagenzes Tartrat-Citrat-Lösung im Rahmen der Norm DIN 38409-7 (H7)	16
1.5.1	Ist der Einsatz anderer Komplexbildner möglich?.....	16
1.5.2	Warum wird eine Kombination von Tartrat und Citrat eingesetzt?	17
1.5.3	Bertachtungen zur Stabilität der Komplexe der Tartrats und Citrats.....	18
1.5.4	Sind die eingesetzten Mengen an Maskierungsreagenz ausreichend und sinnvoll?	21
1.5.5	Wie rechtfertigt sich die Einstellung der Tartrat-Citrat-Lösung auf den pH-Wert 7,4?	22
1.6	Geräte.....	25
1.7	Kalibrierung, Richtigkeit und Wiederfindung	25
1.8	Proben / Probenaufbereitung	26
1.8.1	Hinweise zur Probenahme	26
1.8.2	Probenstabilität.....	26
1.9	Probleme bei der Probenuntersuchung	27
1.10	Die Hydratisierung des Kohlenstoffdioxids.....	29
1.11	Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen.....	30
1.11.1	Ringversuch vom 16.04.2002.....	30
1.11.2	Ringversuch vom 19.11.2003.....	31
1.11.3	Ergebnisse der Ringversuche	32
1.12	Literatur	34
2	Experimenteller Teil.....	35
2.1	A. Bestimmung von $K_{B8,2}$: Verluste an Kohlenstoffdioxid durch Pipettieren	35
2.2	B. Bestimmung von $K_{B8,2}$ – 250 mL-Weithals-Standflaschen oder 500 mL- Enghals-Standflaschen?	36
2.3	C. Vergleichsmessungen direkte Titration / Rücktitration	37
2.4	D: Versuche zum Einsatz der Tartrat-Citrat-Lösung in eisenhaltigen reduzierten Grundwässern.....	39
2.4.1	E: Grundsätzliche Probleme bei der Einstellung der Tartrat-Citrat-Lösung nach der alten Vorschrift.....	42
2.5	F: Die Stabilität der Tartrat-Citrat-Lösung und ihre Titrationskurve	44
2.6	G: Ermittlung des optimalen pH-Wertes der Tartrat-Citrat-Lösung durch Verdünnungsversuche mit destilliertem Wasser	50
2.7	H: Optimierung der Tartrat-Citrat-Lösung mit Wasserproben aus der Praxis	53
2.8	I. Untersuchungen zur Haltbarkeit von Wasserproben hinsichtlich der Parameter $K_{B8,2}$ und pH-Wert (Vorbereitung der Ringversuche)	60
2.9	J: Ringversuchsbegleitende Wasseranalysen	65

1 Allgemeiner Teil

1.1 Allgemeine Angaben

1.1.1 Daten zum Verlauf der Überarbeitung

23.11.1999	Gründung des DIN Arbeitskreises 1.16 „Säure- Basekapazität“
14.03.2000	Sitzung im Wasserwerk Wittlaer der Stadtwerke Duisburg AG
10.10.2000	Sitzung im Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe
13.03.2001	Sitzung in Garching, TU München
26.09.2001	Sitzung in Mülheim an der Ruhr, IWW-Mülheim
05.03.2002	Sitzung in Essen, Fa. Aquadosil Wasseraufbereitung GmbH
16.04.2002	Ringversuch Säure-Basekapazität
06.06.2002	DIN NAW I.3 verabschiedet eine vom AK 1.16 erstellte Vorlage zum Entwurf
24.09.2002	Sitzung in Mainz, Schott Glas GmbH
19.11.2002	zweiter Ringversuch Basekapazität
28.02.2003	Ende der Einspruchsfrist zum Entwurf DIN 38409-7 (H7)
19.03.2003	Abschlusssitzung im Wasserwerk Wittlaer

1.1.2 Liste der Arbeitskreismitglieder

Obmann:

Dr. E. Denecke
Stadtwerke Duisburg AG
Postfach 10 13 54
D-47013 Duisburg
Tel: 0203/6 04-18 13
Fax: 0203/6 04-18 88
eMail: denecke@dvv.de

stellvertretender Obmann:

Herr Dr. Rübel
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut
für Wasserforschung Gemeinnützige GmbH
Moritzstraße 26
D-45476 Mülheim an der Ruhr
Tel.: 0208/40303-211
Fax: 0208/40303-80
EMail: a.ruebel@iww-online.de

Herr Dr. F. Th. Lange
DVGW-Technologiezentrum Wasser
(TZW)
Karlsruher Str. 84
D-76139 Karlsruhe
Tel.: 0721/96 78-157
Fax: 0721/96 78-104
eMail: lange@tzw.de

Frau Dr. B. Helmreich
Technische Universität München
Lehrstuhl für Wassergüte- u. Abfallwirtschaft
Am Coulombwall
D-85748 Garching
Tel.: 089/28 91 37 19
Fax: 089/28 91 37 18
eMail:

Herr Dipl.-Ing. W. Knappek
SCHOTT GLAS
Abteilung IHL
Hattenbergstr. 10
D-55122 Mainz
Tel.: 06131/66-5115
Fax: 06131/66-5001
eMail: knappek@schott.de

Herr Dr. A. Dülberg
AQUADOSIL Wasseraufbereitung GmbH
Grasstraße 11
D-45356 Essen
Tel: 0201/8 61 48-32
Fax: 0201/8 61 48-48
eMail: duelberg@aquadosil.de

Herr Dr. H. Woldmann
Handels- und Umweltschutzzlabor
Dr. Kaiser & Dr. Woldmann
Stresemannstr. 313a
D-22761 Hamburg
Tel.: 040/8 53 04-0
-112
Fax: 040/8 53 04-222
eMail: woldmann@novalytik.de

1.1.3 Die Bedeutung des Verfahrens DIN 38409-7 (H7)

Das Verfahren DIN 38409-7(H7) beschreibt die Ermittlung der Pufferungskapazitäten eines Wassers bis zu den pH-Werten 4,3 und 8,2, die als Grundgrößen in die wasserchemische Berechnung des Kohlensäuregleichgewichtes und der Calcitsättigung eines Wassers eingehen. Bekanntermaßen führt die Anhebung des pH-Wertes eines Wassers zu einer Vergleichmäßigung der Korrosionsdichte bei Kontakt mit metallischen Werkstoffen. Hierdurch wird die schutzschichtbildende gleichmäßige Flächenkorrosion begünstigt und die Wahrscheinlichkeit für ungleichmäßige Flächenkorrosion mit Mulden- und Lochfraß vermindert. Bei der Trinkwasseraufbereitung stellt der pH-Wert der Calcitsättigung eines Wassers die natürliche Grenze dar, bis zu der der pH-Wert durch Entsäuerung angehoben werden kann, weil bei höherem pH-Wert eine Calcit ausfällung im nachgeschalteten Verteilungsnetz möglich wird. In Verbindung mit den in DIN 38404-10 (C10) „Calcitsättigung eines Wassers“ beschriebenen Verfahren werden Basisdaten für die Auslegung von Entsäuerungsanlagen ermittelt. Die Entsäuerung eines Wassers ist wegen des damit verbundenen positiven Einflusses auf das Korrosionsverhalten von herausragender wirtschaftlicher Bedeutung.

Unabhängig hiervon liefert das Verfahren DIN 38409-7(H7) bereits ohne rechnerische Weiterverarbeitung wichtige Kenngrößen zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens eines Wassers und über das damit aus gesundheitlicher Sicht bedeutsame In-Lösung-Gehen von Schwermetallionen aus metallischen Werkstoffen. Hier sind in erster Linie die Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 ($K_{S4,3}$) und die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 ($K_{B8,2}$) zu erwähnen. Beide Größen sind an zahlreichen Stellen in das Regelwerk DIN 50930 (Korrosion der Metalle - Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wasser) eingegangen.

Die Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 ist ein angenähertes Maß für die Konzentration an Hydrogencarbonat-Ionen. Diese wirken der unerwünschten ungleichmäßigen Flächenkorrosion entgegen, indem sie anodisch gebildete Wasserstoff-Ionen abfangen, den pH-Wert an der Rohrrinnenwand stabilisieren und Lokalelemente verhindern.

Die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 ist ein angenähertes Maß für die Konzentration an gelöstem Kohlenstoffdioxid. Dieser beeinflusst das In-Lösung-Gehen von Schwermetall-Ionen aus metallischen Werkstoffen. Hier sind insbesondere die im Bereich der Trinkwasser-Installation häufig eingesetzten Materialien feuerverzinkter Stahl und Kupfer zu nennen. Die Löslichkeiten von Zink und Kupfer sowie von Blei und Cadmium als Begleitelemente der Verzinkung nehmen mit steigendem Gehalt an gelöstem Kohlenstoffdioxid zu. Wegen der hiermit verbundenen ungünstigen Einflüsse auf die Qualität des Trinkwassers hat man die ursprünglich als Norm mit rein informativem Charakter konzipierte DIN 50930 bei ihrer Neuauflage im Februar 1993 mit regulativen Aussagen versehen, die die Einsatzgrenzen für feuerverzinkten Stahl (DIN 50930-3) und Kupfer (DIN 50930-5) einschränken. Danach dürfen zum Beispiel seit Februar 1993 neue Trinkwasser-Installationen aus verzinktem Stahl nur noch erstellt werden, wenn $K_{B8,2}$ im örtlich zur Verteilung kommenden Wasser den Wert 0,5 mmol/L unterschreitet.

Zu erwähnen ist, dass die regulativen Aussagen des Regelwerks DIN 50930-1 bis DIN 50930-5 im August 2001 in die neu erstellte Norm DIN 50930-6 (Korrosion der Metalle – Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wasser, Teil 6: Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit) übergeführt worden sind. Die in dieser Norm geforderte Wasseranalyse, die das Wasserversorgungsunternehmen zur Verfügung stellen muss, sieht unter anderem die Bestimmung der Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 und die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 vor.

1.1.4 Gründe für die Überarbeitung des Verfahrens

Die Gründe für die Überarbeitung des Verfahrens beziehen sich in erster Linie auf die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2.

Das Verfahren DIN 38409-7 (H7) in der Fassung vom Mai 1979 berücksichtigt nicht in ausreichendem Maße, dass bei der Titration auf den Endpunkt pH 8,2 der Kontakt der Probe mit der Luft weitgehend zu vermeiden ist.

Hierzu heißt es in Bezug auf die Bestimmung von $K_{B8,2}$ durch direkte Titration in Abschnitt 2.2.7. 1.2.2:

„100 ml Wasser werden blasenfrei in das Titriergefäß (Bild 1) pipettiert.“

Erst bei stark kohlenstoffhaltigem Wasser ($K_{B8,2} > 10$ mmol/L) empfiehlt die Norm ein andere Vorgehensweise. Die Wasserprobe wird unmittelbar in das Gefäß eingefüllt, in dem sie titriert wird. Ein Umfüllen unterbleibt. Anschließend wird Natriumhydroxid-Lösung und Taträt-Citrat-Lösung zugegeben und mit Salzsäure auf den pH-Wert 8,2 zurücktitriert.

Hierzu hieß es im Kapitel 2.2.7.2 (Rücktitration zur Bestimmung von $K_{B8,2}$) im Abschnitt 2.2.7.2.1:

„Da beim Umfüllen der Probe vom Probenahmegefäß in das Titriergefäß Kohlenstoffdioxid entweichen kann, empfiehlt es sich bei stark kohlenstoffhaltigem Wasser ($K_{B8,2} > 10$ mmol/l), die Wasserprobe unmittelbar in das Titriergefäß nach Bild 2 einzufüllen.“

Kohlenstoffdioxid entweicht beim Umfüllen bereits bei wesentlich geringen Kohlenstoffgehalten. Hierzu muss man sich in Erinnerung rufen, dass die Kohlenstoffdioxidkonzentration im Gleichgewicht mit der Luft bei 1013 bar und 10 °C 0,016 mol/m³ beträgt. In Grundwässern sind Kohlenstoffdioxidgehalte von 0,3 bis 2 mol/m³ üblich. Sie sind um ein Vielfaches CO₂-übersättigt. Durch Umfüllen solcher Proben mittels Pipette gehen 10 bis 35 % Kohlenstoffdioxid verloren (siehe experimenteller Teil, Abschnitt A).

Ferner ist der in Abschnitt 2.2.7.2.1 empfohlene Wert für die Umstellung der Arbeitsweise von 10 mmol/L sehr hoch. Für Wasser ab 250 mg/L CO₂ (ca. 6 mmol/L) steht das von FRESSENIUS und QUENTIN [1] im Handbuch für Lebensmittelchemie beschriebene Verfahren zur Verfügung. Hier wird die Kohlensäure um Ausgasungsverluste zu vermeiden bereits am Entnahmeort fixiert, indem die

Wasserprobe in einen mit Reagenzien (Natriumhydroxid-Lösung und Tartrat-Citrat-Lösung) beschickten Kolben abgefüllt wird.

Ein weiterer Schwachpunkt des Verfahrens in der Fassung vom Mai 1979 ist der Einsatz der Tartrat-Citrat-Lösung zur Komplexbildung von Calcium- und Schwermetall-Ionen. In der Praxis wurde das Komplexbildungsreagenz entgegen der Vorschrift in vielen Laboratorien nicht eingesetzt. Die Notwendigkeit seines Einsatzes war für viele Wässer nicht zu erkennen. Hingegen wurde ein schwach gepuffertes Wässern mit geringen Kohlensäuregehalten ($K_{B8,2} < 0,3 \text{ mol/m}^3$) vereinzelt beobachtet, dass der pH-Wert durch den Zusatz des Reagenzes auf über 8,2 angehoben wird und die Basekapazität nicht mehr bestimmbar ist. Es wurde vermutet, dass diese Schwierigkeiten mit der Konditionierung der Tartrat-Citrat-Lösung im Zusammenhang steht. Hierzu heißt es im Kapitel 2.2.6 (Chemikalien) in der Zubereitungsvorschrift für die Tartrat-Citrat-Lösung:

„Die Lösung muss mit Natronlauge bzw. Salzsäure so eingestellt werden, dass 1 ml der Lösung in 100 ml Deionat einen pH-Wert von 8,2 ergibt.“

Diese Anweisung beinhaltet, dass dem Maskierungsreagenz schrittweise Natronlauge bzw. Salzsäure zugesetzt wird, bis mit 1 mL des Reagenzes in 100 mL deionisiertem Wasser ein pH-Wert von 8,2 erreicht wird. Sie wird im weiteren Verlauf dieser Ausführungen 1:100-Test genannt.

1.2 Anwendungsbereich

1.2.1 Erfasste Parameter

Die überarbeitete Norm beschreibt die Ermittlung von vier Parametern und stellt sechs Verfahren für ihre Bestimmung zur Verfügung. Parameter und Verfahren sind wie folgt zugeordnet:

Säurekapazität bis zum pH-Wert 8,2: Verfahren DIN 38409-H7-1

Säurekapazität bis zum pH-Wert 8,2

und

Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3

in einem Arbeitsgang: Verfahren DIN 38409-H7-1

Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3: Verfahren DIN 38409-H7-2

Basekapazität bis zum pH-Wert 4,3 : Verfahren DIN 38409-H7-3

Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2: Verfahren DIN 38409-H7-4-1

Verfahren DIN 38409-H7-4-2

Verfahren DIN 38409-H7-4-3

Die überarbeitete Norm charakterisiert die Anwendungsbereiche wie folgt:

„Das Verfahren DIN 38409-H7-1 nach Abschnitt 4 legt die Bestimmung der Säurekapazitäten bis zu den pH-Werten 8,2 und 4,3 fest und ist anwendbar auf ein Wasser, dessen pH-Wert über 8,2 liegt. In der Praxis handelt es sich überwiegend um weiche bis mittelharte Grund- und Oberflächenwässer mit Säurekapazitäten $K_{S4,3} < 2 \text{ mmol/l}$.

Das Verfahren DIN 38409-H7-2 nach Abschnitt 5 legt die Bestimmung der Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 fest und ist anwendbar auf ein Wasser, dessen pH-Wert über 4,3 liegt.

Das Verfahren DIN 38409-H7-3 nach Abschnitt 6 legt die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 4,3 fest und ist anwendbar auf ein Wasser, dessen pH-Wert unter 4,3 liegt. Im Bereich der

natürlichen Wässer kann es sich hierbei zum Beispiel um ein durch Versauerungsprozesse beeinflusstes Grund- oder Oberflächenwasser handeln.

Das Verfahren DIN 38409-H7-4-1 nach Abschnitt 7 legt die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 ohne Zusatz von Tartrat-Citrat-Lösung fest und ist anwendbar auf ein Wasser, dessen pH-Wert unter 8,2 liegt und in dem keine Störungen durch Ausfällungen von Schwermetallhydroxiden und –carbonaten oder Calciumcarbonat auftreten.

Das Verfahren DIN 38409-H7-4-2 legt die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 mit Zusatz von Tartrat-Citrat-Lösung fest und ist anwendbar auf ein Wasser, dessen pH-Wert unter 8,2 liegt und in dem Störungen durch Ausfällungen von Schwermetallhydroxiden und –carbonaten oder Calciumcarbonat auftreten. Reicht der vorgegebene Zusatz des Maskierungsreagenzes nicht aus, um Ausfällungen zu verhindern, ist das Verfahren nicht anwendbar. Es sei auf das in (1) publizierte maßanalytische Verfahren verwiesen.

Das Verfahren DIN 38409-H7-4-3 legt die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 durch Rücktitration fest. Es ist anwendbar auf ein Wasser, dessen pH-Wert unter 8,2 liegt. Seine Anwendung empfiehlt sich bei Wässern mit hohen Gehalten an Kohlenstoffdioxid ($K_{B8,2} > 2 \text{ mmol/l}$). Reicht der vorgegebene Zusatz des Maskierungsreagenzes nicht aus, um Ausfällungen zu verhindern, ist das Verfahren nicht anwendbar. Es sei auf das in (1) publizierte maßanalytische Verfahren verwiesen.“

Im Verfahren DIN 38409-H7-1 werden die Bestimmungen von $K_{S8,2}$ und $K_{S4,3}$ für solche Wässer in einem Arbeitsgang zusammengefasst, deren pH-Wert über 8,2 liegt. Diese Vorgehensweise ist praxisnah. Bis zum pH-Wert 8,2 wird die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid aus der Luft weitgehend vermieden, indem im Probenahmegefäß mit einer Rührgeschwindigkeit titriert wird, bei der gerade noch kein Wirbel auftritt. Anschließend wird die Rührgeschwindigkeit bis zur Wirbelbildung erhöht, damit CO_2 bei der Titration auf pH 4,3 bis zum Gleichgewicht mit der Luft Ausgasen kann.

$K_{S4,3}$ kann unabhängig vom Ausgangs-pH-Wert auch nach dem Verfahren DIN 38409-H7-2 bestimmt werden. Dies ist von Bedeutung für Wasserproben mit pH-Werten über 8,2, wenn $K_{S8,2}$ nicht bestimmt werden muss. Bei der Titration bis zum pH-Wert 8,3 entsteht hierbei möglicherweise zunächst ein Minderverbrauch durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft. Dieser wird wieder ausgeglichen, weil die entstehenden Hydrogencarbonat-Ionen bei der anschließenden Titration bis zum pH-Wert 4,3 mit erfasst werden.

Bei Titrationen mit Natriumhydroxid-Lösung auf den pH-Wert 8,2 (Bestimmung von $K_{B8,2}$) sind Störungen durch Ausfällung von Calciumcarbonat und/oder Schwermetallhydroxiden und –carbonaten möglich. Diese Störungen machen sich visuell bemerkbar. Wenn sie auftreten, ist das Verfahren mit Zusatz des Maskierungsreagenzes Tartrat-Citrat-Lösung anzuwenden. In der überarbeiteten Norm werden die Arbeitsweisen ohne Zusatz und mit Zusatz von Tartrat-Citrat-Lösung als zwei getrennte Verfahren geführt und der Zusatz nicht mehr, wie in der Fassung vom Mai 1979, pauschal vorgeschrieben. In der Mehrzahl der in Deutschland zur Verteilung kommenden Trinkwässer ist $K_{B8,2}$ störungsfrei bestimmbar. Hingegen hat der Zusatz des Maskierungsreagenzes einen Einfluss auf das Ergebnis der Titration.

Eine in der Praxis häufig auftretende Störung ist das Ausfallen von Eisencarbonaten und –hydroxiden bei der Bestimmung von $K_{B8,2}$. Die Neufassung der Norm benennt keine Stoffmengenkonzentration an Eisen, von der ab das Maskierungsreagenz zugesetzt werden muss. Ein Eisengehalt von 0,2 mg/L kann in weichen Wässern mit geringen Kohlensäuregehalten zu einer Verfälschung führen, während er in Wässern mit hohen Kohlensäuregehalten nicht in Erscheinung tritt. Hier erweist es sich als Vorteil, dass die Neufassung der Norm die Arbeitsweise mit und ohne Maskierungsreagenz in zwei Verfahren aufteilt. Im Grenzfall kann der Anwender in Absprache mit dem Auftraggeber je nach Aufgabenstellung festlegen, welches Verfahren angewendet wird und dies im Prüfbericht kennzeichnen.

1.2.2 Untere Anwendungsgrenzen

Die überarbeitete Norm legt keine unteren Anwendungsgrenzen fest. Sie spricht eine Empfehlung aus:

Die untere Anwendungsgrenze kann sich an der Säure- oder Basekapazität orientieren, die sich aus dem Volumen an zugesetzter Säure oder Base ergibt, das dem zehnfachen Wiederholfehler der eingesetzten Bürette entspricht.

Man wird eine untere Anwendungsgrenze sinnvoller Weise so festsetzen, dass oberhalb dieser Grenze Messungen mit einem Mindestmaß an Präzision bezogen auf das Dosiervolumen möglich sind. Die Präzision einer Bürette wird durch den sogenannten Wiederholfehler charakterisiert und wird über die Wiederholstandardabweichung nach zehnmaliger Entleerung der Bürette bestimmt. Es bleibt dem Anwender überlassen, diese Bestimmung selbst durchzuführen oder auf die Angaben des Herstellers zurück zu greifen. Weil der Wiederholfehler weitgehend unabhängig vom Dosiervolumen ist, wird der relative Zufallsfehler der Dosierung mit kleiner werdendem Dosiervolumen größer.

Der Empfehlung der überarbeiteten Norm folgend, seien im folgenden für zwei handelsübliche Kolbenbüretten der Nennvolumina 5 und 20 mL die unteren Anwendungsgrenzen für unterschiedliche Volumina des Titranden und den Titratorkonzentrationen 0,1 und 0,02 mol/L ermittelt:

Kolbenbürette 1. : Nennvolumen 5 mL
 Wiederholfehler: 5 µL (Herstellerangabe)
 Auflösung 1 µL
 ein Tropfen ca. 30 µL
 Zehnfacher Wiederholfehler 50 µL

Kolbenbürette 2. : Nennvolumen 20 mL
 Wiederholfehler: 10 µL (Herstellerangabe)
 Auflösung 2 µL
 ein Tropfen ca. 20 µL
 Zehnfacher Wiederholfehler: 100 µL

Kolbenbürette 1 (zehnfacher Wiederholfehler 50 µL):

Vorlage	Konzentration Titrator	untere Anwendungsgrenze
mL	mol/L	mmol/L
100	0,1	0,05
100	0,02	0,01
250	0,1	0,02
500	0,1	0,01

Kolbenbürette 2 (zehnfacher Wiederholfehler 100 µL):

Vorlage	Konzentration Titrator	untere Anwendungsgrenze
mL	mol/L	mmol/L
100	0,1	0,1
100	0,02	0,02
250	0,1	0,04
500	0,1	0,02

Das vorzulegende Volumen wurde in der überarbeiteten Norm für Titrations auf den Endpunkt pH 8,2 von 100 mL auf 250 mL angehoben. Probenahme und Titration hat in Glasflaschen mit Schliffstopfen und einem Nennvolumen von mindestens 250 mL zu erfolgen. Die Verwendung von Glasflaschen mit größeren Volumina ist zulässig. In den Laboratorien des Arbeitskreises liegen im praktischen Laborbetrieb auch gute Erfahrungen mit 500 mL Enghals-Standflaschen vor (→ Experimenteller Teil B). Die Notwendigkeit eines Einsatzes von Natriumhydroxid-Lösung der Konzentration 0,02 mol/L, in der Fassung vom Mai 1979 für Verbräuche von weniger als 2 mL 0,1 molarer NaOH festgelegt, ist damit nicht mehr gegeben. Natriumhydroxid-Lösungen der Konzentration 0,02 mol/L sind nicht im Handel erhältlich, müssen selbst hergestellt und eingestellt werden und sind höchst unbeständig in Bezug auf den Kohlenstoffdioxidgehalt der Luft.

1.2.3 Obere Anwendungsgrenzen

Ebenso wie in der Fassung vom Mai 1979 legt die überarbeitete Norm keine oberen Anwendungsgrenzen fest. Sie spricht für ein Verfahren (DIN 38409 – H7-4-3: Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 durch Rücktitration) eine Empfehlung aus.

Dies begründet sich bei den einzelnen Parameter und Verfahren wie folgt:

DIN 38409–H7-1 ($K_{S8,2}$ und $K_{S4,3}$, wenn der pH-Wert über 8,2 liegt):

Die Frage nach einer oberen Anwendungsgrenze ist hier ohne praktische Bedeutung.

Bei pH-Werten über 8,2 weisen Wässer im allgemeinen keine Säurekapazitäten über 2 mmol/L auf, weil sie, sofern sie calciumhaltig sind, zur Ausfällung von Calcit neigen.

DIN 38409–H7-2 ($K_{B4,3}$):

Es gilt die allgemeine Regel, dass das zugesetzte Volumen des Titrators klein bleiben sollte im Vergleich zum Anfangsvolumen der Vorlage. Es bleibt dem Anwender überlassen, bei Bedarf eine höhere Titratorkonzentration zu wählen oder ein größeres Volumen vorzulegen.

DIN 38409–H7-3 ($K_{S4,3}$):

Siehe DIN 38409–H7-1 ($K_{B4,3}$)

DIN 38409–H7-4-1 und DIN 38409–H7-4-2 ($K_{B8,2}$):

Durch die im Verfahren DIN 38409 – H7-4-3 gegebene Empfehlung, bei hohen Gehalten an Kohlenstoffdioxid ($K_{B8,2} > 2$ mmol/L) das Rücktitrationsverfahren zur Bestimmung von $K_{B8,2}$

durchzuführen, wird indirekt eine obere Anwendungsgrenze von 2 mmol/L empfohlen.

Andererseits ergibt sich zwangsläufig eine obere Anwendungsgrenze, weil die Titration in den Probenahmeflaschen durchgeführt wird und somit nur ein begrenztes Volumen für den Zusatz des Titrators zur Verfügung steht. Die überarbeitete Norm legt fest, dass das Nennvolumen der eingesetzten Glasflaschen mindesten 250 mL betragen muss.

In einer 250 mL Weithalsstandflasche bleiben nach dem Entfernen des Schliffstopfens und dem Einsetzen von Rührstab, pH-Einstabmesskette und Temperaturfühler noch ungefähr 22 mL für den Zusatz des Titrators. Damit sind mit 0,1 molarer Natriumhydroxid-Lösung noch $K_{B8,2}$ – Werte bis 8,8 mmol/L bestimmbar.

Bei Verwendung von 500 mL Enghalsflaschen muss nach dem Entfernen des Schliffstopfens zur Vorbereitung auf die Titration noch ein bestimmtes Volumen mittels Pipette entnommen werden, um Platz für den Zusatz des Titrators zu schaffen. In den Laboratorien des Arbeitskreises wurden 20 mL entnommen (siehe experimenteller Teil, Abschnitt B). Nach dem Einsetzen von Rührstab, pH-Einstabmesskette und Temperaturfühler bleibt ein Volumen von ungefähr 20 mL. Mit 0,1 molarer Natriumhydroxid-Lösung sind damit $K_{B8,2}$ – Werte bis 4 mmol/L bestimmbar.

1.2.4 Untere und obere Anwendungsgrenzen für das Rücktitrationsverfahren (DIN 38409 – H7-4-3)

Die überarbeitete Norm gibt folgende Empfehlung für die Anwendung des genannten Verfahrens:

„Seine Anwendung empfiehlt sich bei hohen Gehalten an Kohlenstoffdioxid ($K_{B8,2} > 2$ mmol/L).“

Sie macht keine Aussage zu einer oberen Anwendungsgrenze.

Rücktitrationsverfahren bieten sich insofern bei Wasser mit höheren Gehalten an Kohlenstoffdioxid an, als die Wasserproben hier bei direkter Titration mit Hydroxid-Lösung über eine relativ lange Zeit an CO_2 gegenüber der Atmosphäre übersättigt bleiben und damit eine größere Wahrscheinlichkeit für Ausgasungsverluste gegeben ist.

Bei Rücktitrationsverfahren wird die Kohlensäure zunächst mit Natriumhydroxid-Lösung fixiert und das überschüssige Hydroxid anschließend mit Salzsäure zurücktitriert. Die Norm DIN 38409-7 (H7) in der Fassung vom Mai 1979 empfiehlt das von ihr festgesetzte Rücktitrationsverfahren ab $K_{B8,2} > 10$ mmol/L. Dieser Wert erscheint zu hoch, weil für Wasser ab 250 mg/L CO_2 (ca. 6 mmol/L) bereits das von FRESSENIUS und QUENTIN [1] im Handbuch für Lebensmittelchemie beschriebene Verfahren empfohlen wird. Es dient zur Bestimmung der Quellsäure in Mineralquellen und ist zur Bestimmung von Kohlensäurekonzentrationen bis 5000 mg/L (ca. 110 mmol/L) ausgelegt. Die Kohlensäure wird hier vor Ort fixiert, weil sich Wasserproben aus kohlensäurereichen Mineralquellen nicht ohne Kohlenstoffdioxidverluste transportieren und lagern lassen: 25 mL Natriumhydroxid-Lösung der Konzentration 0,25 mol/L vermischt mit 5 mL Tartrat-Citrat-Lösung werden in einem Kolben mit speziell konstruiertem Einlaufstutzen vorgelegt und 50 mL Probenwasser am Ort der Entnahme zugegeben. Im Labor wird mit 0,25 molarer Salzsäure titriert. Bei den genannten Anwendungsgrenzen von 6 beziehungsweise 110 mmol/L liegt ein Säureverbrauch von 23,8 beziehungsweise 3 mL vor. Im Konzentrationsbereich von 500 mg/L (ca. 11 mmol/L) bis 5000 mg/L (ca. 110 mmol/L) liegen Untersuchungen zur Richtigkeit vor [5].

Die Aufgabe, Analysenvorschriften für die Untersuchung von Mineralwässern zu erstellen, wird in Deutschland von einer Arbeitsgruppe nach § 35 Lebensmittelgesetz unter Leitung von Herrn Dr. Sanitz vom Institut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin wahrgenommen. Aufgabe des Arbeitskreis 1.16 konnte es lediglich sein, ein Verfahren für Bestimmungen bis in den Bereich 6 bis 10 mmol/L zu Verfügung zu stellen.

Von den Mitgliedern des Arbeitskreises wurden im Konzentrationsbereich 0,5 bis 2 mmol/L

Vergleichsuntersuchungen zwischen direkter Titration und Rücktitration durchgeführt (siehe Experimenteller Teil, Abschnitt C). Im Hinblick auf Ausgasungsverluste geben diese Untersuchungen keinen Anlass eine obere Anwendungsgrenze für das direkte Titrationsverfahren im Konzentrationsbereich unter 2 mmol/L festzulegen. Die Empfehlung, das Rücktitrationsverfahren ab 2 mmol/L einzusetzen, hat einen praktischen Hintergrund: Dieses Verfahren beansprucht bei entsprechender Gestaltung weniger Zeit als die direkte Titration (siehe Experimenteller Teil, Abschnitt C).

Da in den Laboratorien des Arbeitskreises Wasserproben mit mehr als 2 mmol/L Kohlensäure nur selten anfallen, wurden Kontakte zu Anwendern aus dem Bereich der Mineralwasseranalytik geknüpft. Mit den Mitarbeitern der nachfolgenden Laboratorien gab es einen fernmündlichen Erfahrungsaustausch:

Herrn Dipl.-Ing. Zerbe, Institut Fresenius Chemische und Biologische Laboratorien GmbH, am 15.03.2000

Herrn Dr. Baumann, Technische Universität München, Lehrstuhl für Wasserchemie, am 23.05.2000

Frau Kruhm-Pimpl, Chemisches- und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe, am 25.05.2000

Herr Dr. Eichinger, Fa. Hydroisotop GmbH, 85301 Schweitenkirchen, am 26.05.2000

Alle Ansprechpartner sprachen sich dafür aus, keinen festen Wert für die Trennung zwischen dem Verfahren der direkten Titration und dem Rücktitrationsverfahren anzugeben, weil hier jeder Anwender am besten weiß, wie er die Bestimmungen mit den bei ihm anfallenden Probearten durchführt. Herr Dr. Eichinger gab zu bedenken, dass man auch die Temperatur als Einflussgröße auf Ausgasungsverluste berücksichtigen müsse.

Aus ähnlichen Überlegungen heraus wurde keine Aussage zu einer oberen Anwendungsgrenze für das Verfahren DIN 38409-H7-4-3 gemacht. Eine solche Angabe oder Empfehlung müsste in Zusammenarbeit mit Laboratorien aus dem Mineralwasserbereich erarbeitet werden. Derzeit gibt es keine gesetzlichen Regelungen, die hierfür einen Bedarf erkennen lassen.

Das Verfahren DIN 38409-H7-4-3 lässt keine Wahlmöglichkeit hinsichtlich des Einsatzes der Taträtr-Citrat-Lösung. Der Zusatz des Maskierungsreagenzes wird vorgeschrieben, weil durch die Zugabe eines Überschusses an Hydroxid-Lösung eine hohe Wahrscheinlichkeit für eine Störung durch Calcitnussfällungen gegeben ist.

1.2.5 Untersuchte Matrices

Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2:

Auf diesem Parameter lag der Schwerpunkt der Untersuchungen.

In den Hausaufgaben wurden überwiegend Wasserproben bearbeitet, die im Routinebetrieb der Laboratorien des Arbeitskreises anfielen: Trinkwässer, Rohwässer aus der Trinkwassergewinnung und Grundwässer aus der allgemeinen Grundwassergüteüberwachung. Vereinzelt kamen auch Abwasserproben und Proben aus dem Rhein zum Einsatz.

Mit einigen Probearten lagen zum Beispiel durch die routinemäßige Untersuchung am Wasserwerksausgang bereits seit Jahren Erfahrungen vor. Viele Proben konnten durch chemische Vollanalysen (Mindestumfang nach DIN 50930-6) charakterisiert werden.

Im Hinblick auf mögliche Störungen durch Calcium-Ionen und Schwermetall-Ionen lieferten die Proben aus der Grundwassergüteüberwachung die interessantesten Matrices. Es konnten sehr harte Grundwässer mit Gesamthärten bis zu 7,7 mmol/L (43 °dH) und Säurekapazitäten bis zu 8 mmol/L (21 °dH Carbonathärte) einbezogen werden. In bezug auf Schwermetall-Ionen standen nur eisenhaltige Wässer zur Verfügung. Untersucht wurden reduzierte Grundwässer mit bis zu 25 mg/L an zweiwertigem Eisen und bis zu 2 mg/L Mangan.

Die höchsten Werte für die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 lagen bei 2,5 mmol/L. Natürliche Wässer mit höheren Kohlenstoffdioxidgehalten standen dem Kreis nicht zur Verfügung. Auf die Bearbeitung künstlich angereicherter Proben wurde aus den im vorhergehenden Kapitel genannten Gründen verzichtet.

Bestimmung der Säurekapazität bis zu den pH-Werten 4,3 und 8,2:

Es bestand kein Anlass zur Bearbeitung von Proben in Form von Hausaufgaben. Wegen der großen praktischen Bedeutung der Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 für die Beurteilung der Korrosionsverhaltens eines Wassers wurde dieser Parameter in einen Ringversuch einbezogen.

Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 4,3:

Mit diesem Parameter gab es keine praktischen Erfahrungen in den Laboratorien des Arbeitskreises und es wurde auch hier die Diskussion mit Anwendern gesucht. In Deutschland konnte nur ein Ansprechpartner ausfindig gemacht werden.

Die Kontaktaufnahme erfolgte über den Artikel „Sampling Method for the Determination of Total Inorganic Carbon (TIC) in Strongly Acidic Waters“ von Zippel, Titell und von Tümping in Acta hydrochim. hydrobiol. 29 (2001) 5, 309-312.

Herr Dr. von Tümpling konnte auf Herrn Dr. Friese, Abteilungsleiter „Limnologie & Prozessmodellierung“ am UFZ-Umweltforschungszentrum, Sektion Gewässerforschung, Magdeburg, verweisen, in dessen Labor umfangreiche Erfahrungen mit der Bestimmung von $K_{B4,3}$ vorliegen.

Herr Dr. Friese teilte am 16.07.2002 per e-Mail mit:

„Bei der ersten Durchsicht Ihres Entwurfes ist mir kein Fehler aufgefallen und ich war beeindruckt über die Ausführlichkeit und Genauigkeit.“

Auf die Bitte von Herrn Dr. Denecke, die Norm noch einmal gründlich durchzusehen und ergänzungs- und korrekturbedürftige Angaben mitzuteilen, kam am 13.08.2002 die nachfolgende Antwort von Herrn Dr. Friese:

„Ich habe im Moment keinen Ergänzungs- oder Korrekturbedarf an der derzeitigen Fassung. Auch unsere technischen Mitarbeiter/innen, denen ich Ihren Entwurf zum Gegenlesen gegeben hatte, waren voll Lobes für Ihren Entwurf.“

1.3 Störungen

1.3.1 Was sind Störungen im Sinne der Norm DIN 38409-7 (H7) ?

Die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 wird häufig mit dem Gehalt an gelöstem Kohlenstoffdioxid und die Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 häufig mit der Konzentration an Hydrogencarbonat-Ionen gleichgesetzt. Dies ist in vielen Wässern näherungsweise richtig. Grundsätzlich jedoch handelt es sich um summarische Kenngrößen, in die neben der Kohlensäure und ihren Anionen auch die Komponenten anderer Puffersysteme eingehen. Die überarbeitete Norm unterstützt den Anwender bei der Bewertung der Titrationsergebnisse, in dem sie die gängigen Wasserinhaltsstoffe aufzählt, die bei der jeweiligen Titration miterfasst werden.

Störungen im Sinne der Norm DIN 38409-7(H7) beziehen sich nicht auf Stoffe, die miterfasst werden, sondern auf Einflüsse, die zu einer Änderung der zu bestimmenden Pufferkapazität gegenüber der ursprünglich entnommenen Probe bei Transport, Lagerung oder Titration führen. Ein große Rolle spielt die Störung durch Ausfällung von Calciumcarbonat und/oder Schwermetallhydroxiden und-carbonaten. Bei der Titration mit Natriumhydroxid-Lösung auf den pH-Wert 8,2 können diese Ausfällungen durch den Zusatz des Maskierungsreagenzes Tartrat-Citrat-Lösung nach den Abschnitten 8.5.5 beziehungsweise 9.5.5 der überarbeiteten Norm unterbunden werden.

Tartrate und Citrate bilden Komplexe mit Erdalkali- und Schwermetall-Ionen, verändern aber ihrerseits als Salze schwacher Säuren die Pufferkapazitäten der Wasserprobe. Entsprechend beobachtet man, dass das Maskierungsreagenz die Bestimmung von $K_{B8,2}$ durch einen Eigenverbrauch an Natriumhydroxid-Lösung verfälscht (siehe experimenteller Teil, Abschnitt G). Mit der Einstellung der Tartrat-Citrat-Lösung auf den pH-Wert 7,4 wird dieser Eigenverbrauch gering gehalten. Nähere Einzelheiten hierzu sind dem Sonderkapitel „ Zur Frage des Einsatzes des Maskierungsreagenzes Tartrat-Citrat-Lösung im Rahmen der Norm DIN 38409-7 (H7)“ zu entnehmen.

In der Regel sind in der Natur vorkommende Wässer mit pH-Werten zwischen 4,3 und 8,2 calciumhaltig und durch Hydrogencarbonat-Ionen gepuffert. Wenn in diesen Wässern mit Hydroxid-Lösungen auf den pH-Wert 8,2 titriert wird, werden sie zwangsläufig kalkabscheidend. Damit ist die Gefahr einer Störung durch Ausfällung von Calciumcarbonat nach der Reaktionsgleichung



immer gegeben. Durch das gebildete Kohlenstoffdioxid wird $K_{B8,2}$ überbestimmt. In der Praxis wird diese Störung zum Beispiel bei sehr harten Wässern häufig beobachtet. In der Mehrzahl der Wässer tritt sie nicht auf. In der überarbeiteten Norm wurde daher der Zusatz des Maskierungsreagenzes nicht grundsätzlich und damit gewissermaßen vorbeugend vorgeschrieben.

Eine weitere häufig vorkommende Störung ist das Auftreten von Fällungsprodukten des zwei- und dreiwertigen Eisens in Wasserproben mit reduzierten Grundwässern. Für nähere Einzelheiten sei hier auf den Abschnitt D des experimentellen Teils verwiesen. In Wittlaer wurden Wässer mit Gehalten von

5 bis 26 mg/L an zweiwertigem Eisen untersucht. Grundsätzlich ist hier die Erkennung des Endpunktes erschwert, weil die Eisenausfällung bis zum pH-Wert 8,2 unvollständig bleibt und der pH-Wert infolge weiterer Ausfällungen nach ein bis zwei Minuten wieder absinkt. In den Wittlaerer Proben wurden bis zum pH-Wert 8,2 nur 27 bis 33 % des Eisens gefällt. Es ist nicht möglich bei der Bestimmung von $K_{B8,2}$ auf den Zusatz des Maskierungsreagenzes zu verzichten und anschließend mit Hilfe des Eisengehaltes einen $K_{B8,2}$ -Wert für die ungestörte Probe rechnerisch zu ermitteln.

Ein andere Frage ist, ab welcher Konzentration an Stör-Ionen das Maskierungsreagenz eingesetzt werden sollte.

1.3.2 Ab welcher Konzentration an Stör-Ionen sollte das Maskierungsreagenz zugesetzt werden?

Angaben hierzu findet man in der Literatur bei HÄSSELBARTH [2]. Auf Seite 159 des zitierten Artikels erscheint unter dem Kapitel G.1, Bestimmung des Gehaltes an freier Kohlensäure bei elektrometrischer Endpunktkontrolle, der Hinweis:

„Mehr als 3 mg/l Eisen-Ionen und Karbonathärten über 10 °dH wirken störend.“

Die Neufassung der Norm macht keine Aussage zu einer Eisenkonzentration, von der ab das Maskierungsreagenz zugesetzt werden sollte. Ein Eisengehalt von 0,2 mg/L kann präzise ermittelte Basekapazitäten in weichen Wässern mit geringen Kohlensäuregehalten verfälschen, während er in kohlenstaurereichen Wässern vernachlässigbar ist. Da die überarbeitete Norm für die Arbeitsweise mit und ohne Maskierungsreagenz zwei verschiedene Verfahren festgesetzt hat (DIN 38409 –H7-4-1 und DIN 38409-H7-4-2), kann der Anwender in Absprache mit dem Auftraggeber in solchen Fällen vereinbaren, welches Verfahren angewendet wird und dies im Prüfbericht dokumentieren.

Die Angabe *„...und Karbonathärten über 10 °dH wirken störend.“* Bezieht sich auf die mögliche Störung durch Ausfällung von Calciumcarbonat bei der Titration mit Hydroxid-Lösung.

Eine Carbonathärte von 10 °dH entspricht einer Säurekapazität $K_{S4,3}$ von 3,6 mol/m³.

Die Laboratorien des Arbeitskreises konnten nicht bestätigen, dass in Wässern mit mehr als 10 °dH Carbonathärte generell Calcit ausfällungen auftreten. In Wittlaer werden calcitgesättigte Wässer mit Carbonathärten von 12 bis 14 °dH und Calciumgehalten von 120 bis 140 mg/L regelmäßig titriert. Obwohl diese Wässer bei Ausgangs-pH-Werten von 7,2 bis 7,3 bereits nach der ersten Hydroxid-Zugabe calcitübersättigt sind, fällt kein Calciumcarbonat aus. Nach dem umfangreichen Datenmaterial aus Mülheim werden Calcit ausfällungen erst bei Wässern mit Carbonathärten von mehr als 16 °dH beobachtet.

Die Carbonathärte wird nicht alleine für das Auftreten von Calcit ausfällungen ausschlaggebend sein. Weitere Kriterien sind der gleichzeitig vorliegende Calciumgehalt und die bei Beginn der Titration vorhandene Ausgangslage in Bezug auf die Calcitsättigung. Huminstoffe können die Ausfällung von Calciumcarbonat verzögern. Auch sind Einflüsse über suspendierte Feststoffe als Kristallisationskeime und über die Arbeitsweise denkbar. Ein zu schnelle Hydroxid-Zugabe kann über das Auftreten von größeren lokalen Übersättigungen Ausfällungen bewirken.

In der überarbeiteten Norm werden in Bezug auf die mögliche Störung durch Calcit ausfällungen keine Angaben darüber gemacht, ab wann das Maskierungsreagenz zugesetzt werden sollte. Es bleibt in der Verantwortung des Anwenders den Einsatz des Maskierungsreagenzes bei Bedarf zu berücksichtigen. Diese Regelung entspricht der in den meisten Laboratorien geübten Praxis.

1.3.3 Bis zu welchen Konzentrationen an Stör-Ionen lässt sich die Ausfällung von Hydroxiden und Carbonaten mit Hilfe des vorgegebenen Zusatzes verhindern?

Die Ausgangsmengen und das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten des Maskierungsreagenzes wurden aus der Fassung vom Mai 1979 unverändert übernommen.

Es handelt sich um eine äquimolare Mischung von Kaliumnatriumtartrat und tri-Natriumcitrat mit einer Gesamtkonzentration (Summe Tartrat und Citrat) von 1 mol/L. Diese wird der Probe im Verhältnis

1:100 zugesetzt. Damit liegt die Konzentration der Komplexbildner in der Titrationsvorlage bei 10 mmol/L. Sie ist auf Konzentrationen an Stör-Ionen abgestimmt, die in Trinkwässern und Grundwässern im Allgemeinen auftreten. Ein sehr hartes Grundwasser von 30 °dH mit einem Gehalt von 20 mg/L an gelöstem zweiwertigem Eisen beträgt die Summe der möglichen Stör-Ionen 5,7 mmol/L. Damit ist in der Mehrzahl der Wässern aus den genannten Bereichen ein Überschuss von Komplexbildnern gewährleistet. Erfahrungsgemäß reicht er aus um störende Ausfällungen zu verhindern.

Wenn der Zusatz des Maskierungsreagenzes nicht ausreichen sollte, liegen wahrscheinlich Konzentrationen an Stör-Ionen vor, wie sie in Mineralwässern üblich sind. Bei der Bestimmung der Quellenkohlenensäure in Mineralwässern trägt man der höheren Konzentration an Stör-Ionen dadurch Rechnung, dass man die Tartrat-Citrat-Lösung der Probe im Verhältnis 1:10 zusetzt [1]. Entsprechend beträgt die Konzentration der Komplexbildner in der Titrationsvorlage 100 mmol/L.

Die überarbeitete Norm gibt daher im Kapitel 1 "Anwendungsbereiche" in den Ausführungen zu den Verfahren DIN 38409- H7- 4-2 und DIN 38409- H7- 4-3 (Rücktitration) den Hinweis:

„Reicht der vorgegebene Zusatz des Maskierungsreagenzes nicht aus, um Ausfällungen zu verhindern, ist das Verfahren nicht anwendbar. Es wird auf das in [1] publizierte maßanalytische Verfahren verwiesen.“

Grundsätzlich sind die Komplexverbindungen der Tartrate und Citrate mit Erdalkali- und Schwermetall-Ionen auch in Gegenwart eines Überschusses an Komplexbildnern zeitlich nicht stabil. Nach mehr oder weniger langen Wartezeiten bilden sich die thermodynamisch stabileren Hydroxide. Hierzu liegen von VON DER HEIDE [3] systematische Untersuchungen vor. Dieses Verhalten wird bei Betrachtungen zur Stabilität der Komplexe verständlich. Nähere Ausführungen hierzu sind dem Sonderkapitel „Zur Frage des Einsatzes des Maskierungsmittels Tartra-Citrat-Lösung im Rahmen der Norm DIN 38409-H7“ zu entnehmen.

Bei der Schutzwirkung der Tartrate und Citrate handelt es sich um einen kinetisch kontrollierten Vorgang, der sich einer thermodynamischen Kalkulierbarkeit entzieht.

Die überarbeitete Norm macht daher keine Angaben darüber, bis zu welcher Konzentration an Stör-Ionen die Ausfällung von Hydroxiden und Carbonaten verhindert wird.

1.4 Chemikalien

1.4.1 Allgemeine Aufzählung der benötigten Chemikalien

Es werden die nachfolgenden Reagenzien und Chemikalien benötigt:

Natriumhydroxid-Lösung $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$

Natriumhydroxid-Lösung $c(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/L}$

Natriumhydroxid-Lösung $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/L}$

Salzsäure $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$

Referenzpufferlösungen nach DIN 19266

Kaliumnatriumtartrat- Tetrahydrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

tri- Natriumcitrat- Dihydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Alle aufgezählten Chemikalien und Reagenzien einschließlich der Säuren und Basen mit den genannten Stoffmengenkonzentrationen sind im Handel erhältlich. Zur Herstellung des Maskierungsreagenzes Tartrat-Citrat-Lösung wird Deionisat der Qualität 2 nach DIN ISO 3696 (Leitfähigkeit $< 0,1 \text{ mS/m}$) benötigt.

1.4.2 Maskierungsreagenz (Tartrat-Citrat-Lösung)

Für die Ausgangskomponenten der Tartrat-Citrat-Lösung, Kaliumnatriumtartrat- Tetrahydrat und tri-Natriumcitrat- Tetrahydrat, reicht die Verwendung von Material mit der Spezifikation „zur Analyse“ aus.

Die Firma Merck KGaA macht folgende Angaben zur Löslichkeit in Wasser:

Kaliumnatriumtartrat- Tetrahydrat : 630 g/L bei 20 °C

tri- Natriumcitrat- Dihydrat : 922 g/L bei 25 °C

Für beide Substanzen werden vom Hersteller von jeder hergestellten Charge die pH-Werte in einer wässrigen Lösung geprüft, in der 5 g Substanz in 100 mL Wasser gelöst sind.

Der Hersteller Merck KGaA garantiert in Übereinstimmung mit verschiedenen Standardwerken (ACS, PH-Eur und Merck Standards) in den Lösungen der Konzentration 5 % nachfolgende Toleranzen für den pH-Wert:

Kaliumnatriumtartrat- Tetrahydrat : pH-Wert (5 %ige Lösung) : 7 - 8

tri- Natriumcitrat- Dihydrat : pH-Wert (5 %ige Lösung) : 7,5 - 9

Die Ursache für die Schwankungsbreiten der pH-Werte der wässrigen Lösungen liegt im Herstellungsverfahren: Wässrige Lösungen der zu Grunde liegenden Säuren (Weinsäure und Citronensäure) werden im Falle des Tartrats auf einen pH-Bereich zwischen 7 und 8 im und im Falle des Citrats auf einen pH-Bereich zwischen 7,5 und 9 mit Alkalihydroxid-Lösung eingestellt. Außerdem weisen die zur Neutralisation verwendeten Hydroxid-Lösungen unter Umständen noch einen geringen Carbonatgehalt (<0,1 %) auf, so dass die Endprodukte noch Spuren von Hydrogencarbonat enthalten können.

Das im Rahmen der überarbeiteten Norm DIN 38409-H7 benötigte Maskierungsreagenz wird nach folgender Vorschrift aus Kaliumnatriumtartrat- Tetrahydrat und tri- Natriumcitrat- Dihydrat zubereitet:

„- 282 g Kaliumnatriumtartrat- Tetrahydrat ($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$), zur Analyse, und 294 g tri-Natriumcitrat- Dihydrat ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$), zur Analyse, in 2 L Deionisat der Qualität 2 nach DIN ISO 3689 (Leitfähigkeit < 0,1 mS/m) lösen.

In dieser Lösung stellt sich erfahrungsgemäß ein pH-Wert zwischen 7,5 und 8,5 ein.

- Durch Zusatz von Salzsäure $c(HCl) = 0,1 \text{ mol/L}$ auf den pH-Wert 7,4 einstellen.

Die Lösung ist, im luftdicht verschlossenen Gefäß im Kühlschrank aufbewahrt, über mehrere Monate haltbar.“

Hierbei wurden die Mengen für die Herstellung des Reagenzes aus der Vorschrift der DIN 38409- H7 vom Mai 1979 nach kritischer Überprüfung durch Literaturstudium und theoretische Überlegungen übernommen. Nähere Einzelheiten hierzu sind dem Sonderkapitel „ Zur Frage des Einsatzes des Maskierungsreagenzes Tartrat-Citrat-Lösung im Rahmen der Norm DIN 38409-H7“ zu entnehmen.

Die Aussage *„In dieser Lösung stellt sich erfahrungsgemäß ein pH-Wert zwischen 7,5 und 8,5 ein“* resultiert aus den Erfahrungen der Mitglieder des Arbeitskreises bei der Herstellung des Maskierungsreagenzes im Rahmen der Hausaufgaben und erklärt sich aus dem Herstellungsverfahren der Ausgangskomponenten.

Zur Frage der Stabilität und zur Aufbewahrung der Tartrat-Citrat-Lösung sei auf den Abschnitt F des experimentellen Teils verwiesen.

Die Einstellung auf den pH-Wert 7,4 bedeutet eine Abweichung von der in der Fassung vom Mai 1979 vorgegebenen Konditionierungsvorschrift. Diese beinhaltet, dass dem Maskierungsreagenz schrittweise Natronlauge bzw. Salzsäure zugesetzt wird, bis mit 1 mL des Reagenzes in 100 ml deionisiertem Wasser ein pH-Wert von 8,2 erreicht wird.

Die Probleme, die in der Praxis bei der Anwendung der so hergestellten Tartrat-Citrat-Lösungen auftreten, sind im experimentellen Teil, Abschnitt E, erläutert. Der Weg, der zur Entscheidung zur Einstellung auf den pH-Wert 7,4 in der überarbeiteten Norm führte, ist im experimentellen Teil in den Abschnitten F und H nachzuvollziehen. Im informativen Anhang A der überarbeiteten Norm heißt es abschließend:

„Mit Rücksicht auf weiche bis mittelharte Wässer mit geringen Gehalten an Kohlenstoffdioxid ($K_{B\ 8,2} < 0,2$ mmol/l, siehe Wässer 1 und 2) wurde der pH-Wert des in der vorliegenden Norm anzuwendenden Maskierungsreagenzes auf 7,4 festgelegt. Für andere Wässer (siehe Wässer 3 und 4) sind Unterbestimmungen in der Größenordnung 0,02 bis 0,03 mmol/l in Kauf zu nehmen.“

1.4.3 Referenzpufferlösungen nach DIN 19266

Referenzpufferlösungen werden nach den Rezepturen des NBS (National Bureau of Standard Washington) hergestellt. Hierbei handelt es sich um die genauesten und alterungsbeständigsten Pufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen. Sie sind im Handel erhältlich. In der Praxis werden hauptsächlich die folgenden Lösungen eingesetzt:

Referenzpufferlösung C, pH(S) = 4,00 (25°C)

Referenzpufferlösung D, pH(S) = 6,86 (25°C)

Referenzpufferlösung F, pH(S) = 9,18 (25°C)

Der hohe Anspruch an die Genauigkeit der Referenzpufferlösungen rechtfertigt sich, weil die Pufferkapazitäten eines Wassers bis zu den pH-Werten 4,3 und 8,2 in Verbindung mit dem pH-Wert als Grundgrößen für die Berechnung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes und der Calcitsättigung eines Wassers benötigt werden. Eine richtige Bestimmung des pH-Wertes ist Voraussetzung für eine richtige Bestimmung der Pufferkapazitäten und der Berechnung der genannten wasserchemischen Gleichgewichte mit Auswirkungen bis hin zur Auslegung von großtechnischen Anlagen zur Entsäuerung eines Wassers.

Bei der Bestimmung des pH-Wertes muss ebenso wie bei der Bestimmung der Pufferkapazitäten bis zum pH-Wert 8,2 auf die Vermeidung eines Luftkontaktes geachtet werden. In der Praxis verknüpft man daher die Bestimmung des pH-Wertes mit der Bestimmung der Pufferkapazität bis zum pH-Wert 8,2, indem man den pH-Wert misst, wenn das Probenahmegefäß auf dem Magnetrührer steht und mit pH-Einstabmesskette und Thermometer versehen ist.

1.5 Zur Frage des Einsatzes des Maskierungsreagenzes Tartrat-Citrat-Lösung im Rahmen der Norm DIN 38409-7 (H7)

- 1) In Verbindung mit dem Einsatz des Reagenzes sind folgende Fragen zu beantworten:
- 2) Ist der Einsatz anderer Komplexbildner möglich?.
- 3) Warum wird eine Kombination von Tartrat und Citrat eingesetzt?
- 4) Sind die eingesetzten Mengen des Maskierungsreagenzes ausreichend?
Ist die Richtigkeit der mit Zusatz erzielten Ergebnisse überprüfbar?
- 5) Wie rechtfertigt sich die Einstellung der Ausgangslösung auf den pH-Wert 7,4?

1.5.1 Ist der Einsatz anderer Komplexbildner möglich?

Aus der qualitativen Analyse ist seit ca. 100 Jahren bekannt, dass Weinsäure und Citronensäure die Ausfällung von Schwermetallhydroxiden verhindern. Der Einsatz von Tartraten und Citraten zur Verhinderung von Ausfällungen bei der Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern geht zurück auf Arbeiten von VON DER HEIDE [3] und DIETL [4] aus den Jahren 1911 bis 1913.

Etwa 40 bis 50 Jahre später wurde die Anwendung der Aminopolycarbonsäuren (den sogenannten Komplexonen) in der chemischen Analytik üblich, deren bekanntester Vertreter die Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) ist. Die Verbindungen sind, wie ein Blick auf die nachstehende Tabelle zeigt, mit pK_{s1} -Werten zwischen 9 und 12 nicht für einen Einsatz bei der Basekapazitätsbestimmung geeignet. Beim pH-Wert 8,2 liegen sie überwiegend in Form ihrer einfach protonierten Anionen vor. Bei der Komplexbildung mit Metallkationen wird dieses Proton freigesetzt und bewirkt dadurch einen unerwünschten Mehrverbrauch an Natriumhydroxid-Lösung.

Tabelle 1:

Die pK_s -Werte mehrerer gebräuchlicher Komplexone und die des Tartrats und des Citrats im Vergleich, Bezugstemperatur: 20°C

Titriplex I: Nitrilotriessigsäure

Titriplex II: Ethylendiamintetraessigsäure

Titriplex III: Ethylendiamintetraessigsäure-dinatriumsalz Dihydrat

Titriplex IV: 1,2-Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure

Titriplex VIII: Triethylentetraminhexaessigsäure

	I	II/III	IV	VIII	Tartrat	Citrat
pK_{s1}	9,71	10,2	12,4	10,7	4,37	6,41
pK_{s2}	2,48	6,16	6,15	9,54	3,04	4,77
pK_{s3}	1,8	2,66	3,53	6,10		3,14
pK_{s4}	0,8	2,0	2,42	4,03		
pK_{s5}		1,5		2,7		
pK_{s6}				2,3		

Tartrate und Citrate liegen mit pK_s -Werten von 4,4 bzw. 6,4 beim pH-Wert 8,2 weitgehend in Form ihrer vollständig deprotonierten Anionen vor. Allerdings ist hier die Frage zu stellen, ob sich neben den deprotonierten Carboxylgruppen auch die alkoholischen Hydroxylgruppen unter Abspaltung von Protonen als Liganden an der Absättigung von Koordinationsstellen beteiligen. Auch in diesem Falle würde ein unerwünschter Mehrverbrauch von Natriumhydroxid-Lösung eintreten.

Ein bekanntes Beispiel für die Beteiligung der alkoholischen Hydroxylgruppen an der Komplexbildung ist der für die tiefblaue Färbung der Fehlingschen Lösung verantwortliche Kupfer-Tartrat-Komplex. Bei der Fehlingschen Lösung handelt es sich um eine NaOH-haltige Lösung von Kalium-Natrium-Tartrat vermischt mit einer verdünnten Lösung von Kupfersulfat. Die Natriumhydroxidkonzentration der Mischung beträgt 1,25 mol/L. Die hohe Alkalität ermöglicht eine Freisetzung von Protonen aus den alkoholischen Hydroxylgruppen des Tartrat-Anions. Bei der Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 werden so hohe Alkalitäten mit Abstand nicht erreicht. Selbst beim Rücktitrationsverfahren stellen sich nach dem Zusatz der Natronlauge nur pH-Werte von bis zu 12 ein.

1.5.2 Warum wird eine Kombination von Tartrat und Citrat eingesetzt?

Die Grundlagen für den Einsatz von Tartraten und Citraten zur Maskierung von Calcium- und Schwermetall-Ionen bei der maßanalytischen CO_2 -Bestimmung in kohlensäurereichen Mineralwässern wurden von VON DER HEIDE [3] und DIETL [4] in den Jahren 1911 bis 1913 erarbeitet. Hierauf aufbauend wurden von QUENTIN, WEBER und EICHELSDÖRFER [5] 1967 systematische Untersuchungen zur Richtigkeit von CO_2 -Bestimmungen bei Einsatz von Tartraten und Citraten durchgeführt. Hierbei lieferte eine Kombination der beiden Komplexbildner die besten Ergebnisse.

Für die $K_{B8,2}$ -Bestimmung im Trinkwasser wurde nachweislich noch bis 1965 nur die Tartratkomponente (Kaliumnatriumtartrat, auch Seignettsalz genannt) eingesetzt. Dies geht aus einer Veröffentlichung von HÄSSELBARTH [6] hervor. Möglicherweise angeregt durch die Arbeit von Quentin, Weber und Eichelsdörfer wurde in dem im Jahre 1971 erschienen Deutschen Einheitsverfahren H7/8 „Säure- und Baseverbrauch“ erstmals der Zusatz eines kombinierten Maskierungsreagenzes aus Tartrat und Citrat der Konzentration 1 mol/L (Summe Tartrat und Citrat) vorgeschrieben. Wegen der geringeren Mineralgehalte im Trinkwasser wird das Reagenz nicht im Verhältnis 1 : 10 sondern im Verhältnis 1 : 100 zugesetzt.

Von Interesse ist an dieser Stelle eine kurze Wiedergabe der Versuche von von der Heide.

Von der Heide wusste bereits, dass die sogenannte Schutzwirkung der Tartrate und Citrate auf einer kinetischen Hemmung der Hydroxidbildung bzw. Hydroxidfällung beruht und damit die Fällung von Schwermetallhydroxiden bei Gegenwart von Tartraten und Citraten lediglich zeitlich verzögert wird. In seinen Versuchen versetzt er jeweils 10 mL einer 0,5 molaren Lösung der Salze Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Eisen (II)-sulfat, Eisen (III)-chlorid und Mangansulfat zum einen mit aufsteigenden Mengen einer 0,5 molaren Tartratlösung und zum anderen mit aufsteigenden Mengen einer 1/3 molaren Citratlösung. Anschließend fügt er jeweils 10 mL einer 0,1 molaren Kaliumhydroxidlösung zu, womit sich ein pH-Wert von ca. 12 einstellen sollte, und beobachtet, nach welchen Zeiten Trübungen und Niederschläge durch ausgefällte Hydroxide auftreten. Weil eine Titration kaum länger als 30 Minuten dauert und damit eine sogenannte Schutzwirkung von 30 Minuten als ausreichend anzusehen ist, ist es sinnvoll, diejenigen Mengen an Tartrat- und Citratlösung miteinander zu vergleichen, nach deren Zusatz vor dem Verstreichen von 30 Minuten keine Trübungen und Fällungen zu verzeichnen waren (Tabelle 2).

Tabelle 2:

Das Molverhältnis (Metallkation / Komplexbildner) für eine Schutzwirkung von mindestens 30 Minuten nach den Versuchen von VON DER HEIDE [3]

	Citrat	Tartrat
Mg ²⁺	1 : 3 1/3	1 : 15
Ca ²⁺	1 : 2/3	1 : 3
Fe ²⁺	1 : 22 2/3	1 : 4,5
Fe ³⁺	1 : 1 1/2	1 : 1*
Mn ²⁺	1 : 4 2/3	1 : 5

*Zitat: *„bereits 1 ccm bewirken schon eine völlige Hemmung“*

Nach diesen Versuchen haben Tartrate eine bessere Schutzwirkung für zwei- und dreiwertiges Eisen als Citrate und umgekehrt Citrate eine bessere Schutzwirkung für Magnesium und Calcium als Tartrate. Ein gleichzeitiger Zusatz von Tartraten und Citraten verbindet die gute Schutzwirkung der Tartrate für Eisen mit der guten Schutzwirkung der Citrate für Calcium und Magnesium

Gleichzeitig wird die an den Versuchen von von der Heide die Instabilität der gebildeten Komplexe deutlich. Nach mehr oder weniger langen Zeiten bilden sich die thermodynamisch stabileren Hydroxide. Diese Beobachtung ist insofern von Bedeutung, als es sich bei der Schutzwirkung der Tartrate und Citrate um einen kinetisch kontrollierten Vorgang handelt, der sich einer thermodynamischen Kalkulierbarkeit entzieht. Wenn man wissen will, wie viele Metall-Ionen durch eine bestimmte Menge Maskierungsreagenz vor der Ausfällung geschützt werden können, ist man auf aufwendige empirische Untersuchungen angewiesen.

1.5.3 Bertachtungen zur Stabilität der Komplexe der Tartrats und Citrats

An dieser Stelle sei ein Blick auf die Stabilität der Komplexe des Tartrats und Citrats gerichtet. In den Tabellen 3 bis 5 sind die Stabilitätskonstanten der Komplexe in Form ihrer dekadischen Logarithmen mit den wichtigsten Metall-Ionen aufgeführt (Quelle: Robert M. Smith und Arthur E. Martell: Critical

Stability Constants, Volume 6: Second Supplement, Plenum Press, New York 1989). Sie beziehen sich jeweils auf 25°C. Bei der Weinsäure wurde nur die D-Form berücksichtigt.

Für die Ionenstärke 0,1 mol/L liegt der größte Datensatz vor. Deshalb sind in Tabelle 3 die Komplexe des Tartrats und des Citrats für diese Ionenstärke gesondert für Vergleichszwecke gegenübergestellt.

Abkürzungen in den Tabellen 3 bis 5: M = Metall-Ion, L= Ligand,

K = Stabilitätskonstante, Log = dekadischer Logarithmus

Tabelle 3: Die Stabilitätskonstanten der Tartrate (D-) und Citrate bezogen auf 25°C und eine Ionenstärke von 0,1 mol/L

	L = Tartrat (D-)		L = Citrat	
	ML / M·L	MHL / M·HL	ML / M·L	MHL / M·HL
Log K Mg ²⁺	1,44	0,95	3,45	1,81
Log K Ca ²⁺	1,95	1,16	3,45	2,13
Log K Mn ²⁺	2,49	1,21	3,76	2,3
Log K Fe ²⁺	2,24*	---	4,8	4,4
Log K Al ³⁺	--	--	7,98	5,21

Al³⁺: diverse Komplexe hoher Stabilität *Bezugstemperatur 20°C

Tabelle 4: Die Stabilitätskonstanten der Tartrate (D-Weinsäure)

Ion	Gleichgewicht	Log K 25°C / 1,0	Log K 25°C / 0,1	Log K 25°C / 0
H ⁺	HL / H·L	3,69	3,97	4,366
	H ₂ L/HL·H	2,74	2,82	3,036
Mg ²⁺	ML / M·L	-	1,44	-
	MHL / M·HL	-	0,95	-
Ca ²⁺	ML / M·L	-	1,95	2,80
	MHL / M·HL	-	1,16	1,49
Fe ²⁺	ML / M·L	-	2,24*	-
Mn ²⁺	ML / M·L	-	2,49	3,38
	MHL / M·HL	-	1,21	--

*Bezugstemperatur 20°C

Al³⁺: diverse Komplexe hoher Stabilität

Tabelle 5: Die Stabilitätskonstanten der Citrate

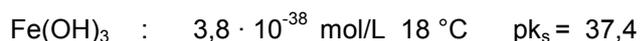
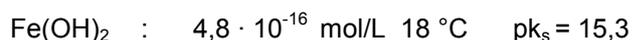
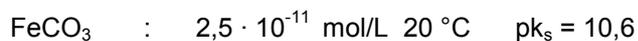
Ion	Gleichgewicht	Log K 25°C / 1,0	Log K 25°C / 0,1	Log K 25°C / 0
H ⁺	HL / H·L	5,22	5,67	6,396
	H ₂ L/HL·H	4,12	4,35	4,761
	H ₃ L/H ₂ L·H	2,90	2,79	3,128
Mg ²⁺	ML / M·L	3,34	3,45	4,84
	MHL / M·HL	1,66	1,81	2,59
Ca ²⁺	ML / M·L	3,30	3,45	4,85
	MHL / M·HL	1,89	2,13	2,93
Fe ²⁺	ML / M·L	4,56	4,8	-
	MHL/M·HL	3,1	2,9	-
Mn ²⁺	ML / M·L	3,79	3,76	-
	MHL / M·HL	2,22	2,3	-
Al ³⁺	ML / M·L	7,14	7,98	-
	ML ₂ /M·L ²	11,7	--	-
	MHL / M·HL	4,17	5,21	-

Die Komplexe mit den vollständig deprotonierten Anionen (L) sind jeweils stabiler als die Komplexe mit den einfach protonierten Anionen (HL). Die Komplexe des Citrats sind für Calcium, Magnesium und zweiwertiges Eisen stabiler als die entsprechenden Komplexe des Tartrats. Dies korrespondiert mit der in den Versuchen festgestellten besseren Schutzwirkung des Citrats im Vergleich zum Tartrat für Calcium und Magnesium. Hingegen lässt sich mit Hilfe der Stabilitätskonstanten nicht erklären, warum die Tartrate für Eisen eine bessere Schutzwirkung zeigen als die Citrate.

An einem einfachen Beispiel sei die geringe Stabilität der Tartrate und Citrate veranschaulicht.

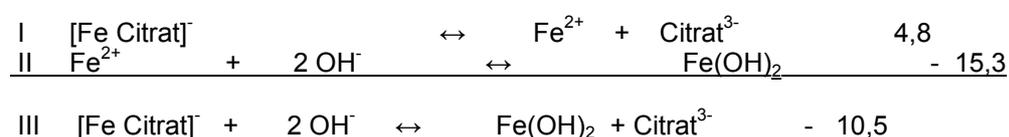
In Lösungen mit zweiwertigem Eisen fällt bei der Titration mit Natriumhydroxid-Lösung bei Anwesenheit von Carbonat primär Eisen(II)-carbonat und bei Abwesenheit von Carbonat Eisen(II)-hydroxid aus. Beide gehen im weiteren Verlauf bei Luftzutritt in Eisen(III)-hydroxid über.

D'Ans / Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, gibt folgende Löslichkeitsprodukte für die genannten Verbindungen an:



Der dekadische Logarithmus der Stabilitätskonstanten der Komplexverbindung des zweiwertigen Eisens mit Citrat (Tabelle 3, 3. Spalte / 4. Zeile) beträgt 4,8.

Es liegen die Gleichgewichte I und II nebeneinander vor:



Hierbei liegt $\text{Fe}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper vor. Damit lautet die Gleichgewichtskonstante K_c für die Gesamtreaktion (III) in Lösung:

$$K_c = c[\text{Citrat}^3] / c[\text{Fe Citrat}] \cdot c[\text{OH}]^2 = 10^{10,5}$$

(c = Stoffmengenkonzentration in mol/L)

Fallbeispiel: Der Eisengehalt betrage 5,5 mg/L beziehungsweise 10^{-4} mol/L. Diese sollen bei einem pH-Wert von 8 durch Citrat-Anionen maskiert werden. Der Quotient Q_c der Produkte der aktuellen Konzentrationen für Reaktion III lautet:

$$Q_c = c[\text{Citrat}^3] / 10^{-4} \cdot 10^{-12}$$

Die Gesamtreaktion III läuft nur dann nicht zwecks Herstellung des Gleichgewichtes von links nach rechts ab, wenn gilt $Q_c > K_c$. Hierzu müsste das Citrat in der illusorisch hohen Konzentration von $10^{26,5}$ mol/L eingesetzt werden. Umgekehrt lassen sich bei einem pH-Wert von 8 durch einen Citratgehalt von 10^{-2} mol/L nur vernachlässigbare $10^{-20,5}$ mol/L zweiwertiges Eisen durch Komplexbildung schützen.

1.5.4 Sind die eingesetzten Mengen an Maskierungsreagenz ausreichend und sinnvoll?

Systematische Untersuchungen zur Schutzwirkung der Tartrate und Citrate in einem für Mineralwässer charakteristischen Konzentrationsbereich liegen in der Arbeit von QUENTIN, WEBER und EICHELSDÖRFER [5] aus dem Jahre 1967 vor.

In dieser Arbeit wurden Lösungen von Natriumcarbonat mit Natronlauge versetzt. Solche Modellwässer gleichen insofern den Gegebenheiten beim Rücktitrationsverfahren zur Bestimmung der Kohlensäure, als beim Zusatz einer überschüssigen Menge Natronlauge zu einem kohlen säurehaltigen Wasser eine Lösung von Natriumcarbonat und Natronlauge entsteht, wobei der Natriumcarbonatgehalt dem ursprünglich vorliegenden Kohlensäuregehalt entspricht. Auf diese Weise wurden Wässer mit sogenannten Kohlenstoffdioxid-Sollwerten von 500 und 3000 mg/L hergestellt, mit Erdalkali- und Eisensalzen bis zu einer Gesamtkonzentration von 63 mmol/L versetzt und in Gegenwart von verschiedenen Mengen an Tartraten und Citraten mit Säure zurücktitriert. Die Kontrolle der Wirksamkeit der Maskierung war durch den Vergleich der Titrationsergebnisse mit den eingestellten Kohlenstoffdioxid-Sollwerten gegeben.

Es zeigte sich, dass eine zur Menge der Stör-Ionen äquivalente Menge und ein Überschuss an Kaliumnatriumtartrat, Natriumcitrat oder einer Mischung beider Substanzen die Störung durch Erdalkali-Ionen und Eisen-Ionen beseitigen, wobei bei Gegenwart von Eisen die Mischung beider Substanzen die besten Ergebnisse lieferte.

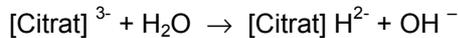
Für die CO_2 -Bestimmungen in kohlen säurereichen Mineralwässern durch Rücktitration wird daher mit einem Tartrat- Citrat-Zusatz gearbeitet, der einen leichten Überschuss der Komplexbildner gegenüber den möglichen Stör-Ionen gewährleistet. Eine Ausgangslösung des Maskierungsreagenzes mit einer Konzentration von 1 mol/L (Summe Tartrat und Citrat) wird der Titrationsvorlage im Verhältnis 1 : 10 zugesetzt. Damit liegt die Konzentration der Komplexbildner in der Titrationsvorlage bei 100 mmol/L, während die Summe der möglichen Stör-Ionen in einem Mineralwasser selten über 50 mmol/l liegen dürfte.

Bei Bestimmungen der Basekapazität in Trinkwässern und Grundwässern setzt man das Maskierungsreagenz im Verhältnis 1 : 100 zu und erhält in der Titrationsvorlage eine Konzentration von 10 mmol/L. In einem sehr harten Grundwasser von 30°dH mit einem Gehalt von 20 mg/l gelöstem zweiwertigem Eisen beträgt die Summe der möglichen Stör-Ionen 5,7 mmol/L. Hier ist damit auf der Basis einer um eine Zehnerpotenz geringeren Konzentration relativ betrachtet ein ähnlich hoher Überschuss an Komplexbildnern wie im Mineralwasserbereich gewährleistet.

Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, ist es nicht sinnvoll, für die Bestimmungen in Trinkwässern und Grundwässern den Überschuss an Komplexbildnern aus Sicherheitsüberlegungen heraus weiter zu erhöhen, weil damit der sogenannte Eigenverbrauch des Maskierungsreagenzes größer wird.

1.5.5 Wie rechtfertigt sich die Einstellung der Tartrat-Citrat-Lösung auf den pH-Wert 7,4?

Für Bestimmungen im Mineralwasserbereich wird die Tartrat-Citrat-Lösung (TC-Lösung) auf den pH-Wert 8,2 eingestellt. Für die Basekapazitätsbestimmung in Trinkwässern nach DIN 38409-H7 vom Mai 1979 wird das Maskierungsreagenz durch Zugabe von Säure oder Lauge solange korrigiert, bis der pH-Wert in einer 1 : 100 Verdünnung mit entionisiertem Wasser bei 8,2 liegt. Weil das Reagenz in der Analyse der Titrationsvorlage ebenfalls im Verhältnis 1 : 100 vorgelegt wird, dient dieses Verfahren offensichtlich dazu, die bei der 1 : 100-Verdünnung durch Hydrolyse nach



zusätzlich entstehenden Hydroxid-Ionen zu kompensieren, weil sie zu einem unerwünschten Eigenverbrauch des Maskierungsreagenzes führen.

In der Praxis hat sich das Korrekturverfahren durch Verdünnungsversuche mit entionisiertem Wasser als problematisch herausgestellt. Durch gezielt geplante Versuche in Wittlaer (siehe experimenteller Teil, Abschnitt E) wurde ein mögliche Fehlerquelle aufgedeckt: Spuren von Kohlenstoffdioxid im entionisierten Wasser beeinflussen die pH-Werte der 1 : 100 Verdünnungen. Durch den Einfluss des Kohlenstoffdioxids stellen sich zu niedrige pH-Werte ein. Hierdurch setzt man den TC -Lösungen im Laufe der Korrektur zuviel Base zu und findet bei der anschließenden Bestimmung von $K_{B8,2}$ mit falsch korrigiertem Reagenz oft einen noch höheren Eigenverbrauch als bei der Bestimmung mit nicht korrigiertem Reagenz.

Der Kreis hatte es sich zur Aufgabe gesetzt, die TC-Lösung unmittelbar durch Säure- oder Basezugabe auf einen pH-Wert einzustellen, der den Eigenverbrauch möglichst weitgehend kompensiert. Nach gezielten Verdünnungsversuchen mit Deionisaten verschiedener Qualität in Wittlaer war dieser pH-Wert zwischen 7,5 und 7,6 zu erwarten (siehe experimenteller Teil, Abschnitt G).

Es stellte sich die Frage nach der Übertragbarkeit dieses Ergebnisses auf Wasserproben in der Praxis, in denen zusätzliche Einflüsse auf die Hydrolyse des Tartrats und des Citrats über die Ionenstärke und über die Komplexbildungen mit den Erdalkali-Ionen gegeben sind. Daher wurden im Arbeitskreis Bestimmungen der Basekapazität in Wasserproben aus dem Laboralltag systematisch mit TC-Lösungen verschiedenen pH-Wertes durchgeführt (siehe experimenteller Teil, Abschnitt H). Ergebnisse einer ersten Versuchsserie deuteten an, dass der optimale pH-Wert der TC-Lösung unterhalb von 7,5 liegt. Weitere Versuche führten zu der Erkenntnis, dass es den optimale pH-Wert für die TC-Lösung schlechthin nicht gibt. Vielmehr besteht eine Abhängigkeit von der Qualität des zu untersuchenden Wassers: Für den Einsatz in weichen bis mittelharten Wässern ist eine TC-Lösung des pH-Wertes 7,4 nahezu optimal. Das Optimum des pH-Wertes verschiebt sich bei harten Wässern mit entsprechend hohem Kohlensäuregehalt zu niedrigen Werten hin. So liegt er zum Beispiel bei Wässern mit 20 °dH und einer Basekapazität von 0,8 mmol/L bei 7,1.

Die Unterbestimmungen, die sich ergeben, wenn man harte Wässer mit Hilfe einer TC-Lösung des pH-Wertes 7,4 bearbeitet, liegen im Bereich weniger Hundertstel Millimol je Liter. Daher wurde in der überarbeiteten Norm DIN 38409-H7 festgelegt, den pH-Wert der TC-Lösung mit Rücksicht auf weiche bis mittelharte Wässer mit wenig Kohlensäure auf 7,4 einzustellen. Für harte Wässer müssen geringe Unterbestimmungen in Kauf genommen werden.

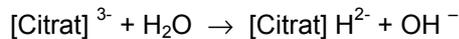
Mit dieser Kompromisslösung wurde eine Konditionierungsvorschrift für das Maskierungsreagenz gefunden, die bei ungleich größerer Robustheit in ihrem Ergebnis nur wenig von der alten Konditionierungsvorschrift abweicht. Nach der neuen Methode wird der pH-Wert der TC-Lösung auf 7,4 eingestellt und nach der alten auf ungefähr 7,5, wenn ein geeignetes Deionisat für den 1:100-Test verwendet wird.

Abschließend sei am Beispiel des nachfolgenden Bildes an Hand von experimentell erstellten Titrationskurven gezeigt, wie die Pufferungsverhältnisse in einem weichen bis mittelharten Wasser mit wenig Kohlensäure durch Zusatz von TC-Lösungen verschiedenen pH-Wertes beeinflusst werden. Titriert man mit Zusatz von Maskierungsreagenz erhält man eine Schar von Kurven, die näherungsweise parallel zueinander verlaufen. Hierbei nähert sich die Kurve für die TC-Lösung des pH-Wertes 7,4 im pH-Bereich 8 bis 8,2 der Kurve für die Titration ohne Zusatz an. In diesem Wassers

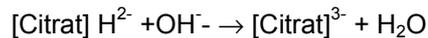
wird der Eigenverbrauch mit einem auf den pH-Wert 7,4 eingestellten Maskierungsreagenz kompensiert.

Diese Verhalten lässt sich wie folgt erklären:

Die TC-Lösung des pH-Wertes 7,4 unterliegt bei der Verdünnung der Hydrolyse nach

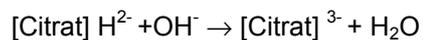


und die freigesetzten Hydroxid-Ionen heben den pH-Wert der Analysenprobe an. Bei der anschließenden Titration auf den pH-Wert 8,2 werden die entstandenen einfach protonierten Anionen miterfasst:



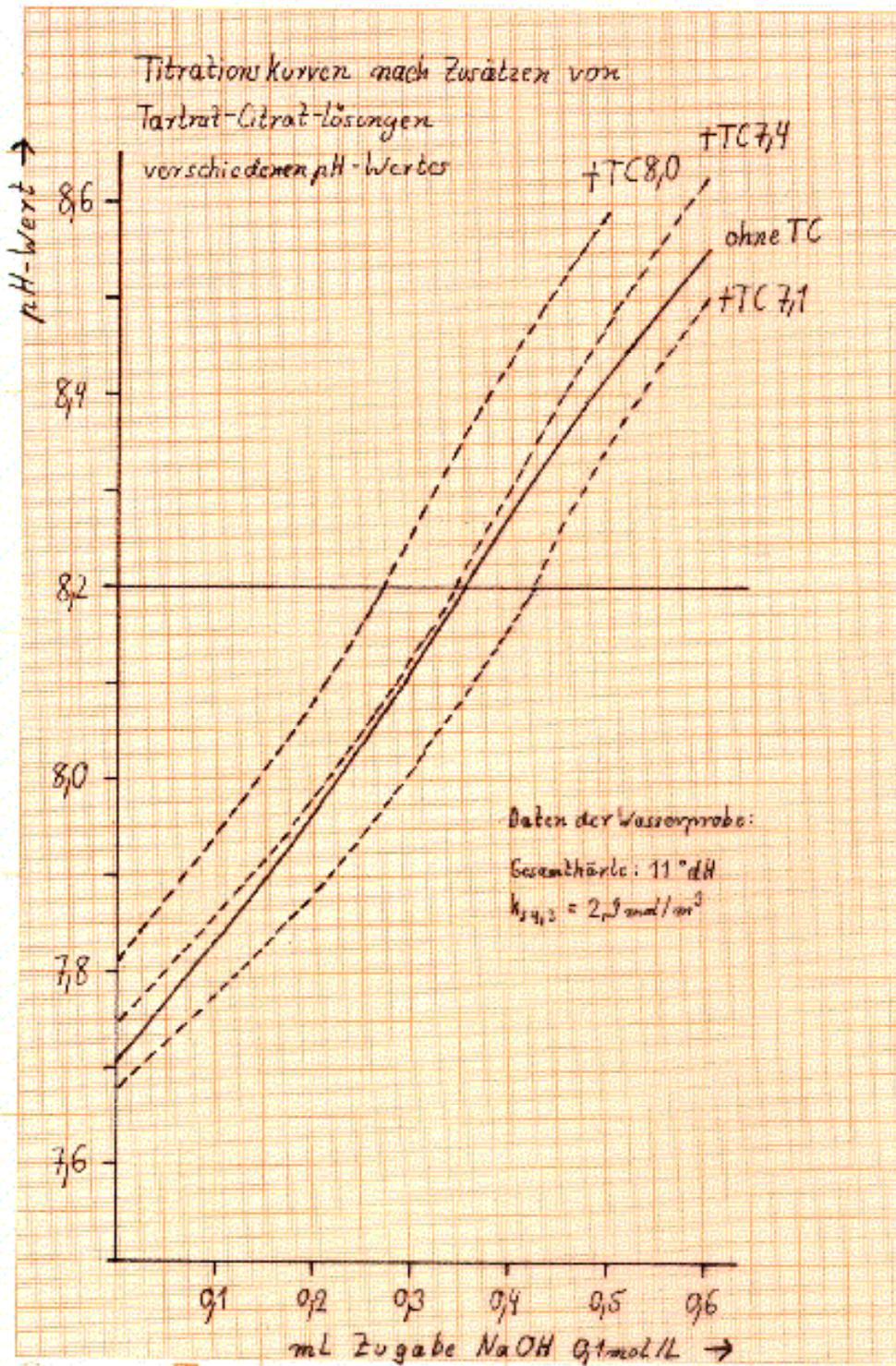
Damit werden die durch Hydrolyse entstandenen Hydroxid-Ionen kompensiert und das Ergebnis der Titration auf den pH-Wert 8,2 wird durch den Zusatz nicht verfälscht.

Stellt man die Tartrat-Citrat-Ausgangslösung auf einen pH-Wert unter 7,4 ein, so verschiebt sich das lösungsinterne Gleichgewicht zwischen den vollständig deprotonierten Anionen und den einfach protonierten Anionen zugunsten der letzteren. Die Lösung enthält dann gewissermaßen einfach protonierte Anionen im Überschuss, die beim Zusatz zur Analysenprobe nach



den pH-Wert der Analysenprobe absinken lassen.

Die hierbei entstehenden Protonen werden bei der anschließenden Titration mit Natriumhydroxid-Lösung bis zum pH-Wert 8,2 nicht mehr kompensiert. Sie bewirken einen Mehrverbrauch an Base. Die Basekapazität wird zu hoch bestimmt. Dies zeigt sich im Experiment am Verlauf der Titrationskurve für die TC-Lösung mit dem pH-Wert 7,1.



Titrationenkurven nach Zusätzen von TC-Lösungen der pH-Werte 8,0 7,4 und 7,1 und ohne Zusatz erstellt für die Probe Sass.I vom 15.08.2002 (siehe experimenteller Teil, Tabelle H5)

1.6 Geräte

Es werden handelsübliche Labor-Kleingeräte benötigt:

Die Probenahme erfolgt in Glasflaschen mit flachem Boden und Vollstopfen. Das Nennvolumen muss mindestens 250 mL betragen. Die überarbeitete Norm führt als Beispiel die Laborflasche ISO 4796-2 – 250 WS (250 mL Weithalsflasche, Bezeichnung bis Juli 2002: Standflasche W 250 DIN 12029 G) auf. Diese dürften in der Praxis auch überwiegend zum Einsatz kommen. Die Verwendung von Flaschen mit größeren Volumina als 250 mL ist zulässig. In einigen Laboratorien des Arbeitskreises liegen in Bezug auf die Bestimmung von $K_{B8,2}$ auch gute Erfahrungen mit Laborflaschen ISO 4796-2 – 500 NS (500 mL Enghalsflaschen, Bezeichnung bis Juli 2002: Standflasche E 500 DIN 12036-G) vor (siehe experimenteller Teil B).

Bei allen Bestimmungen, die eine Titration auf den Endpunkt 8,2 beinhalten, erfolgt auch die Titration in den genannten Flaschen. In den Bestimmungen, in denen ausschließlich auf den Endpunkt 4,3 titriert wird (Bestimmung von $K_{S4,3}$ und $K_{B4,3}$), wird die Probe zur Vorbereitung auf die Titration mittels Pipette in Bechergläser oder Erlenmeyerkolben überführt.

Die Indizierung des pH-Wertes erfolgt elektrochemisch mit der heute üblichen Kombination von pH-Messeinrichtung (pH-Meter) nach DIN 19265 und pH-Einstabmesskette. Es werden weitere Anforderungen gestellt, die in erster Linie die Voraussetzung für eine möglichst genaue Bestimmung des pH-Wertes schaffen:

- Die pH-Messeinrichtung muss eine Messwertauflösung von 0,01 aufweisen.
- Es ist darauf zu achten, dass pH-Einstabmessketten mit möglichst geringem Diffusionspotential eingesetzt werden.
- Für die Kalibrierung werden Referenzpufferlösungen nach DIN 19266 vorgeschrieben.

Zusätzlich weist die Norm daraufhin, dass nur vernachlässigbare Messabweichungen auftreten dürfen, wenn die Lösung während der pH-Messung gerührt wird. Diese Bemerkung zielt auf den bei Messketten häufig zu beobachtende Rühreffekt ab. Der Rühreffekt indiziert einen unerwünschten Spannungsabfall am Diaphragma, der den Messwert verfälscht. Der pH-Wert ist daher idealerweise im ungerührten Medium abzulesen. Bei der heute üblichen Qualität von pH-Einstabmessketten kann eine Messabweichung durch Rühren bis zu 0,02 pH-Einheiten als vernachlässigbar gelten.

Als Hilfsmittel für die Titration führt die überarbeitete Norm Büretten und Kolbenbüretten auf. In den zitierten Regelwerken (DIN 12700-1 für Büretten und DIN EN ISO 8655-3 für Kolbenbüretten) sind Mindestanforderungen an diese Geräte festgelegt. Die heute vielfach übliche Verwendung der mikroprozessorgesteuerten Kolbenbüretten ist ebenfalls zulässig.

1.7 Kalibrierung, Richtigkeit und Wiederfindung

Abweichungen von der Richtigkeit entstehen durch systematische Fehler. Die in DIN 38409-H7 festgesetzten maßanalytischen Verfahren sind endpunktorientiert und nicht stoffmengenorientiert. Entsprechend können die ermittelten Kenngrößen zur Wasserbeschaffenheit auch nicht auf eine Stoffmenge und damit auf eine Wägung zurückgeführt werden. Bei einem stoffmengenorientierten maßanalytischen Verfahren kann die Richtigkeit des Ergebnisses zum Beispiel durch einen verfahrensbedingten systematischen Fehler bei der Indizierung des Endpunktes bestimmt werden. Dieser kann durch Untersuchungen mit definierten Stoffmengen erkannt und quantifiziert werden. Diese Möglichkeit besteht für die Verfahren nach DIN 38409-H7 nicht.

Die überarbeitete Norm macht hierzu im Kapitel 1, Anwendungsbereich, nachfolgende Aussage, indem sie neben der Richtigkeit die Reproduzierbarkeit durch die Verwendung des Begriffes Genauigkeit einbezieht:

„Die Genauigkeit der Verfahren wird begrenzt durch die Genauigkeit der Stoffmengenkonzentrationen der eingesetzten Säuren und Basen, durch die Genauigkeit der abzulesenden und vorzulegenden Volumina und die Genauigkeit der Endpunkterkennung.“

Es ist Aufgabe des Anwenders, aus den Toleranzen der von ihm benutzten Pipetten, Büretten, Maßlösungen und pH-Einstabmessketten mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes eine Aussage über die Höhe eines systematischen Fehlers zu machen.

1.8 Proben / Probenaufbereitung

1.8.1 Hinweise zur Probenahme

Die an Zapfhähnen allgemein übliche Entnahmetechnik zur Vermeidung eines Gasaustausches mit der Umgebungsluft wurden in der überarbeiteten Norm für alle Verfahren bis auf die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 4,2 wie folgt vorgegeben:

- *„Probenahmeschlauch bis auf den Boden der Flasche einführen. Das Wasser bis zum mindestens dreifachen Austausch des Flaschenvolumens überlaufen lassen.*
- *Probenahmeschlauch bei fließendem Wasser entfernen und Flasche blasenfrei verschließen.“*

In den Abschnitten 4.2, 5.2 und 7.2 weist die überarbeitete Norm auf die Störungen in, die bei unsachgemäßer Probenahme auftreten können. Da der Anwender hier und an anderen Stellen (zum Beispiel bei den Beschreibungen zu den Grundlagen der Verfahren) über die Bedeutung der Vermeidung eines Luftkontaktes informiert wird, wird er zum Beispiel bei einer Schöpfprobe aus Oberflächengewässern die dort erforderliche Technik der Probenahme beachten (siehe zum Beispiel DIN 38402-A15 „Probenahme aus Fließgewässern“).

Die Beschreibung der Entnahmetechnik für den Parameter Basekapazität bis zum pH-Wert 4,3 nach Abschnitt 6 fällt etwas einfacher aus, weil hier keine Störungen durch Ausfällungen und durch Kontakt mit der Umgebungsluft zu erwarten sind:

- *„-Flasche vollständig mit dem zu entnehmenden Wasser füllen und luftblasenfrei verschließen.“*

Im Hinblick auf die Bestimmung der Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 mag es auf den ersten Blick widersprüchlich erscheinen, dass die Probe erst unter Vermeidung eines Luftkontaktes entnommen wird und im Labor für die Durchführung der Bestimmung mittels Pipette in ein Titriergefäß (Becherglas oder Erlenmeyer-Kolben) überführt und unter Rühren mit Wirbelbildung titriert wird.

Die Proben werden unter Vermeidung eines Luftkontaktes entnommen, um die Ausfällung von Schwermetallhydroxiden und –carbonaten und Calciumcarbonat zu vermeiden. Die Ausfällung von Schwermetallhydroxiden und –carbonaten bei Luftzutritt erfolgt erfahrungsgemäß langsam, wenn der pH-Wert nicht gleichzeitig zum Beispiel durch Zugabe von Hydroxid-Lösung, wie bei der Bestimmung der Basekapazität, angehoben wird. In den Laboratorien des Arbeitskreises wurden in Grundwasserproben mit reduzierten eisenhaltigen Wässern keine spontanen Eisenausfällungen unmittelbar nach dem Umfüllen in das Titriergefäß beobachtet. Durch die anschließende Zugabe von Säure wird die Löslichkeit der möglichen Fällungsprodukte weiter erhöht und sie fallen nicht mehr aus. Wenn hingegen bei der Probenahme in geringen Mengen Luft zutritt, fallen im Laufe des Transports erste Eisencarbonate und/oder –hydroxide aus. Die Proben kommen mit einer Braunfärbung im Labor an und die Pufferkapazitäten sind gegenüber der ursprünglich entnommenen Probe verfälscht.

1.8.2 Probenstabilität

Je nach Probeart kann die Probenstabilität unterschiedlich ausfallen. Auch bei sachgerechter Probenahme kann es bereits beim Transport zu einer Veränderung gegenüber der ursprünglich entnommenen Probe kommen. Proben mit hoher biologischer Aktivität werden sich zum Beispiel schnell verändern.

Die überarbeitete Norm schreibt jeweils unter den Festlegungen zur Probenahme vor, dass die entnommenen Proben in verschlossenen Flaschen gekühlt und dunkel zu transportieren und zu lagern sind. Unter diesen Bedingungen verhalten sich die Mehrzahl der Proben aus dem Trinkwasserbereich und auch die meisten Grundwasserproben nach Erfahrungen in Laboratorien, die Wasserwerke betreiben, stabil bei der Lagerung über mehrere Tage. Dies bestätigt sich auch für die Probearten, mit

denen die Ringversuche im Rahmen der Erstellung dieser Norm durchgeführt wurden (siehe experimenteller Teil, Abschnitt I). Der Arbeitskreis konnte sich daher dazu entschließen, dem Anwender eine Frist von 48 h zwischen Entnahme und Analyse zuzubilligen

Aus den erwähnten Vorversuchen zu den Ringversuchen ergibt sich allerdings, dass sich die Wasserproben durch intensives Schütteln etwas verändern, womit lange Transportwege kritisch zu betrachten sind.

Erfahrungsgemäß sind in den meisten Wasserproben die Pufferungskapazitäten bis zum pH-Wert 8,2 eher von Veränderungen betroffen als die Pufferungskapazitäten bis zum pH-Wert 4,3. Von besonderer Bedeutung und in der Praxis häufig diskutiert ist das Problem der Probeninstabilität in Bezug auf die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 wegen der korrosionschemischen Bedeutung dieses Parameters.

Die Norm DIN 50930-6 „Korrosion von metallische Werkstoffen im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei Korrosionsbelastung durch Wässer, Teil 6: Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit“ in der Fassung vom August 2001 fordert, dass die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 am Probenahmeort bestimmt werden muss.

Der Arbeitskreis zur Überarbeitung der DIN 38409-7 (H7) sieht auf Grund der vorliegenden Erfahrungen keine Notwendigkeit für eine Festlegung auf eine Analyse vor Ort. Grundsätzlich aber berücksichtigt die überarbeitete Norm, dass es im Einzelfalle in Bezug auf alle vier Pufferungskapazitäten instabile Proben geben kann. Bereits im Kapitel 1 „Anwendungsbereich“ erfolgt in Bezug auf die Anwendung aller beschriebenen Verfahren der nachfolgende Hinweis:

„Bei den nach dieser Norm bestimmaren Kenngrößen zur Wasserbeschaffenheit kann es je nach Probenart auch bei sachgerechter Probenahme im Verlaufe von Transport und Lagerung zu einer Veränderung gegenüber der ursprünglich entnommenen Probe kommen. Daher wird die Analyse 48 h nach der Probenahme durchgeführt. Mögliche Transport- und Lagerungseinflüsse werden geprüft. Gegebenfalls wird der Verfahrensablauf so gestaltet, dass eine Veränderung der Wasserbeschaffenheit durch Transport und Lagerung vermieden wird.“

Bei den Festlegungen zur Probenahme wird dieser Hinweis jeweils durch die nachfolgenden Anforderungen konkretisiert:

— „Die Probe innerhalb von 48 h analysieren.

— *Mögliche Transport- und Lagerungseinflüsse für die zu untersuchenden Probearten prüfen.“*

Für die Überprüfung eines Transporteinflusses in Bezug auf die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 kann man zum Beispiel die vor Ort gemessenen pH-Werte mit den beim Probeneingang ins Labor gemessenen pH-Werten vergleichen. Stimmen beide Werte überein, kann man davon ausgehen, dass sich die Basekapazität nicht verändert hat.

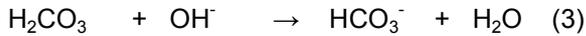
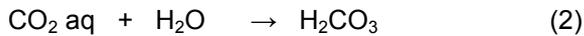
1.9 Probleme bei der Probenuntersuchung

Die Diskussion über Probleme bei der Probenuntersuchung sei hier auf die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 beschränkt. Die Ergebnisse der Ringversuche zeigen, dass hier die Probleme ungleich größer sind als bei der Bestimmung der Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit einer Titration mit ionensensitiven Elektroden besteht darin, dass sich die Spannung der Messkette aufgrund von Trägheiten des Systems gegenüber der Reagenzzugabe immer etwas später einstellt. Ursachen für solche Trägheiten können begründet sein in einer Trägheit der Messkette und in einer ungenügenden Durchmischung des zugesetzten Reagenzes. Bei der Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 kommt noch eine weitere Schwierigkeit hinzu, weil bei der Titration des gelösten Kohlenstoffdioxids mit Hydroxid-Lösung nicht nur schnell ablaufende Ionenreaktionen beteiligt sind. Die Reaktion (1)



gliedert sich in zwei Teilschritte (2) und (3), von denen die Reaktion (2), die sogenannte Hydratisierung des Kohlenstoffdioxids, langsam abläuft:



Die Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtvorgangs (1) wird durch die Nachlieferung des hydratisierten Kohlenstoffdioxids nach (2) begrenzt. Der Zeitbedarf hierfür liegt, wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird, durchaus im Bereich einer bis mehrerer Minuten.

Die überarbeitete Norm macht zum Beispiel im Abschnitt 7 für die Durchführung der Titration zur Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 folgende Angabe:

— „*De Rührgeschwindigkeit so einstellen, dass gerade noch kein Wirbel auftritt, unter vorsichtigem Rühren mit 0,1 molarer Natriumhydroxid-Lösung bis zum pH-Wert 8,2 titrieren.*“

Weitere Vorgaben für die Durchführung der Titration werden nicht gemacht. Die Wahl einer geeigneten Arbeitstechnik bleibt dem Anwender überlassen.

Man kann drei Arbeitstechniken unterscheiden:

- a) Die klassische Titration von Hand mit Bürette, bei der man das Reagenz tropfenweise zugibt.
- b) Arbeiten mit automatisch arbeitenden Titriersystemen mit Aufzeichnung des Kurvenverlaufs als Funktion einer konstanten Reagenzzugabe (Arbeiten mit Potentiographen, heute weniger üblich).
- c) Arbeiten mit mikroprozessorgesteuerten Titriersystemen (sogenannten Endpunkttitratoren), die, nach den Vorgaben des Anwenders programmiert, die Titrationsgeschwindigkeit an die Kurvensteilheit anpassen, in der Nähe des Endpunktes die Reagenzzugabe zusätzlich verlangsamen und den Endpunkt selbständig erkennen, wenn die Messkette ein geeignet konstantes Potential erreicht.

In der Praxis macht sich die Hydratisierungsreaktion bemerkbar, wenn man von Hand titriert, weil man die Natriumhydroxid-Lösung tropfenweise zugibt und automatisch eine zu schnelle Dosierate erreicht. Nach jeder Zugabe beobachtet man einen schnellen Anstieg des pH-Wertes (ein Überschwingen) und anschließend ein langsames Absinken auf den neuen Endwert – ein Verhalten, das nicht alleine auf Durchmischungsprobleme zurückführbar ist und die Indizierung des Endpunktes erschwert.

Bei der Erkennung des Endpunktes ergeben sich zwei Fehlermöglichkeiten durch unterschiedliche Handhabungen: Man titriert zügig bis 8,2 und berücksichtigt nicht, dass der pH-Wert anschließend wieder etwas absinkt, weil die Elektrode etwas träge reagiert oder die Hydratisierung des verbliebenen Kohlenstoffdioxids bis zum neuen Gleichgewicht noch nicht abgeschlossen ist, und erhält eine Unterbestimmung. Wartet man andererseits zu lange bis sich ein konstanter pH-Wert einstellt, wird das Ergebnis durch Zutritt von Kohlenstoffdioxid aus der Luft verfälscht.

Das Überschwingen des pH-Wertes lässt sich vermeiden, indem man mit den heute im Handel erhältlichen mikroprozessorgesteuerten Kolbenbüretten arbeitet, die ihre Dosierate der Änderung des pH-Wertes anpassen. Außerdem empfiehlt es sich, die Bürettenspitze mit einer diffusionsmindernden Auslaufspitze zu versehen und knapp über der Höhe des Rührstabes einzutauchen. Die Indizierung des Endpunktes bleibt dem geräteinternen oder vom Anwender vorgegebenen Abbruchkriterium vorbehalten. Die Bestimmungen werden hierdurch vermutlich etwas reproduzierbarer, aber nicht unbedingt richtiger im Vergleich zu einem erfahrenen Anwender, der von Hand titriert.

1.10 Die Hydratisierung des Kohlenstoffdioxids

Die biochemisch wichtige Hydratisierung des Kohlenstoffdioxids ist in den Jahren 1920 bis 1970 häufig untersucht worden. Eine zusammenfassende Darstellung zur Kinetik aller Reaktionen und Gleichgewichte der Kohlensäureformen findet man im Nachschlagewerk Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Kohlenstoff, Teil C 3, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1973. Die bis 1959 erschienenen Arbeiten werden in einer Zusammenfassung von KERN 1960 [7] kritisch behandelt und verglichen.

Danach läuft die Hydratisierung des Kohlenstoffdioxids über zwei Wege ab:

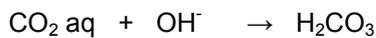
Bei pH-Werten unter 8 dominiert der Mechanismus der direkten Hydratisierung nach



Die Reaktion ist von pseudo-erster Ordnung:

$$-d(\text{CO}_2 \text{ aq})/dt = k_1(\text{CO}_2) \quad k_1 = 0,03 \text{ s}^{-1} \quad (25 \text{ °C})$$

Bei pH-Werten über 10 dominiert die direkte Reaktion mit Hydroxid-Ionen:



Mit dem Geschwindigkeitszeitgesetz

$$-d(\text{CO}_2 \text{ aq})/dt = k_2(\text{CO}_2 \text{ aq})(\text{OH}^-) \quad k_2 = 8500 \text{ s}^{-1}(\text{mol/L})^{-1} \quad (25 \text{ °C})$$

Im pH-Bereich zwischen 8 und 10 finden beide Reaktionen nebeneinander statt, können aber experimentell quantitativ nicht erfasst werden. Die Auswertung von Geschwindigkeitsmessungen in diesen Bereich ist schwierig und zumindest bis 1970 liegen keine Untersuchungen für diesen im Hinblick auf die Indizierung des Endpunktes pH-Wert 8,2 relevanten Bereich vor.

Eine exakte Berechnung des Zeitbedarfs für die Einstellung eines neuen Hydratationsgleichgewichtes nach Zugabe von Hydroxid-Ionen muss die Gegenreaktion (die Dehydratisierung der Kohlensäure H_2CO_3) und die Folgereaktion (die Dissoziation der Kohlensäure) bei definierten Anfangskonzentrationen berücksichtigen. Ein Fallbeispiel für die numerische Berechnung eines Hydratationsgleichgewichtes findet man in dem Lehrbuch von Sigg und Stumm, Aquatische Chemie, Vdf-Verlag 1994, auf den Seiten 189 bis 191.

Im Rahmen dieser Ausführungen sei für eine Abschätzung der Größenordnung des Zeitbedarfs für die Einstellung eines Hydratationsgleichgewichtes die Hydratisierung des Kohlenstoffdioxids vereinfacht als irreversible Reaktion erster Ordnung behandelt. Damit ergeben sich aus der für pH-Werte unter 8 relevanten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und der Arrhenius'schen Aktivierungsenergie für diesen Vorgang von 72,014 kJ/mol nach der Differentialgleichung

$$-d(\text{CO}_2 \text{ aq})/dt = k_1(\text{CO}_2)$$

die nachfolgenden Halbwertszeiten in dem für Titrations relevanten Temperaturbereich von 10 bis 25 °C:

Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten für die Hydratisierung des Kohlenstoffdioxids im Temperaturbereich 10 bis 25 °C

Temperatur	Geschwindigkeitskonstante k_1	Halbwertszeit
25 °C	0,03 s ⁻¹	23 s
20 °C	0,018 s ⁻¹	38 s
15 °C	0,011 s ⁻¹	64 s
10 °C	0,0064 s ⁻¹	108 s

Die verzögerte Gleichgewichtseinstellung bei der Titration zur Bestimmung von $K_{B8,2}$ durch die langsame Hydratisierung des gelösten Kohlenstoffdioxids liegt also in der Größenordnung von einer bis meherer Minuten. Die Beobachtung, dass die Einstellung des pH-Wertes bei der Titration mit Natriumhydroxid-Lösung oft Minuten dauert, steht hiermit im Einklang.

Unübersichtlich werden die Verhältnisse noch dadurch, dass die Hydratisierung des Kohlenstoffdioxids durch Wasserinhaltsstoffe katalysiert wird. GROHMANN [8] erwähnt in seiner theoretisch orientierten Arbeit über die Gleichgewichte der Kohlensäure und ihrer Anionen, dass bei der experimentellen Überprüfung der allgemeinen Titrationskurve der Kohlensäure das Ferment Carbohydrase zugesetzt werden muss um die Hydratisierung des Kohlenstoffdioxids zu beschleunigen. In dem bereits erwähnten Nachschlagewerk Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, findet man Angaben zu einer Reihe von katalysierenden Stoffen. Hierunter sind nicht nur Enzyme (sogenannte Kohlensäureanhydratasen) aus dem Bereich der physiologischen Chemie sondern auch Metallkomplexe, Salze von Oxysäuren (zum Beispiel des Phosphats, Arsenats, Chromats und Borats) und Anionen von Neutralsalzen wie Oxalat, Maleat und Citrat. Die katalytische Wirkung des Citrats bestätigt sich, wenn man die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 unter Zusatz des Komplezierungsreagenzes Tartrat-Citrat-Lösung durchführt.

1.11 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

1.11.1 Ringversuch vom 16.04.2002

Der erste Ringversuch wurde mit dem Rohwasser des Wasserwerks Bockum der Stadtwerke Duisburg AG , Wasserwerksweg 40, 40489 Düsseldorf, durchgeführt. Die Proben wurden morgens zwischen 6:30 Uhr und 9:30 Uhr an einer Edelstahl-Entnahmeverrichtung entnommen und von den Teilnehmern abgeholt. Von zu Beginn und gegen Ende der Abfüllaktion entnommene Wasserproben wurde im zwei Kilometer entfernt liegenden Labor Wittlaer, Bockumer Straße 79, 40489 Düsseldorf, je eine Vollanalyse erstellt (siehe experimenteller Teil, Abschnitt J). Die Wasserqualität hatte sich während der Entnahmedauer wenn überhaupt, dann nur unwesentlich geändert.

Da sich in den Vorversuchen (siehe experimenteller Teil, Abschnitt I) ergeben hatte, dass sich die Proben durch intensives Schütteln etwas verändern, wurde der Teilnehmerkreis auf den Raum zwischen Köln und Dortmund beschränkt, um lange Transportwege zu vermeiden.

Zu bestimmen waren die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 durch direkte Titration ohne Zusatz von Tartrat-Citrat-Lösung nach dem Abschnitt 7 der überarbeiteten Norm und die Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 nach dem Abschnitt 5 der überarbeiteten Norm sowie der pH-Wert in Verbindung mit der Bestimmung der Basekapazität.

Jedem Teilnehmer wurden zwei 250 mL-Weithalsflaschen für die Bestimmung der Basekapazität zur Verfügung gestellt. Es bestand die Möglichkeit, in einer ersten Probe den Messwert für $K_{B8,2}$ zunächst grob zu ermitteln und in einer zweiten Probe dann anschließend genau. Für die Bestimmung der Säurekapazität wurde je eine 500 mL-Enghalsflasche zur Verfügung gestellt. Jeder Teilnehmer durfte auf einem vorgegebene Protokoll nur ein Angabe machen, und zwar in mmol/L unter Berücksichtigung von zwei Stellen nach dem Komma. Gefordert war weiterhin noch die Angabe des am Beginn der Bestimmung der Basekapazität gemessenen pH-Wertes.

Eine Vorgabe für die Messtemperatur wurde nicht gemacht. Selbstverständlich musste diese ebenfalls dokumentiert werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind die den Ergebnisprotokollen der 15 Teilnehmer entnommenen Ankunftszeiten im Labor und der Beginn der Analyse von $K_{B8,2}$ aufgeführt. Diese Zeiten dürften die Realität widerspiegeln, wenn ein Wasserversorger die Analytik an auswärtiges Prüflabor vergibt.

Tabelle 7: Die Ringversuchsteilnehmer mit den Uhrzeiten für Probeneingang und Beginn der Analyse

Name und Sitz des Labors	Eingang Probe	Beginn der Bestimmung $K_{B8,2}$
RWW Zentrallabor, Mülheim	8:00	10:00
Stadtwerke Essen AG, Essen	10:30	14:00
Stadtwerke Hamm GmbH, Fröndenberg	10:30	11:00
Bergisches Wasser- und Umweltlabor, Wuppertal	9:00	9:50
GEW Köln AG, Köln	10:30	13:00
Stadtwerke Düsseldorf AG, Düsseldorf	9:11	11:30
Chemisches Untersuchungsinstitut im Amt für kommunalen Umweltschutz Duisburg	9:30	11:15
AVU-Labor im Wasserwerk Rohland, Breckerfeld	12:00	12:26
LINEG-Zentrallabor, Moers	10:00	15:00
Ruhrverband, Essen	10:15	12:30
Institut für Lebensmitteluntersuchung und Umwelthygiene, Moers	9:00	10:30
Hygiene Institut für Umwelthygiene und Umweltmedizin, Gelsenkirchen	11:00	13:30
IWW-Mülheim	8:00	14:00
Westfälische Wasser und Umweltanalytik GmbH, Schwerte	10:30	11:20
Stadtwerke Duisburg AG, Labor der Wasserwerke in Düsseldorf Wittlaer (Ausrichter)	9:00	9:30

1.11.2 Ringversuch vom 19.11.2003

Nachdem im ersten Ringversuch eine Basekapazität um 0,7 mmol/L bestimmt worden war, sollte auf Wunsch des DIN NAW 13 ein zweiter Ringversuch mit einer Basekapazität um die 0,2 mmol/L bestimmt werden. Auch hier wurden wieder Vorversuche gemacht (siehe experimenteller Teil, Abschnitt I). Nach diesen Versuchen erschien auch in diesem Falle die Durchführung eines Ringversuchs bei einem Teilnehmerrkreis im Raum Dortmund/Köln verantwortbar.

Die Wasserproben wurden am 17.11.2002 zwischen 10:30 und 11:30 Uhr an einer Übergabestation für das von Gelsenwasser AG nach Duisburg nördlich der Ruhr gelieferte Trinkwasser entnommen, ins Labor des Ausrichters nach Wittlaer überstellt, im Kühlschrank aufbewahrt und am 19.11.2002 zwischen 7:00 und 11:30 an die abholenden Teilnehmer ausgegeben. Es handelte sich um dieselben Teilnehmer wie beim Ringversuch vom 16.04.2002.

Zu bestimmen waren die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 durch direkte Titration ohne Zusatz von Tartrat-Citrat-Lösung nach dem Abschnitt 7 der überarbeiteten Norm in einer 250 mL-Weithalsflasche und der pH-Wert. Hinsichtlich der Ergebnisangabe und den sonstigen Bedingungen wurde verfahren wie im Ringversuch vom 16.04.2002.

1.11.3 Ergebnisse der Ringversuche

Die Ergebnisse der Ringversuche sind der Tabelle 8 zu entnehmen. Die Auswertung erfolgte in der bewährten Weise durch Frau Dipl. Ing. Donnevert, Fachhochschule Giessen-Friedberg. Beide Versuche wurden als ausreißerfrei bewertet und erfüllen die Anforderungen des DIN NAW 1.3. Mögliche Ursachen für die Streuungen der Messwerte werden im Kapitel „Probleme bei der Probenuntersuchung“ schwerpunktmäßig für die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 diskutiert.

Wie bei vielen Prüfverfahren ist der prozentuale Vergleichsvariationskoeffizient für die Titrations auf den pH-Wert 8,2 ($K_{B8,2}$) bei der geringeren Konzentration deutlich größer. Beim Vergleich der Ergebnisse von Base- und Säurekapazität vom 16.04.2002 muss man berücksichtigen, dass $K_{S4,3}$ absolut betrachtet in mmol/L um den Faktor 6 größer ist als $K_{B8,2}$. Die bis zum jeweiligen Endpunkt verbrauchten Dosiermengen unterscheiden sich wegen der unterschiedlichen Vorlagen (100 mL für $K_{S4,3}$ und rund 250 mL für $K_{B8,2}$) nur um einen Faktor von ungefähr 2,5. Für eine Aussage darüber, welcher der beiden pH-Werte als der weniger „sichere“ Endpunkt zu betrachten ist, müsste man jeweils gleiche Volumina einer Probe titrieren, in der beide Pufferungskapazitäten ungefähr gleich groß sind. Gemeinhin gilt $K_{B8,2}$ wegen der Verfälschungsmöglichkeiten durch Gasaustausch mit der Luft und wegen der verzögerten Einstellung des pH-Wertes durch die langsame Hydratisierungsreaktion des Kohlenstoffdioxids als die problematischere der beiden Pufferungskapazitäten. Hinzu kommt noch, dass $K_{B8,2}$ im Allgemeinen anfälliger ist gegenüber Fehlern bei der Probenahme und Veränderungen durch Transport und Lagerung als $K_{S4,3}$.

Tabelle 8: Verfahrenskennndaten aus den Ringversuchen

Parameter	L	N	NAP in %	X in mmol/L	SR in mmol/L	VR in %
$K_{S4,3}$ 16.04.02	15	15	0,0	4,65	0,051	1,1
$K_{B8,2}$ 16.04.02	15	15	0,0	0,78	0,062	8,0
$K_{B8,2}$ 19.11.02	15	15	0,0	0,15	0,027	17,5

L: Anzahl der Laboratorien N: Anzahl der Messwerte NAP: Anzahl der Ausreißerwerte
 X: Gesamtmittelwert SR: Vergleichsstandardabweichung
 VR: Vergleichsvariationskoeffizient

Die Messwerte des ausrichtenden Labors mit Ausnahme von $K_{S4,3}$ vom 16.04.2003 liegen jeweils dicht bei den von allen Teilnehmern erzielten Gesamtmittelwerten (Tabelle 9). In diesem Ergebnis spiegelt sich die jahrelange Erfahrung in Wittlaer durch regelmäßige monatliche Untersuchung der ausgewählten Probearten wieder. Ferner hat Wittlaer im Versuch vom 16.04.2002 nur einen im Vergleich zu den anderen Teilnehmern vernachlässigbaren Transportweg von 2 km und im Falle des zweiten Versuchs vom 19.11.2002 keinen Proben transport, weil die Proben hier nach gemeinsamer Lagerung über zwei Tage dem Kühlschrank des Labors entnommen wurden. Bei einer Verfälschung durch den Transport wäre zu erwarten, dass die Ergebnisse der Teilnehmer sich vom Wittlaerer Ergebnis stärker absetzen.

Tabelle 9: Gesamtmittelwert und Messwert des Ausrichters Wittlaer

	Gesamtmittelwert	Wittlaerer Messwerte
$K_{B8,2}$ vom 16.04.2003	0,78 mmol/L bei 15 °C	0,75 mmol/L bei 14 °C
$K_{S4,3}$ vom 16.04.2003	4,65 mmol/L bei 18 °C	4,58 mmol/L bei 15 °C
pH-Wert vom 16.04.2003	7,18 bei 15 °C	7,21 bei 12 °C
$K_{B8,2}$ vom 19.11.2003	0,15 mmol/L bei 15 °C	0,14 mmol/L bei 8 °C
pH-Wert vom 19.11.2003	7,68 bei 13 °C	7,74 bei 8 °C

Laborintern werden im Allgemeinen Standardabweichungen erzielt, die deutlich kleiner sind als die Vergleichsstandardabweichungen der Ringversuche. In Wittlaer zum Beispiel beträgt die laborinterne Standardabweichung für die Basekapazitätsbestimmung in Proben der am 19.11.2002 untersuchten Wasserqualität $\pm 0,005$ mmol/L (siehe experimenteller Teil, Abschnitt I.). Für die Basekapazität der am 16.04.2002 untersuchten Proben liegt die Toleranz für Wiederholbestimmungen in Wittlaer erfahrungsgemäß bei $\pm 0,01$ mmol/L.

Bis jetzt wurde nicht berücksichtigt, dass es sich bei der Basekapazität um eine temperaturabhängige Größe handelt. Den Teilnehmern waren keine Messtemperaturen vorgegeben worden. In der Praxis wird bei der Bewertung der Basekapazität als Kenngröße für die korrosionschemische Beurteilung die Temperaturabhängigkeit ebenfalls vernachlässigt. In gesetzlichen Vorgaben (siehe zum Beispiel DIN 50930-6) wird keine Messtemperatur für $K_{B8,2}$ vorgeschrieben. Die erhaltenen Spannweiten der Messtemperaturen für $K_{B8,2}$ von 10 bis 21 °C im ersten Versuch und von 8 bis 20 °C im zweiten Versuch spiegeln die Praxis wieder.

Mit Hilfe des Rechenprogramms nach DIN 38404-10 (Rechenverfahren 3) von EBERLE und DONNERT [9] lässt sich für das Wasser vom 10.04.2002 im Bereich 10 bis 21 °C für $K_{B8,2}$ eine Zunahme um 0,06 mmol/L und für das Wasser vom 19.11.2001 im Bereich 8 bis 20 °C eine Zunahme um 0,03 mmol/L berechnen.

In den Tabellen 10 und 11 sind alle in den Ringversuchen erzielten Messwerte der Teilnehmer in der Reihenfolge aufsteigender Messtemperaturen für die Basekapazität untereinander angeordnet. Trägt man die gemessenen Basekapazitäten gegen die Temperatur auf, zeigt sich in der Tat eine Tendenz zu größeren Basekapazitäten bei höheren Temperaturen. Mit Hilfe der linearen Regression ergibt sich jeweils ein Temperaturtrend von +0,1 mmol/L im Bereich 10 bis 21 °C für den ersten Ringversuch und +0,025 mmol/L im Bereich 8 bis 20 °C für den zweiten Ringversuch.

Tabelle 10: Alle Ergebnisse des Ringversuchs vom 16.04.2002

$K_{B8,2}$ in mmol/L	Messtemperatur in °C	pH-Wert	Messtemperatur in °C	$K_{S4,3}$ mmol/L/Messt. °C in
0,64	10	7,24	8	4,65/14
0,71	10	7,25	4	4,66/20
0,83	10	7,05	7	4,67/12
0,73	13	7,21	10	4,69/20
0,78	13	7,16	13	4,66/16
0,75	14	7,21	12	4,58/14
0,76	16	7,18	16	4,64/18
0,75	17	7,12	16	4,63/20
0,80	18	7,08	17	4,62/18
0,80	18	7,10	18	4,77/19
0,78	19	7,41	19	4,58/19
0,82	20	7,16	20	4,69/20
0,85	20	7,14	20	4,71/20
0,90	20	7,15	20	4,65/20
0,75	21	7,17	20	4,59/20

Tabelle 11: Alle Ergebnisse des Ringversuchs vom 19.11.2002

K _{B8,2} in mmol/L	Messtemperatur in °C	pH-Wert	Messtemperatur in °C
0,15	7	8,00	3
0,12	8	7,69	8
0,14	8	7,74	8
0,14	12	7,73	8
0,21	14	7,58	13
0,12	15	7,60	11
0,14	15	7,69	14
0,15	17	7,71	10
0,15	18	7,56	18
0,19	18	7,56	18
0,12	19	7,58	17
0,17	19	7,55	19
0,18	19	7,71	18
0,15	20	7,75	20
0,18	20	7,69	20

1.12 Literatur

- [1] Fresenius, W., Quentin, K.-E.: Untersuchung der Mineral- und Heilwässer, Bestimmung der Quellengase. In: Handbuch der Lebensmittelchemie, 8.Band, Teil 1 und 2, Wasser und Luft, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970, S. 1020 bis 1127.
- [2] Hässelbarth, U.: Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in natürlichen Wässern unter Berücksichtigung des Eigen- und Fremdelektrolyt-Einflusses. Gwf Gas-und Wasserfach 104, 157 - 161 (1963).
- [3] von der Heide, R.: Bestimmung der Kohlensäure im Mineralwasser bei Gegenwart von Citraten und Tartraten. Z. Balneol. 4, 345 - 350 (1911/12).
- [4] Dietl, A.: Über Methoden zur Kontrolle von Mineralwässern (2. Mitteilung). Z. Balneol 5, 191 – 196 (1912/13).
- [5] Quentin, K.-E., Weber, I., Eichelsdörfer, D.: Maßanalytische CO₂-Bestimmung in kohlenstoffreichen Mineralwässern. Z. analyt. Chem. 231, 20 – 28 (1967)
- [6] Hässelbarth, U.: Zur quantitativen Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser. Z. analyt. Chemie 214, 264-280 (1965).
- [7] Kern, D.M.: The Hydration of Carbon Dioxide, J.Chem. Educ. 37, 14-23 (1960).
- [8] Grohmann, A.: Die Kohlensäure in den Deutschen Einheitsverfahren, I Die Pufferung des Wassers. Vom Wasser 38, 81 –96 (1971).
- [9] Eberle, S.H., Donnert, D.: Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung. Z. Wasser-Abwasser-Forschung, 24, 258-268 (1991).

2 Experimenteller Teil

2.1 A. Bestimmung von $K_{B8,2}$: Verluste an Kohlenstoffdioxid durch Pipettieren

Bei der Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 wird hauptsächlich im Wasser gelöstes Kohlenstoffdioxid erfasst. Bei einer Löslichkeitskonstanten von $1970 \text{ g/m}^3 \text{ bar}$

($10 \text{ }^\circ\text{C}$) und einem Partialdruck in der atmosphärischen Luft von $0,35 \text{ mbar}$ beträgt die Kohlenstoffdioxidkonzentration eines Wassers im Gleichgewicht mit der Luft $0,016 \text{ mol/m}^3$.

In Grundwässern sind Basekapazitäten von $0,3$ bis 2 mol/m^3 üblich. Sie weisen damit eine hohe Übersättigung gegenüber der Atmosphäre auf. Daher müssen bei der Bestimmung von $K_{B8,2}$ Ausgasungen durch sorgfältige Handhabung vermieden werden.

Die einfachste Lösung besteht darin, die Wasserprobe nicht umzufüllen sondern im Probenahmegefäß zu titrieren und ein möglichst großes Volumen vorzulegen. In Wittlaer wurden hierzu seit 1988 500 mL- Enghals-Standflaschen eingesetzt.

Zum Vergleich: Nach DIN 38409-7(H7) in der Fassung vom Mai 1979 werden 100 mL Wasserprobe durch Pipettieren in ein Becherglas überführt.

Am 26.05 1999 wurden in Wittlaer mit einem harten Grundwasser der Gesamthärte $20 \text{ }^\circ\text{dH}$ und einer Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3 von $4,4 \text{ mol/m}^3$ Vergleichsmessungen zwischen beiden Arbeitsweisen durchgeführt (siehe Tabelle A). Danach gehen beim Pipettieren bei dieser Probeart rund 17 % des Kohlenstoffdioxids verloren. In den anderen Laboratorien des Arbeitskreises wurden Pipettier-Verluste in Höhe von 10 bis 35 % festgestellt. Beim Umschütten fallen die Verluste nur unwesentlich geringer aus.

Tabelle A: Ermittlung der CO_2 -Verluste durch Pipettieren - Versuche vom 26.05.1999

Arbeitsweise nach DIN 38409-7 (H7) vom Mai 1979: 100 mL Wasserprobe werden in ein Becherglas pipettiert, der pH-Wert gemessen und mit NaOH $0,1 \text{ mol/L}$ titriert (3 Bearbeiter)	neue Arbeitsweise: Probenahme und Titration in Enghals-Standflaschen, Nennvolumen 500 mL. Vor dem Einbringen von pH-Einstabmesskette und Thermometer wurden 20 mL mittels Pipette entnommen (3 Bearbeiter)
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Bearb.	pH-Wert	$K_{B8,2}$ mol/m^3	in	Zeit- bedarf	Bearb.	pH-Wert	$K_{B8,2}$ mol/m^3	in	Zeit- bedarf
1	7,24 13°C	0,56 16°C		11 min					
1	7,25 16°C	0,55 18°C		10 min	1	7,18 12°C	0,68 13°C		16 min
2	7,22 13°C	0,60 15°C		9 min	2	7,21 11°C	0,70 12°C		10 min
3	7,25 15°C	0,55 15°C		9 min	3	7,17 12°C	0,69 13°C		10 min
Mittel- wert	7,24 14°C	0,57 17°C		10 min	Mittel- wert	7,19 12°C	0,69 13°C		12 min

Ergebnis: Durch pipettieren gehen 17 % CO_2 verloren und der pH-Wert wird um 0,05 Einheiten angehoben.

2.2 B. Bestimmung von $K_{B8,2}$ – 250 mL-Weithals-Standflaschen oder 500 mL-Enghals-Standflaschen?

Im Routinebetrieb der Laboratorien des Arbeitskreises kamen für die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 zwei verschiedene Flaschentypen zum Einsatz:

250 mL-Weithals-Standflaschen mit Glasschliffstopfen NS 34/33

alte Bezeichnung: Standflasche W 250 DIN 12039 G

Bezeichnung seit Juli 2001: Laborflasche ISO 4796 – 250 WS

und

500 mL- Enghals-Standflaschen mit Glasstopfen NS 24/29

alte Bezeichnung: Standflasche E 500 DIN 12036-G

Bezeichnung seit Juli 2002: Laborflasche ISO 4796 – 500 NS.

Zur Vorbereitung auf die Titration muss in den 250 mL-Weithals-Standflaschen im Normalfall nur der Stopfen entfernt werden. Nach Einführen von Rührstab, pH-Einstabmesskette und Temperaturfühler bleibt ein Volumen von ungefähr 22 mL. Unter diesen Verhältnissen beträgt das Verhältnis von Wasseroberfläche mit Kontakt zur Atmosphäre zum Volumen (O/V-Verhältnis) 0,0013.

In 500 mL-Enghals-Flaschen sind im Normalfall vor der Titration 20 mL mittels Pipette zu entnehmen. Das O/V-Verhältnis liegt dann bei 0,00089.

Im Zeitraum Mai bis Juni 2001 wurden in Wittlaer von zwei verschiedenen Bearbeitern insgesamt acht $K_{B8,2}$ -Bestimmungen zu Vergleichszwecken mit beiden Flaschentypen durchgeführt. Weil die Ergebnisse im Rahmen der laborinternen Präzision ($\pm 0,01\text{mmol/L}$) übereinstimmen (siehe nachfolgende Tabelle), wurden die 250 mL-Weithals-Standflaschen (Laborflaschen ISO 4796-2 – 250 WS) wegen ihres geringeren Transportgewichtes in der überarbeiteten Norm als Beispiel für Gefäße für Probenahme und Titration aufgeführt. Die Verwendung von Flaschen mit größeren Volumina ist zulässig.

Tabelle B: Vergleichsmessungen zwischen 250 mL und 500 mL-Standflaschen

Nachstehend sind die in Wittlaer erhaltenen Ergebnisse mit Standflaschen ISO 4796 – 250 WS und ISO 4796 – 500 NS nebeneinander aufgeführt.

Datum	Name der Entnahmestelle	Volumen der Vorlage	pH-Wert	$K_{B8,2}$ in mmol/L
16.03.01	W7, Br.1	562,1 mL	7,18 / 13 °C	0,57 / 14 °C
16.03.01	W7, Br.1	271,2 mL	7,20 / 13 °C	0,57 / 14 °C
08.05.01	W3-5, Ausg.	557,0 mL	7,28 / 12 °C	0,60 / 13 °C
08.05.01	W3-5, Ausg.	271,2 mL	7,29 / 11 °C	0,60 / 12 °C
09.05.01	W2, Ausg. B	557,0 mL	7,21 / 11 °C	0,69 / 13 °C
09.05.01	W2, Ausg. B	271,2 mL	7,20 / 11 °C	0,70 / 13 °C
10.05.01	Sassenstr. I	557,0 mL	7,69 / 15 °C	0,15 / 16 °C
10.05.01	Sassenstr. I	271,2 mL	7,68 / 14 °C	0,15 / 15 °C
14.05.01	2M621	537,0 mL	6,86 / 14 °C	1,79 / 15 °C
14.05.01	2M621	271,2 mL	6,85 / 13 °C	1,80 / 15 °C
22.05.01	2M417aV1	557,0 mL	7,17 / 14 °C	0,77 / 16 °C
22.05.01	2M417aV1	271,2 mL	7,16 / 13 °C	0,78 / 14 °C
06.06.01	2M453	537,0 mL	6,93 / 16 °C	1,67 / 19 °C
06.06.01	2M453	271,2 mL	6,93 / 14 °C	1,68 / 16 °C
11.06.01	2M403	537,0 mL	5,58 / 14 °C	1,38 / 16 °C
11.06.01	2M403	271,2 mL	5,62 / 14 °C	1,38 / 16 °C

2.3 C. Vergleichsmessungen direkte Titration / Rücktitration

In der Norm DIN 38409-H7 vom Mai 1979 wird empfohlen, das Rücktitrationsverfahren zur Bestimmung von $K_{B8,2}$ ab Basekapazitäten von 10 mmol/L anzuwenden. Dieser Wert erscheint zu hoch, weil der Zeitbedarf für eine Ermittlung von $K_{B8,2}$ bereits ab etwa 1 mmol/L 15 Minuten überschreitet.

Davon ausgehend, dass der Zeitbedarf für eine Titration 15 Minuten nicht überschreiten sollte, wurden in Wittlaer im Konzentrationsbereich 1 bis 2 mmol/L Vergleichsmessungen zwischen direkter Titration und Rücktitration durchgeführt. Bei den direkten Titrationsen wurde mit und ohne Tartrat-Citrat-Lösung (TC) gearbeitet. Das Maskierungsreagenz war auf den pH-Wert 7,4 korrigiert. Mit Ausnahme der Proben 2M403 und 2M452 wurden bei den Rücktitrationen auf Bestimmungen ohne TC-Zusatz verzichtet

Als Probenahme- und Titriergefäße dienten 500 mL-Enghals-Flaschen. Für die Durchführung der Rücktitration wurden 40 mL mittels Pipette entnommen, erst 5 mL TC-Lösung hinzugefügt und anschließend 5 mL 0,25 molare Natriumhydroxid-Lösung. Hierdurch stellten sich in den Messlösungen pH-Werte von knapp über 9 ein, von denen aus mit 0,1 molarer Salzsäure zurücktitriert wurde.

Es wurde vermutet, dass die direkte Titration zu kleineren Werten für $K_{B8,2}$ führt, weil die Wasserproben hier lange Zeit an CO_2 gegenüber der Atmosphäre übersättigt bleiben und damit eine größere Wahrscheinlichkeit für Ausgasungsverluste gegeben ist.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Sie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen die mit und ohne TC-Lösung erzielt werden (Zeile 10.(8.-9.)) sind größer als die Unterschiede zwischen den Ergebnissen, die sich beim Vergleich von direkter Titration und Rücktitration (Zeilen 12. und 13. (10. – 8. bzw. 11. – 9.)) ergeben. Danach ist die Optimierung des TC-Zusatzes eine vorrangige Aufgabe.
- 2) Mittels Rücktitratoren werden nur um etwa 0,03 mmol/L größere Basekapazitäten bestimmt als mit direkter Titration.
- 3) Bei der eisenhaltigen Probe (2M453) führt die Störung durch Eisen-Ionen bei beiden Verfahrensweisen erwartungsgemäß zu einer Überbestimmung von $K_{B8,2}$.

Die Untersuchungsergebnisse gaben keinen Anlass, mit Rücksicht auf Ausgasungsverluste eine obere Anwendungsgrenze für das direkte Titrationsverfahren im Konzentrationsbereich unter 2 mmol/L festzulegen.

Andererseits kann das Rücktitrationsverfahren bei entsprechender Gestaltung den Zeitbedarf für die Titration im Vergleich zur direkten Titration wesentlich herabsetzen. Dies sei an einem Beispiel erläutert:

Bei einer Vorlage von 550 mL werden für eine Basekapazität von 1,8 mmol/L 9,9 mL Natriumhydroxid-Lösung der Konzentration 0,1 mol/L verbraucht. Wird nach einer Zugabe von 5 mL Natriumhydroxid-Lösung der Konzentration 0,25 mol/L mit 0,1 molarer Salzsäure zurücktitriert, werden nur 2,6 mL verbraucht.

In der überarbeiteten Norm DIN 38409-H7 wurde daher die Empfehlung ausgesprochen, ab 2 mmol/L das Rücktitrationsverfahren einzusetzen. Wenn Wasserproben mit Basekapazitäten in dieser Größenordnung regelmäßig bearbeitet werden, kann der Anwender durch den Rückgriff auf diese Empfehlung den Vorteil der kürzeren Titrationsdauer nutzen.

Tabelle C: Vergleich direkte Titration / Rücktitration

	Probe: Datum Bearbeiter	2M453 06.06.01 Ta/De	2M403 11.06.01 Ta/De	2M452 24.07.01 De	2M453 01.08.01 Sz	2M453 01.08.01 Sz	ME 99 VI 15.08.01 Sz
1.	Gesamthärte in °dH	28,3	6,4	24,2	27,2	27,2	23,0
2.	$K_{S4,3}$ in mol/m ³	6,15	0,25	4,86	6,41	6,41	6,54
3.	Ca in mg/L	173	32,4	150	166	166	115
4.	Mg in mg/L	18	8,3	14	17	17	30
5.	Fe in mg/L	<0,05	<0,05	5,0	<0,05	<0,05	<0,05
6.	Mn in mg/L	<0,04	<0,04	1,6	<0,04	<0,04	<0,04
7.	pH-Wert	6,93	5,58	6,85	6,92	6,92	6,97
8.	$K_{B8,2}$ dir. ohne TC in mol/m ³	1,67	1,38	1,87	1,72	1,72	1,59
9.	$K_{B8,2}$ dir. mit TC in mol/m ³	1,62	1,38	1,68	1,63	1,63	1,50
10.	8. – 9.	0,05	0,0	0,18	0,09	0,09	0,09
11.	$K_{B8,2}$ Rücktitr. ohne TC in mol/m ³	-	1,41	1,84	-	-	-
12.	$K_{B8,2}$ Rücktitr. mit TC in mol/m ³	1,61	-	1,71	1,65	1,65	1,55
13.	11. – 8.	-	0,03	- 0,03	-	-	-
14.	12. – 9.	-0,01	-	0,03	0,02	0,02	0,05

2.4 D: Versuche zum Einsatz der Tartrat-Citrat-Lösung in eisenhaltigen reduzierten Grundwässern

Im Zeitraum 8. bis 14. Juni 2000 wurden die Basekapazitäten in drei reduzierten Grundwässern mit pH-Werten zwischen 7,1 und 7,2 und Eisengehalten zwischen 10 und 26 mg/L mit und ohne Zusatz der Tartrat-Citrat-Lösung bestimmt. Das Maskierungsreagenz war zu diesem Zeitpunkt nicht auf den pH-Wert 7,4 korrigiert. Es hatte einen pH-Wert von 8,35. Begleitend hierzu wurden Vollanalysen erstellt, Ionenbilanzierungen ohne und mit Einbeziehung von Eisen und Mangan erstellt und die Plausibilität der pH-Werte durch die Berechnung aus $K_{B8,2}$, $K_{S4,4}$ und den Ionenkonzentrationen der Vollanalysen mit Hilfe des Rechenprogramms BWASA tw4 von Eberle und Donnert nach DIN 38404-10 überprüft.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen D1 und D2 dargestellt. Tabelle D1 enthält in der vierten Spalte zusätzlich die Ergebnisse von der Messstelle 2M452 vom 24.07.2001. Zu diesem Zeitpunkt wurde bereits mit der auf den pH-Wert 7,4 korrigierten Tartrat-Citrat-Lösung gearbeitet.

Alle Wasserproben waren vor der Titration klar und farblos. Die Ionenbilanzen verbessern sich wesentlich, wenn Eisen und Mangan in zweiwertiger Form berücksichtigt werden (Tabelle D1) - ein Zeichen dafür, dass die beiden Schwermetalle tatsächlich in zweiwertiger Form vorlagen.

Ergebnisse der Versuche ohne Maskierungsreagenz:

- Während der Titration mit Natriumhydroxid-Lösung fiel ein graugrüner Niederschlag (Eisen (II)-Carbonat und Mischhydroxide des zwei- und dreiwertigen Eisens) fein verteilt aus.
- Die Eisenaussfällung war bis zum pH-Wert 8,2 nicht vollständig. Es gab Schwierigkeiten bei der Erkennung des Endpunktes, weil der pH-Wert, wahrscheinlich durch weitere Ausfällungen von Eisen, nach einer Wartezeit von ein bis zwei Minuten wieder abfiel.
- Die berechneten pH-Werte liegen jeweils deutlich unter den gemessenen pH-Werten (Tabelle D1), was auf einer Überbestimmung der Basekapazitäten schließen lässt.

Ergebnisse der Versuche mit Maskierungsreagenz:

- Das Eisen wurde in Lösung gehalten, die Proben blieben klar und waren lediglich etwas dunkler gefärbt.
- Gemessener und berechneter pH-Wert stimmen besser überein, als bei den Bestimmungen ohne Tartrat-Citrat-Lösung.

An dieser Stelle sei auf die Stöchiometrie der störenden Fällungsreaktionen in carbonathaltigen Wasserproben eingegangen:

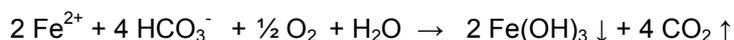
In einem ersten Schritt werden Eisen(II)-Ionen als Eisen(II)-carbonat unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid ausgefällt:



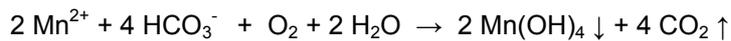
In einem zweiten Schritt wird das Eisen(II)-carbonat durch Oxidation unter weiterer Freisetzung von Kohlenstoffdioxid in das Eisen(III)-oxidhydrat überführt, welches sich durch seine rotbraune Farbe bemerkbar macht:



Der Gesamtvorgang wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Für Mangan lautet die entsprechende Reaktionsgleichung:



Man erhält einen Mehrverbrauch an Natriumhydroxid-Lösung und damit eine Überbestimmung der Basekapazität, weil CO_2 aus Hydrogencarbonat-Ionen freigesetzt wird.

Pro Mol Eisen bzw. Mangan werden 2 Mol Hydrogencarbonat entfernt und es entstehen 2 Mol Kohlenstoffdioxid.

In der Praxis beobachtet man beim titrieren einen weißen Niederschlag von Eisen(II)-carbonat, der oft bereits gleich am Anfang durch entstehendes Fe^{3+} grünlich gefärbt ist und im Laufe der Zeit unter Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ von Grün über Schwarz nach Braun übergeht.

Die Annahme, dass das Eisen in zweiwertiger Form vorliegt und über eine primäre Fällung von Eisen(II)-carbonat letztlich CO_2 aus Hydrogencarbonat-Ionen entsteht, wird durch nachfolgendes Experiment gestützt.

Von den drei im Juni 2000 untersuchten Wässern wurden jeweils Proben in 500 mL-Flaschen an der Luft bis zum Absetzen des braunen Niederschlags stehen gelassen und anschließend nach Filtration über ein Membranfilter im Filtrat $K_{\text{S}4,3}$ bestimmt (Tabelle D2, Spalte 10.). Die Differenz zwischen $K_{\text{S}4,3}$ aus den ungestörten Proben und $K_{\text{S}4,3}$ aus den unter Luftzutritt abgestandenen Proben (Tabelle D2, Spalte 11.) entspricht annähernd der Summe der Äquivalente von Fe^{2+} und Mn^{2+} (Tabelle D2, Spalte 5.).

Wenn Proben mit reduzierten, eisen- und manganhaltigen Grundwässern klar und farblos im Labor übergeben werden, liegen Eisen und Mangan ausschließlich zweiwertig vor.

Es war theoretisch denkbar, die Basekapazität solcher Proben aus dem Gehalt an Eisen und der ohne Maskierungsreagenz ermittelten Basekapazität zu ermitteln. Voraussetzung hierfür ist, dass Eisen und Mangan bis zum Titrationsendpunkt pH 8,2 quantitativ ausgefällt werden.

Um festzustellen, bis zu welchem Grad Eisen und Mangan bei der Titration auf den pH-Wert 8,2 ausgefällt werden, wurde die Summe der Äquivalente von Fe^{2+} und Mn^{2+} (Tabelle D 2, Spalte 5.), welche der CO_2 -Freisetzung (Spalte 6.) entsprechen sollte, verglichen mit der Differenz aus den ohne und mit TC-Lösung ermittelten Basekapazitäten (Spalte 7.) Der hieraus berechnete Fällungsgrad liegt bei ungefähr 30 %.

Tabelle D1 : $K_{B8,2}$ -Bestimmungen mit und ohne Maskierungsreagenz in eisenhaltigen Wässern

Probenbezeichnung	2M647	2M419a	2M510	2M452
Datum	08.06.2000	13.06.2000	14.06.2000	24.07.2001
Bearbeiter	De	De	De	De
Gesamthärte in °dH	20,8	19,2	11,8	24,2
$K_{S4,3}$ in mol/m ³	4,72	4,28	3,22	4,86
Calcium in mg/L	130	117	69,8	150
Magnesium in mg/L	11,4	12,2	8,7	14,0
Eisen in mg/L	9,9	13,3	26,4	5,0
Mangan in mg/L	0,8	0,9	1,6	1,6
pH-Wert, gem.	7,15	7,16	7,11	6,85
$K_{B8,2}$ dir. ohne TC in mol/m ³	0,97	0,91	0,93	1,87
pH-Wert, ber.	7,10	7,08	6,95	6,77
$K_{B8,2}$ dir. mit TC in mol/m ³	0,84	0,74	0,66	1,69
pH-Wert, ber.	7,16	7,17	7,10	6,82
$K_{B8,2}$ Rücktitr. ohne TC in mol/m ³	-	-	-	1,71
pH-Wert, ber.	-	-	-	6,78
$K_{B8,2}$ Rücktitr. mit TC in mol/m ³	-	-	-	1,84
pH-Wert, ber..	-	-	-	6,81

Tabelle D2: Weitere Auswertungen der Ergebnisse zu den eisenhaltigen Proben vom Juni 2000

Probe:	2M647	2M419a	2M510
Datum:	08.06.2000	13.06.2000	26.06.2002
1. Summe Anionenäquivalente in mol/m ³	8,05	8,07	5,60
2. Summe Kationenäquivalente in mol/m ³ (ohne Fe und Mn)	7,91	7,34	4,68
3. Summe Kationenäquivalente in mol/m ³ (mit Fe ²⁺ und Mn ²⁺)	8,30	7,85	5,69
4. Relativer Ionenbilanzfehler aus 1. und 3.	+ 3 %	- 2,8 %	+ 1,6 %
5. Summe Äquivalente Fe ²⁺ und Mn ²⁺	0,39	0,51	1,01
6. CO ₂ -Freisetzung durch Fe und Mn - Fällung in mol/m ³	0,39	0,51	1,01
7. Differenz ($K_{B8,2}$ mit TC – $K_{B8,2}$ ohne TC) in mol/m ³	0,13	0,17	0,27
8. Fällungsgrad Fe und Mn bei Titration bis pH 8,2	33 %	33 %	27 %
9. $K_{S4,3}$ in mol/m ³ aus ungestörter Probe	4,72	4,28	3,22
10. $K_{S4,3}$ aus abgestandener u. filtrierter Probe in mol/m ³	4,39	3,78	2,38
11. Differenz (9. – 10.) in mol/m ³	0,33	0,50	0,84

2.4.1 E: Grundsätzliche Probleme bei der Einstellung der Tartrat-Citrat-Lösung nach der alten Vorschrift

Die DIN 38409–H7 in der Fassung vom Mai 1979 legt folgende Vorschrift für die Herstellung und Konditionierung der Tartrat-Citrat-Lösung fest:

„282 g Kaliumnatriumtartrat, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4 H_2O$, zur Analyse, und 294 g tri-Natriumcitrat-2-hydrat, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2 H_2O$, werden in 2 l Deionat gelöst.

Die Lösung muss mit Natronlauge bzw. Salzsäure so eingestellt werden, daß ein ml der Lösung in 100 ml Deionat einen pH-Wert von 8,2 ergibt.“

Nach dieser Konditionierungsvorschrift muss die Tartrat-Citrat-Lösung schrittweise mit Natriumhydroxid-Lösung beziehungsweise mit Salzsäure versetzt werden, bis der pH-Wert in einer Verdünnung mit deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:100 bei 8,2 liegt. Die Überprüfung des pH-Wertes in der 1:100-Verdünnung wird im folgenden 1:100-Test genannt.

Die Norm macht keine Aussage zur Qualität der im Rahmen der zitierten Vorschrift einzusetzenden Deionisate. Es stellte sich schnell heraus, dass die Qualität des Deionisats für die Herstellung der Lösung aus den Grundkomponenten keine Rolle spielt, während die Frage nach der Qualität des Deionisats für den 1:100-Test von entscheidender Bedeutung ist.

Mit einer Tartrat-Citrat-Lösung des pH-Wertes 8,4 wurden in Wittlaer 1 : 100 Tests mit Deionisaten verschiedener Qualität durchgeführt. Zur Verfügung standen Deionisate aus einer Destillationsapparatur zu Herstellung von bidestilliertem Wasser und aus einer Anlage, die mit Umkehrosmose und anschließendem Ionenaustausch arbeitet (die sog. Werner Anlage), wobei das Wasser hier anschließend unterschiedlich lange in einem Kunststoffbehälter steht. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten vor Ort durch einen Mitarbeiter des Kraftwerkslabors der Stadtwerk Duisburg AG.

Tabelle E zeigt die Ergebnisse: Die in den 1:100-Tests erzielten pH-Werte liegen zwischen 7,22 und 8,72. Sie sind von der Qualität des vorgelegten Deionisats abhängig. Tendenziell führt der Test mit Deionisaten höherer Leitfähigkeit zu niedrigeren pH-Werten. Dies gilt insbesondere für die beiden Deionisate der Werner-Anlage vom 20.02. und 24.04. 2000, die infolge einer längeren Standzeit im Vorratsbehälter der Werner-Anlage unter anderem mit Sicherheit viel Kohlenstoffdioxid aufgenommen haben. Umgekehrt hat das im Borosilikatglas über nacht gerührte bidestillierte Wasser vom 17.02.2000 wahrscheinlich Silikat aus dem Glas gelöst, welches anschließend im 1:100-Test zu dem herausragend hohen pH-Wert von 8,72 führt.

Für die Beurteilung der Qualität der Deionisate steht nur die Leitfähigkeit zur Verfügung. Hierzu muss man wissen, dass reines Wasser kohlenstoffdioxidgesättigt im Gleichgewicht mit der Luft bei 20 °C eine Leitfähigkeit von 0,07 mS/m aufweist. Daher kann zum Beispiel das bidestillierte Wasser vom 14.12.1999 mit einer Leitfähigkeit von 0,087 mS/m bereits kohlenstoffdioxidgesättigt sein, es muss aber andererseits nicht unbedingt Kohlenstoffdioxid enthalten, weil andere Ionen in Spuren vorliegen können. Damit ist die Leitfähigkeit als Parameter für eine Qualitätsvorgabe für die Eignung zum 1:100-Test in Frage gestellt. Der Anwender kann nie sicher wissen, welche Stoffe sich hinter den geringen Leitfähigkeiten verbergen und wie diese im 1:100-Test den pH-Wert beeinflussen.

In Wittlaer wurde an Hand des extremen Beispiels des Deionisats aus der Werner-Anlage vom 24.02.2000 gezeigt, welche Auswirkungen die Wahl eines ungeeigneten Deionisats für die Konditionierung der Tartrat-Citrat-Lösung hat. Ein Teil der für die Versuche zu Tabelle E zu Grunde liegende Tartrat-Citrat-Lösung des pH-Wertes 8,4 wurde mit Hilfe dieses Deionisats über den 1:100-Test konditioniert. Es wurden 10,2 mL Natriumhydroxid-Lösung der Konzentration 0,25 mol/L auf 100 mL benötigt. Anschließend wurde in zwei verschiedenen Wässern die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 ohne Zusatz des Maskierungsreagenzes, mit Zusatz des nicht korrigierten Maskierungsreagenzes und mit Zusatz des korrigierten Maskierungsreagenzes bestimmt.

Beim ersten Wasser handelt es sich um ein hartes, gut gepuffertes und eisenfreies Grundwasser der Gesamthärte 20 °dH und der Säurekapazität 4,7 mmol/L.

Ergebnisse:

ohne Zusatz: $K_{B8,2} = 0,73$ mmol/L bei 11°C

mit nicht korrigiertem Zusatz: $K_{B8,2} = 0,64$ mmol/L bei 12 °C

mit korrigiertem Zusatz: $K_{B8,2} = 0,42$ mmol/L bei 12 °C

Von Interesse ist auch die Wiedergabe der pH-Werte, die sich nach der Zugabe des Maskierungsreagenzes in der Messlösung einstellen:

ohne Zusatz: pH-Wert = 7,17 bei 10°C

mit nicht korrigiertem Zusatz: pH-Wert = 7,28 bei 10°C

mit korrigiertem Zusatz: pH-Wert = 7,44 bei 10°C

Die mit korrigiertem Reagenz ermittelte Basekapazität ist um 0,22 mmol/L kleiner als die mit nicht korrigiertem Reagenz ermittelte. Diese Differenz entspricht ungefähr der Menge an Hydroxid-Ionen, die bei der Korrektur des Reagenzes zugesetzt wurde: 10,2 mL NaOH 0,25 mol/L auf 100 mL führen zu einer NaOH-Konzentration von 0,023 mmol/mL. Wird diese Lösung der Wasserprobe im Verhältnis 1:100 zugesetzt, entspricht dies einem Zusatz von 0,23 mmol/L an Hydroxid-Ionen.

Bei der zweiten Wasserqualität handelt es sich um ein mittelhartes Trinkwasser der Gesamthärte 12°dH und der Säurekapazität 2,8 mmol/L.

Ergebnisse:

ohne Zusatz: $K_{B8,2} = 0,11$ mmol/L bei 13°C

mit nicht korrigiertem Zusatz: $K_{B8,2} = 0,09$ mmol/L bei 9 °C

mit korrigiertem Zusatz: nicht ermittelbar

Bei der Wiedergabe der pH-Werte, die sich nach der Zugabe des Maskierungsreagenzes in der Messlösung einstellen, sieht man, warum $K_{B8,2}$ nach Zusatz des korrigierten Reagenzes nicht mehr bestimmbar war:

ohne Zusatz: pH-Wert = 7,72 bei 12°C

mit nicht korrigiertem Zusatz: pH-Wert = 7,85 bei 8°C

mit korrigiertem Zusatz: pH-Wert = 8,77 bei 8°C

Der pH-Wert wird in diesem schwach gepufferten Wasser auf über 8,2 angehoben, womit sich die Bestimmung von $K_{B8,2}$ erledigt.

Damit sind an Hand dieses extremen Beispiels genau die Schwierigkeiten aufgezeigt, die in der Praxis in vielen Laboratorien hin und wieder beim Arbeiten mit einer nach der Vorschrift vom Mai 1970 bereitgestellten Tartar-Citrat-Lösung auftraten.

Tabelle E: Ergebnisse des 1 : 100 Tests einer Tartrat-Citrat-Lösung des pH-Wertes 8,4 mit Deionisaten verschiedener Qualität

Herkunft des Deionisats	Leitfähigkeit in mS/m	pH-Wert beim 1 : 100 Test
Bidest. Wasser 14.12.1999	0,087 25°C	8,15 23°C
Deionisat Werner-Anlage 14.12.1999	0,052 25°C	8,35 20°C
Bidest. Wasser 21.01.2000	0,097 16°C	8,05 20°C
Deionisat Werner-Anlage 20.01.2000	0,338 16°C	7,74 20°C
Bidest. Wasser 17.02.2000	0,136 20°C	8,26 20°C
Bidest. Wasser 17.02.2000 gerührt in Borosilicatglas	0,106 21°C	8,72 21°C
Deionisat Werner-Anlage 24.02.2000	0,47 20°C	7,32 19°C

2.5 F: Die Stabilität der Tartrat-Citrat-Lösung und ihre Titrationskurve

1. Versuche zum Einfluss des Kohlenstoffdioxids der Luft

Am 07.08.2000 wurde eine Tartrat-Citrat-Lösung mit bidestilliertem Wasser der Leitfähigkeit 0,068 mS/m hergestellt.

pH-Wert unmittelbar nach Herstellung: 7,99 / 24°C

30 mL dieser Lösung wurden in ein 50 mL Becherglas aus Duran umgefüllt und mit Rührstab versehen.

pH-Wert unmittelbar nach Umfüllung: 8,00 / 24,5°C

Die Lösung wurde 20 min turbulent gerührt.

pH-Wert nach dem Rühren: 7,98 / 26°C

Die Lösung wurde von nun an im Laborschrank im offenen Gefäß aufbewahrt und ihr pH-Wert bestimmt:

08.08.2000	pH-Wert	7,90 / 25°C
10.08.2000	pH-Wert	7,78 / 25°C
14.08.2000	pH-Wert	7,74 / 25°C
18.08.2000	pH-Wert	7,74 / 25°C

Die Lösung wurde im Anschluss an die letzte Messung verworfen.

Ergebnis: Eine kurzzeitige Belüftung, die zum Beispiel beim Umfüllen auftritt, beeinflusst den pH-Wert nicht. Bei längerer Aufbewahrung im offenen Gefäß nimmt der pH-Wert wahrscheinlich durch ständige Aufnahme von Kohlenstoffdioxid aus der Luft ab. Die Lösung muss im geschlossenen Kolben aufbewahrt werden.

2. Spielt die Qualität des für das Ansetzen des Maskierungsreagenzes verwendeten Deionisats eine Rolle?

Die Leitfähigkeit des in Wittlaer frisch hergestellten bidestillierten Wassers liegt zwischen 0,05 und 0,09 mS/m. Kohlenstoffdioxid sollte dieses Wasser unmittelbar nach der Herstellung noch nicht enthalten. Im Laufe der Aufbewahrungszeit nimmt die Leitfähigkeit erfahrungsgemäß zu, wobei hier unter anderem ein Aufnahme von Kohlenstoffdioxid aus der Luft stattfindet.

Am 06.09.2000 wurde erneut eine Tartrat-Citrat-Lösung mit bidestilliertem Wasser der Leitfähigkeit 0,078 mS/m und des Silikatgehaltes β (SiO_2) = 4 $\mu\text{g/L}$ hergestellt und dieses mal im geschlossenen Kolben aufbewahrt.

pH-Wert unmittelbar nach Herstellung: 8,01 / 23°C

pH-Wert am 13.10.2000: 8,02 / 20 °C

Über nacht wurde ein Teil des bidestillierten Wassers aus der Charge vom 06.09.2000 in einer PE-Flasche gerührt. Die Leitfähigkeit lag am nächsten morgen bei 0,3 mS/m.

Mit diesem Wasser wurde am 07.09.2000 eine Tartrat-Citrat-Lösung hergestellt und anschließend bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt:

pH-Wert nach Herstellung: 7,98 / 20°C

pH-Wert am 13.10.2000 : 8,00 / 20°C

pH-Wert am 13.12.2000 : 7,99 / 11°C

Ergebnisse: Die Qualität des für die Herstellung des Maskierungsreagenzes verwendeten Deionisats hat keinen nennenswerten Einfluss auf den pH-Wert der Lösung und keine Einfluss auf seine Lagerfähigkeit. Diese liegt, wie auch in den nachfolgenden Versuchen gezeigt wird, bei mehreren Monaten.

3. Versuche zur Haltbarkeit der Tartrat-Citrat-Lösung

Am 10.08.2000 wurde eine Tartrat-Citrat-Lösung mit bidestilliertem Wasser der Leitfähigkeit 0,071 mS/m und des Silikatgehalts von β (SiO_2) = 5 $\mu\text{g/L}$ hergestellt und anschließend in einem 500 mL Messkolben aus Duranglas mit aufgesetztem Stopfen bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt.

pH-Wert nach Herstellung	:	8,21	25°C
14.08.2000	pH-Wert:	8,21	26°C
18.08.2000	pH-Wert:	8,21	26°C
29.08.2000	pH-Wert:	8,23	23,5°C
05.09.2000	pH-Wert:	8,23	22°C
13.10.2000	pH-Wert:	8,24	20°C
19.07.2001	pH-Wert:	7,85	22°C

Es ist günstig, das Maskierungsreagenz in 250 mL- Glasflaschen mit Schraubdeckelverschluss aufzubewahren, weil man aus diesen Flaschen die für die Anwendung benötigten Mengen jeweils bequem mittels Pipette entnehmen kann. Auch mit diesem Flaschentyp wurde mit zwei Lösungen ein Langzeitversuch zur Stabilität gemacht. Die Lösungen wurden dieses mal im Kühlschrank aufbewahrt:

19.07.2001	pH-Wert	Flasche 1: 8,02 / 22°C	Flasche 2: 8,01 / 22°C
21.09.2001	pH-Wert	Flasche 1: 8,08 / 22°C	Flasche 2: 8,07 / 22°C
26.01.2002	pH-Wert	Flasche 1: 8,09 / 20°C	Flasche 2: 8,07 / 20°C

Schlussfolgerungen aus den Versuchen 1. bis 3.

Eine kurzzeitige Belüftung hat keinen Einfluss auf den pH-Wert der Tartrat-Citrat-Lösung. Offensichtlich ist die Pufferungsintensität dieser Lösung so hoch, dass sich der pH-Wert erst durch eine ständige Kohlenstoffdioxidaufnahme aus der Luft im Laufe einer längeren Standzeit verändert. Im luftdicht verschlossenen Gefäß im Kühlschrank aufbewahrt verändert sie ihren pH-Wert über mehrerer Monate nicht. Deionisat der Qualität 2 nach DIN ISO 3696, Wasser für analytische Zwecke – Anforderungen und Prüfungen, (Leitfähigkeit <0,1 mS/m) reicht für die Herstellung der Tartrat-Citrat-Lösung aus.

4. Erstellung von Titrationskurven mit Tartrat-Citrat-Lösungen

Werden Systeme mit schwachen Säuren bzw. Basen mit starken Basen bzw. Säuren titriert, ergeben sich Titrationskurven mit dem bekannten charakteristischen Verlauf, aus dem sich die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Spezies und die Pufferungsintensität in Abhängigkeit vom pH-Wert ablesen lassen.

Nach DVGW-Merkblatt W 214 Teil 1, Entsäuerung von Wasser, pH-Wert und Calcitsättigung, wird die Pufferungsintensität wie folgt definiert:

„Der funktionelle Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der zugesetzten Menge starker Säure oder starker Base wird durch die Titrationskurve dargestellt. Die Steigerung dieser Kurve wird als Pufferungsintensität bezeichnet.“

Am 08.08.2000 wurden in Wittlaer je 100 mL der Tartrat-Citrat-Lösung vom 07.08.2000 (pH-Wert 7,99 bei 24°C) mit Salzsäure 0,1 mol/L und mit Natriumhydroxid-Lösung 0,1 mol/L titriert.

Am 05.09.2000 wurden 100 mL der Tartrat-Citrat-Lösung vom 10.08.2000 (pH-Wert 8,23 bei 22°C) mit Salzsäure 0,5 mol/L titriert.

Die Messwerte der beiden Titrationsen sind in diesem Kapitel in den beiden Tabellen F1 und F2 wiedergegeben. Zusätzlich ist die Titrationskurve zu Tabelle F1 auch graphisch dargestellt.

Ergebnisse und Schlussfolgerungen:

Die Tartrat-Citrat-Lösungen befinden sich bei Ihren Ausgangs-pH-Werten (8,00 bzw. 8,23) auf der steilen Flanke der Titrationskurve zum Basischen hin. In diesen Lösungen liegt das Gleichgewicht zwischen den einfach protonierten Anionen des Tartats und Citrats und den vollständig deprotonierten Anionen des Tartrats und Citrats weitgehend auf der Seite der vollständig deprotonierten Anionen.

Von Interesse ist auch ein Blick auf die Pufferungsintensitäten. Zum Beispiel werden für eine Änderung des pH-Wertes von 8,0 auf 7,9 ca. 2×10^{-4} mol/L starke Säure (Protonen) benötigt.

Hier wird deutlich, warum ein kurzzeitiger Luftkontakt keine merkliche Änderung des pH-Wertes bewirkt: Reines Wasser im Gleichgewicht mit der Luft erreicht einen pH-Wert von 5,4. Dies entspricht einer Protonenkonzentration von 4×10^{-6} mol/L. Diese Menge würde bei einer einmaligen Gleichgewichtseinstellung mit der Luft zugeführt werden. Sie reicht zu einer merklichen Änderung des pH-Wertes in den Tartrat-Citrat-Lösungen nicht aus.

Im Laufe der Überarbeitung dieser Norm kristallisierte sich heraus, dass die Tartrat-Citrat-Lösung auf den pH-Wert 7,4 einzustellen ist. Die Haltbarkeitsversuche in Wittlaer wurden mit Lösungen der pH-Werte 8,0 und 8,2 gemacht. Wie man an den Titrationskurven sieht, ist die Pufferungsintensität beim pH-Wert 7,4 ungleich größer als beim pH-Wert 8,0. Auf eine Wiederholung der Haltbarkeitsversuche mit Tartrat-Citrat-Lösungen des pH-Wertes 7, 4 wurde daher verzichtet.

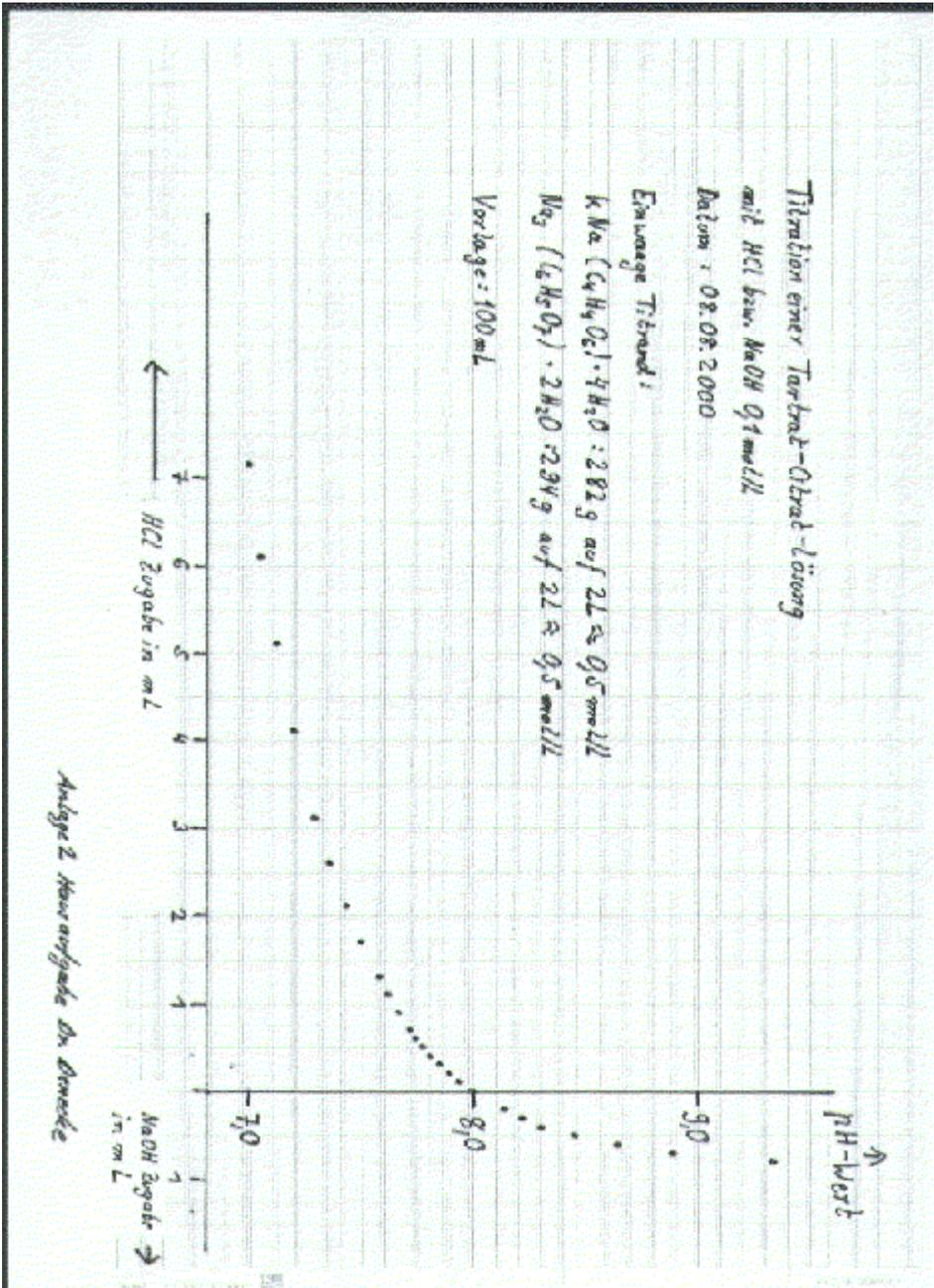
Tabelle F1: Erstellung einer Titrationskurve für eine Tartrat-Citrat-Lösung : 100 mL einer Tartrat-Citrat-Lösung des pH-Wertes 8,00 wurden bei 25 °C durch Zusatz von Salzsäure der Konzentration 0,1 mol/L und durch Zusatz von Natriumhydroxid-Lösung der Konzentration 0,1 mol/L titriert

(graphische Darstellung siehe übernächste Seite)

Zugesetztes Inkrement HCl	pH-Wert	Zugesetztes Inkrement HCl	pH-Wert
0,1 mL	7,94	0,2 mL	7,85
0,1 mL	7,90	0,4 mL	7,50
0,1 mL	7,84	0,41 mL	7,43
0,1 mL	7,81	0,5 mL	7,35
0,1 mL	7,78	0,51 mL	7,29
0,08 mL	7,75	1,0 mL	7,19
0,1 mL	7,72	1,0 mL	7,11
0,2 mL	7,67	1,0 mL	7,04
0,2 mL	7,62	1,0 mL	6,98
Zugesetztes Inkrement NaOH	pH-Wert		
0,2 mL	8,14		
0,1 mL	8,23		
0,1 mL	8,31		
0,1 mL	8,46		
0,1 mL	8,65		
0,1 mL	8,90		
0,1 mL	9,34		

Tabelle F2: Erstellung einer weiteren Titrationskurve für eine Tartrat-Citrat-Lösung : 100 mL einer Tartrat-Citrat-Lösung des pH-Wertes 8,00 wurden bei 22 °C durch Zusatz von Salzsäure der Konzentration 0,5 mol/L titriert

Zugesetztes Inkrement HCl	pH-Wert	Zugesetztes Inkrement HCl	pH-Wert
0,1 mL	7,93	Nachkalibrierung:	6,58
0,1 mL	7,73	0,5 mL	6,53
0,11 mL	7,59	0,5 mL	6,48
0,1 mL	7,49	0,5 mL	6,40
0,1 mL	7,42	1,0 mL	6,32
0,2 mL	7,30	1,0 mL	6,27
0,2mL	7,20	1,0 mL	6,21
0,2 mL	7,12	1,0 mL	6,16
0,2 mL	7,62	1,0 mL	6,11
0,2 mL	7,04	1,0 mL	6,07
0,3 mL	6,96	1,0 mL	6,03
0,3 mL	6,88	1,0 mL	6,00
0,3 mL	6,82	1,0 mL	5,96
0,3mL	6,77	1,0 mL	5,93
0,3 mL	6,72	1,0 mL	5,90
0,4 mL	6,66		
0,43 mL	6,60		



graphische Darstellung der Titrationskurve nach Tabelle F1

2.6 G: Ermittlung des optimalen pH-Wertes der Tartrat-Citrat-Lösung durch Verdünnungsversuche mit destilliertem Wasser

Bei der Durchführung von praktischen Titrationen im Rahmen der Hausaufgaben des Arbeitskreises fiel auf, dass mit Tartrat-Citrat-Zusatz sehr oft etwas kleinere Basekapazitäten bestimmt wurden als ohne Zusatz. „Mit Zusatz“ wurden fast nie größere Werte gefunden. Man spricht auch vom sogenannten Eigenverbrauch der Tartrat-Citrat-Lösung.

Wodurch entsteht der sogenannte Eigenverbrauch des Komplezierungsreagenzes

Tartrate und Citrate sind Salze schwacher Säuren und reagieren in wässrigen Lösungen alkalisch. Wird der Titrant mit Tartrat-Citrat-Lösung versetzt, wird eine bestimmte Anzahl Z der deprotonierten Tartrat- und Citratanionen protoniert (Gl. 1):



Die damit verbundene Anhebung des pH-Wertes ist in schwach gepufferten Wässern groß, während sie in gut gepufferten Wässern vernachlässigbar gering bleiben kann (siehe Praxisbeobachtungen im Rahmen der Hausaufgaben des Kreises).

Wird nach dem Zusatz des Komplezierungsreagenzes mit Natriumhydroxid-Lösung titriert, finden zwei Reaktionen statt:

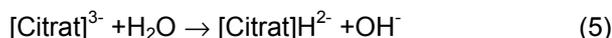


Die Bestimmung der Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 wird nur dann durch den Zusatz nicht beeinflusst, wenn genau die Anzahl Z1 an protonierten Tartrat- und Citratanionen wieder mittitriert wird, die beim Zusatz des Reagenzes protoniert worden sind. Dies scheint auf den ersten Blick dann der Fall zu sein, wenn das zugesetzte Reagenz selbst den pH-Wert 8,2 hat. Hierbei wird nicht berücksichtigt, dass das Reagenz durch die Zugabe auf 1/100 verdünnt wird.

In den unverdünnten Tartrat-Citrat-Lösungen haben beide Komponenten jeweils die Konzentration 0,5 mol/L. Ihre pH-Werte liegen aus den bekannten Gründen bei 7,8 bis 8,4. Bei diesen pH-Werten liegt das Gleichgewicht zwischen den vollständig deprotonierten und den einfach protonierten Anionen weitgehend auf der Seite der vollständig deprotonierten Anionen:



Das Gleichgewicht (4) wird durch Verdünnung infolge Hydrolyse (5) nach links verschoben:



Bezeichnet man die Zahl der durch Hydrolyse nach Verdünnung entstehenden Hydroxidionen mit Z2, so wird die gemessene Basekapazität um den Betrag Z2 zu niedrig sein. Hierauf beruht der sogenannte Eigenverbrauch des Komplezierungsreagenzes.

Es ist offensichtlich, dass die nach DIN 38409-H7 in der Fassung vom Mai festgesetzte Vorgehensweise zur Konditionierung des Maskierungsreagenzes durch den 1:100-Test die Hydrolyse der Tartrat- und Citrat- Anionen berücksichtigen soll. Hierbei setzt man voraus, dass die Anionen in Trinkwässern näherungsweise in gleichem Maße der Hydrolyse unterliegen wie in entionisiertem Wasser. Wegen der großen Schwierigkeiten mit dem 1:100-Test hinsichtlich der Qualität des für den 1:100-Test zu verwendeten Deionisats war es Ziel des Arbeitskreises, die Tartrat-Citrat- Lösung unmittelbar mit Säure oder Base auf den für Ihre Anwendung optimalen pH-Wert einzustellen.

Verdünnungsversuche mit deionisiertem Wasser

Unter den Laboratorien des Arbeitskreises waren in Mülheim nur geringe Abweichungen zwischen den mit und den ohne Zusatz des Maskierungsmittels bestimmten Basekapazitäten zu verzeichnen.

Es wurde vermutet, dass in diesem Labor ein für die Korrektur der Tartrat-Citrat-Lösung optimales deionisiertes Wasser zur Verfügung steht.

Eine in Mülheim korrigierte Tartrat-Citrat-Lösung wurde mit Deionisaten verschiedener Qualität im Verhältnis 1 : 100 verdünnt und die pH-Werte gemessen. Begleitend hierzu wurden durch das Kraftwerkslabor der Stadtwerke Duisburg AG die Leitfähigkeiten der Deionisate vor Ort bestimmt. Es standen Deionisate hoher Qualität aus Mülheim (IWW-Reinstwasser) und aus Duisburg (KL-Reinstwasser) zur Verfügung. Das Reinstwasser aus Duisburg stammt aus der Kondensat-Reinigungsanlage eines Kraftwerks der Stadtwerke Duisburg AG. Das Reinstwasser aus Mülheim stammt aus einer laborüblichen Reinstwasseranlage, in der vollentsalztes Wasser zusätzlich über Aktivkohle filtriert wird. Beide Wässer wurden unter größtmöglichem Luftausschluss in gasdichte Kunststoffflaschen, die ursprünglich für die Probenahme auf Radon 222 im Trinkwasser bestimmt waren, aufgefüllt und nach Wittlaer überstellt.

Die Ergebnisse der Verdünnungsversuche zeigt Tabelle G1.

Wir haben eine gute Übereinstimmung zwischen den Laboratorien Wittlaer und Mülheim in bezug auf den pH-Wert der Verdünnung mit IWW-Reinstwasser (Mülheim 8,2 und Wittlaer 8,15). IWW-Reinstwasser und KL-Reinstwasser sind von vergleichbarer Qualität, weil sie sich sowohl in der Leitfähigkeit als auch in den bei der Verdünnung erzielten pH-Werten nur wenig unterscheiden. Spätestens das in Wittlaer frisch hergestellte Bidestillat ist für den 1 : 100 Test nicht mehr geeignet, wenn man die beiden Reinstwässer als Maßstab nimmt. Mit ihm wird im Verdünnungsversuch ein pH-Wert von 8,0 erzielt. Die in Mülheim bereits optimal eingestellte Tartrat-Citrat-Lösung müsste hier durch weiteren Zusatz an Hydroxid-Lösung nachkorrigiert werden. Das Ergebnis kann nur eine überkorrigierte Lösung sein. Dies gilt ebenso für alle belüfteten Wässer.

In einem nachfolgenden Versuch wurde ein Deionisat hoher Qualität (KL-Reinstwasser) gezielt mit einem Deionisat geringerer Qualität (belüftetes Bidestillat im Quarzglas-Erlenmeyer-Kolben) gemischt. Die Wahl von KL-Reinstwasser hat einen praktischen Grund. Dieses Wasser steht in Wittlaer jederzeit schnell zur Verfügung.

In je einem 100 mL-Messkolben wurden 100,75, 50 und 25 mL belüftetes Bidestillat vorgelegt und anschließend nach dem Heberprinzip mit Hilfe eines Schlauches auf 100 mL mit KL-Reinstwasser aufgefüllt. Zusätzlich wurde je ein 100 mL-Messkolben mit KL-Reinstwasser befüllt. Nach vierfacher Wiederholung lagen jeweils vier Proben mit 0 %, 25 %, 50 %, 75 % und 100 % KL-Reinstwasser vor. Anschließend wurde mit Tartrat-Citrat-Lösungen der pH-Werte 7,53 (IWW-Mülheim-Probe), 7,68, 8,03 und 8,38 im Verhältnis 1:100 verdünnt und der pH-Wert bestimmt.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle G2.

Mit zunehmendem Anteil an belüftetem Wasser sinken die pH-Werte beim 1:100-Test ab. Dies sind mit großer Sicherheit die Auswirkungen des gelösten Kohlenstoffdioxids aus den Anteilen des belüfteten Wassers. Der nach Maßgabe der DIN 38409-7 vom Mai 1979 in Übereinstimmung mit den Erfahrungen aus Mülheim optimale pH-Wert der Tartrat-Citrat-Lösung liegt nach den Ergebnissen dieser Versuche zwischen 7,53 und 7,67, also bei etwa 7,6, weil von hier aus durch Verdünnung mit dem Deionisat der besten Qualität ungefähr der pH-Wert 8.2 erreicht wird.

Hier sieht man anschaulich, wie ein zu hoher Eigenverbrauch verursacht werden kann: Durch Verdünnungen mit belüfteten Deionisaten stellen sich durch den Einfluss des Kohlenstoffdioxids zu niedrige pH-Werte ein. Hierdurch setzt man den Tartrat-Citrat-Lösungen im Laufe der Korrektur zuviel Base zu und findet bei der anschließenden Bestimmung von $K_{B\ 8,2}$ mit falsch korrigiertem Reagenz oft einen noch höheren Eigenverbrauch im Vergleich zur Bestimmung mit nicht korrigiertem Reagenz.

Zur weiteren Verifizierung des optimalen pH-Wertes wurden die Verdünnungsversuche mit KL-Reinstwasser mit einer größeren Zahl von Tartrat-Citrat-Lösungen wiederholt. Die Herstellung dieser Lösung erfolgte durch Zugabe von 0,1 molarer Salzsäure oder Natriumhydroxid-Lösung zu einer Tartrat-Citrat-Lösung des pH-Wertes 8,03. Zusätzlich wurde die Lösung aus Mülheim einbezogen.

In Tabelle G3 sieht man, wie sich die pH-Werte der Tartrat-Citrat-Lösungen auf die pH-Werte der 1 : 100 Verdünnungen abbilden. Der optimale pH-Wert liegt nach den hier erzielten Ergebnissen zwischen 7,53 und 7,60.

Tabelle G1: Ergebnisse des 1:100 Tests mit Deionisaten verschiedener Qualität (Durchführung: 09.01.2002)

Deionisat	Leitfähigkeit μS / cm	in	pH-Wert nach Zusatz von 100 Teilen Tartrat-Citrat-Lösung aus Mülheim
IWW-Reinstwasser	0,38	20 °C	8,15 21,5 °C
KL-Reinstwasser	0,37	18 °C	8,10 20,5 °C
KL- Reinstwasser belüftet in PE-Flasche	0,55	20 °C	8,07 21 °C
IWW-Reinstwasser Belüftet in PE-Flasche	0,58	20 °C	8,09 21 °C
GW-L frisches Bidest.W.	0,84	26 °C	8,00 23 °C
GW-L Bidest.W. belüftet in PE-Flasche	2,08	20 °C	7,76 20 °C
GW-L Bidest.W. belüftet im Quarzglaskolben	1,97	20 °C	7,75 21 °C
Zum Vergleich: reinstes Wasser (Literaturwert)	0,055		
Reinstes Wasser CO ₂ - gesättigt bei 20 °C (Literaturwert)	0,7	20 °C	

Tabelle G2: Je 100 Teile einer Mischung aus KL-Reinstwasser und belüftetem bidestilliertem Wasser wurden mit einem Teil der Tartrat-Citrat-Lösungen der pH-Werte 8,38, 8,03, 7,67 und 7,53 versetzt (Durchführung: 09.01.2001)

100 % bidest. W. belüftet	75 % bidest. W. belüftet	50 % bidest. W. belüftet	25 % bidest. W. belüftet	0 % bidest. W. belüftet
0 % KL- Reinstwasser	25 % KL- Reinstwasser	50 % KL- Reinstwasser	75 % KL- Reinstwasser	100% KL- Reinstwasser
TC 8, 38 7,87/21 °C	TC 8, 38 7,92/21 °C	TC 8, 38 8,04/21 °C	TC 8, 38 8,26/21 °C	TC 8, 38 8,40/20 °C
TC 8,03 7,90/ 21 °C	TC 8,03 7,94/ 21 °C	TC 8,03 8,06/ 21 °C	TC 8,03 8,20/ 21 °C	TC 8,03 8,40/ 21 °C
TC 7,67 7,91/21 °C	TC 7,67 7,91/21 °C	TC 7,67 7,97/21 °C	TC 7,67 8,04/21 °C	TC 7,67 8,25/21 °C
TC 7,53 7,76/21 °C	TC 7,53 7,85/21 °C	TC 7,53 7,90/21 °C	TC 7,53 7,99/21 °C	TC 7,53 8,07/21 °C

Tabelle G3: Tartrat-Citrat-Lösungen mit den nachstehenden pH-Werten wurden mit KL-Reinstwasser verdünnt (Durchführung: 10.01.2001, Messtemperaturen 20 bis 21°C)

pH-Wert der Tartrat-Citrat-Lösung	pH-Wert in der 1:100-Verdünnung
7,47	8,12
7,53	8,16
7,60	8,24
7,67	8,28
7,78	8,36
7,82	8,40
8,11	8,46
8,30	8,53

2.7 H: Optimierung der Tartrat-Citrat-Lösung mit Wasserproben aus der Praxis

Nach den Versuchen mit deionisiertem Wasser war der optimale pH-Wert der Tartrat-Citrat-Lösung in der Größenordnung 7,5 bis 7,6 zu suchen. Ergebnisse aus Verdünnungsversuchen sind aber nur begrenzt auf die Verdünnungen mit realen Wässern übertragbar, weil hier eine Vielzahl von gelösten Ionen über die Ionenstärke die Hydrolyse beeinflusst und über die Komplexbildungen der Erdalkalitionen mit protonierten und deprotonierten Tartrat- und Citrat-Anionen weiter Einflüsse gegeben sind. Daher wurde zum Beispiel in Wittlaer in Wasserproben, die hier regelmäßig bearbeitet werden, $K_{B8,2}$ systematisch mit auf verschiedenen hohe pH-Werte eingestellten Tartrat-Citrat-Lösungen (TC-Lösungen) bestimmt. Hierbei handelt es sich bis auf eine Ausnahme (Probe 7M419a vom 14.11.2002) um eisen- und manganfreie Wässer, in denen erfahrungsgemäß keine Störungen durch Calcit ausfällung auftritt.

Bei den Wasserproben mit der Bezeichnung Hochb. 2, Sass I, W3-5 A und W 2 A handelt es sich um Wasserqualitäten, für die monatlich Vollanalysen erstellt werden. Die Reproduzierbarkeit für die Bestimmung von $K_{B8,2}$ liegt nach den allgemeinen Laborerfahrungen und nach den Ergebnissen der Vorversuche für die Ringversuche bei $\pm 0,01$ mmol/L.

Die Proben 2M417a, 2M78, 2M403, 2M454 und 2M621 stammen aus der Grundwassergüteüberwachung und werden überwiegend einmal jährlich bearbeitet. Die Toleranz für die Reproduzierbarkeit liegt möglicherweise etwas höher.

Es wurden mit Hand titrierte Einfachbestimmungen durchgeführt. Die erarbeiteten Aussagen sind abgesichert, weil insgesamt eine Vielzahl von gut bekannten Wässern gleicher Art untersucht wurde. Von der Probeart „weich bis mittelhart mit wenig Kohlensäure (Sass I, Hochb. 2 und Rhein)“ liegen insgesamt 7 Untersuchungen vor. Von der Probeart „hartes Grundwasser mit 18 bis 22 °dH“ liegen 4 Untersuchungen vor. Von der Probeart „weich bis mittelhart mit viel Kohlensäure (2M403 und 2M78)“ liegen 3 Untersuchungen vor.

In einer ersten Phase von Februar 2001 bis Juni 2001 wurden die Basekapazitäten $K_{B8,2}$ in neun Wässern ohne TC-Zusatz und mit Zusatz von TC-Lösungen mit pH-Werten zwischen 8,4 und 7,4 vergleichend untersucht. In Tabelle H1 sind die Ergebnisse für $K_{B8,2}$ aufgeführt. In Tabelle H2 findet man zusätzlich die pH-Werte, die sich nach dem Zusatz des Maskierungsreagenzes einstellen.

Diejenige TC-Lösung sollte die optimale Lösung sein, mit der sich die beste Übereinstimmung zwischen mit und ohne Zusatz ermittelten Werten erzielen lässt. Aufgrund der Vorversuche mit den Deionisaten war die beste Übereinstimmung mit dem Zusatz der TC-Lösung des pH-Wertes 7,53 (TC3) zu erwarten. In fünf von neun Proben mit der TC-Lösung des pH-Wertes 7,4 (TC4) stimmten die Basekapazitäten besser mit den ohne Zusatz ermittelten Werten überein.

Daher wurde in einer zweiten Phase von Dezember 2001 bis August 2002 acht weitere Vergleichsversuche unter Einbeziehung einer TC-Lösung des pH-Wertes 7,1 durchgeführt. Hier

zeigen sich jetzt Unterschiede zwischen weichen bis mittelharten Wässern mit wenig Kohlensäure (Sass I und Rhein) einerseits und harten und kohlenstoffreichen Wässern (W2, Roh und B) andererseits. Bei den ersteren wird $K_{B8,2}$ mit Hilfe der TC-Lösung des pH-Wertes 7,1 deutlich überstimmt, bei den letzteren ist die gesuchte Übereinstimmung mit dieser Lösung am besten.

Bei den weichen und mittelharten Wässern mit viel Kohlensäure (2M403 und 2M78) ist der Einfluss des pH-Wertes der TC-Lösung auf das Titrationsergebnis weniger deutlich ausgeprägt als bei den anderen Probearten. Signifikant ist dagegen die Anhebung des pH-Wertes durch den TC-Zusatz in weichen Wässern mit viel Kohlensäure (siehe Probe 2M403 in Tabelle H2). Zum Beispiel wird der pH-Wert in der Probe 2M403 bei einer Gesamthärte von 6,4 °dH und einer Säurekapazität von 0,25 mmol/L von rund 5,6 auf rund 6,5 angehoben, während die Basekapazität unverändert bei 1,38 mmol/L bleibt. Dieses Verhalten findet nach den theoretischen Ausführungen im Sonderkapitel „Zur Frage des Einsatzes des Maskierungsreagenzes Tartrat-Citrat-Lösung im Rahmen der Norm DIN 38409-7 (H7)“ seine Erklärung, nach der die durch Hydrolyse des zugesetzten Tartrats und Citrats entstehenden Hydroxid-Ionen bei der anschließenden Titration wieder kompensiert werden.

Gemäß der Titrationskurve der TC-Lösung muss man 2,8 mmol Hydronium-Ionen aufwenden, um den pH-Wert eines Liters TC-Lösung von 7,4 auf 7,1 zu bringen. Nach dem Zusatz zur Probe im Verhältnis 1:100 beträgt diese Differenz 0,028 mmol/L. Dies spiegelt sich in etwa in den Differenzen zwischen den Basekapazitäten, die mit TC-Lösungen der pH-Werte 7,4 und 7,1 erhalten werden, wieder. Sie liegen bei 0,02 bis 0,03 mmol/L (Tabelle H3, unterste Zeile). Lediglich die eisenhaltige Probe 2M419a weist hier mit 0,05 mmol/L eine etwas größere Differenz auf.

Damit liegen die Unterbestimmungen, die sich ergeben, wenn man harte Wässer mit Hilfe einer TC-Lösung des pH-Wertes 7,4 bearbeitet, im Bereich weniger Hundertstel Millimol je Liter. Umgekehrt wird die Basekapazität in weichen bis mittelharten Wässern mit wenig Kohlensäure um wenige Hundertstel Millimol je Liter überbestimmt, wenn eine TC-Lösung des pH-Wertes 7,1 zugesetzt wird. Relativ betrachtet ist die entstehende Abweichung hier jedoch ungleich größer. Daher wurde in der überarbeiteten Norm DIN 38409-H7 festgelegt, den pH-Wert der TC-Lösung mit Rücksicht auf weiche bis mittelharte Wässer mit wenig Kohlensäure auf 7,4 einzustellen. Für harte Wässer müssen geringe Unterbestimmungen in Kauf genommen werden.

Die Ergebnisse der mit „♥“ gekennzeichneten Versuche in Tabelle H3 wurden in die Tabelle 1 des informativen Anhangs A der überarbeiteten Norm DIN 38409-H7 übernommen.

Zu beachten ist, dass auch eine TC-Lösung des pH-Wertes 7,4 den pH-Wert eines weichen Wassers mit wenig Kohlensäure anheben kann, was sich in der Probe Rhein in Tabelle 4 andeutet. Der pH-Wert solcher Wässer liegt bereits in der Nähe von 8,2. Die überarbeitete Norm berücksichtigt diesen Fall, indem sie unter „8.2 Störungen“ zum Verfahren DIN 38409-H 7-4-2 aussagt:

„In schwach gepufferten Wässern kommt es durch den Zusatz des Maskierungsreagenzes zu einer Anhebung des pH-Wertes. Sollte der pH-Wert auf 8,2 oder über 8,2 angehoben werden, ist das Verfahren nicht anwendbar.“

Tabelle H1 : Einfluss des pH-Wertes der TC-Lösungen auf $K_{B8,2}$, erste Versuchsserie

Probenbezeichnung:	Hochb. 2	Sass.I	W3-5, A	W2, B	2M417aV1	2M78	2M403	2M453	2M621
Datum:	16.02.01	10.05.01	08.05.01	09.05.01	22.05.01	25.06.01	11.06.01	06.06.01	14.05.01
Gesamth. in °dH	11,7	12,3	18,2	21,0	25,8	11,9	6,4	28,3	26,4
$K_{S4,3}$ in mol/m ³	2,82	3,00	4,38	4,48	4,80	2,08	0,25	6,15	5,71
Calcium in mg/L	76,1	80,3	110	130	160	73,2	32,4	173	163,2
Magnesium in mg/L	4,5	4,7	12,4	12,4	15	7,3	8,3	18	15,5
pH-Wert	7,72	7,69	7,28	7,21	7,17	6,82	5,58	6,93	6,86
$K_{B8,2}$ in mol/m ³ *									
ohne Zusatz	0,121	0,153	0,600	0,690	0,773	0,913	1,375	1,673	1,785
+TC1(8,42)	0,088	0,111	0,568	0,641	0,744	0,891	1,381	1,582	1,722
+TC2(8,03)	0,090	0,112	0,550	0,646	0,736	0,890	1,379	1,598	1,724
+TC3(7,53)	0,105	0,130	0,579	0,660	0,752	0,914	1,380	1,608	1,735
+TC4(7,40)	0,117	0,142	0,576	0,659	0,763	0,914	1,383	1,616	1,747
ohne Z.-TC3	0,016	0,023	0,021	0,030	0,021	-0,001	-0,005	0,065	0,050
ohne Z.-TC4	0,004	0,011	0,024	0,031	0,010	-0,001	-0,008	0,057	0,038

*Titrationstemperaturen: 9 bis 15 °C

Tabelle H2: Einfluss des TC-Zusatzes auf den pH-Wert, erste Versuchsserie

Probenbezeichnung:	Hochb. 2	Sass.I	W3-5, A	W2, B	2M417aV1	2M78	2M403	2M453	2M621
Datum:	16.02.01	10.05.01	08.05.01	09.05.01	22.05.01	25.06.01	11.06.01	06.06.01	14.05.01
Gesamth. in °dH	11,7	12,3	18,2	21,0	25,8	11,9	6,4	28,3	26,4
K _{SO₄} in mol/m ³	2,82	3,00	4,38	4,48	4,80	2,08	0,25	6,15	5,71
Calcium in mg/L	76,1	80,3	110,0	130,0	160,0	73,2	32,4	173,0	163,2
Magnesium in mg/L	4,5	4,7	12,4	12,4	15,0	7,3	8,4	18,0	15,5
pH-Wert	7,72	7,69	7,28	7,21	7,17	6,82	5,58	6,93	6,86
Pufferungsintensität in mmol/L	0,3	0,3	1,2	1,35	1,5	1,55	0,4	2,90	2,95
pH-Werte:									
ohne Zusatz	7,72/9°C	7,69/15°C	7,28/12°C	7,21/11°C	7,17/14°C	6,82/13°C	5,58/14°C	6,93/16°C	6,86/14°C
+TC1 (8,42)	7,89/9°C	7,80/14°C	7,31/11°C	7,24/11°C	7,18/13°C	6,98/16°C	6,52/14°C	6,95/14°C	6,86/13°C
+TC2 (8,03)	7,84/9°C	7,77/14°C	7,31/11°C	7,24/11°C	7,18/13°C	6,96/15°C	6,52/14°C	6,95/14°C	6,87/13°C
+TC3 (7,53)	7,82/9°C	7,72/14°C	7,31/11°C	7,23/11°C	7,17/12°C	6,93/14°C	6,50/14°C	6,94/14°C	6,87/12°C
+TC4 (7,40)	7,77/9°C	7,70/13°C	7,30/11°C	7,22/10°C	7,17/12°C	6,91/13°C	6,49/14°C	6,93/13°C	6,86/12°C

Tabelle H3: Einfluss des pH-Wertes der TC-Lösungen auf $K_{B8,2}$, zweite Versuchsserie

Probenbezeichnung: Entnahmedatum:	Rhein 06.12.01 ▼	Sass.I 06.12.01	Sass I 15.12.01	W2, Roh. 19.12.01	W2, B 12.02.02 ▼	Sass.I 14.02.02 ▼	2M78 14.08.02 ▼	Sass.I 15.08.02	2M419a 14.11.02 ▼
Gesamth. in °dH	11,0	11,1	ca.11	ca. 21	21,3	11,6	11,5	ca. 11	18,2
$K_{S4,3}$ in mol/m ³	2,50	2,75	ca. 2,7	ca. 4,6	4,70	2,85	2,17	ca. 2,9	4,26
Calcium in mg/L	63,1	72,6	ca. 72	ca. 130	130,0	75,5	70,2	ca. 73	111
Magnesium in mg/L	9,5	4,2	ca. 4	ca. 12	13,5	4,5	7,1	ca. 4	11,5
pH-Wert	8,07/10°C	7,70/9°C	7,77/9°C	7,25/11°C	7,27/10°C	7,76/10°C	6,78/11°C	7,70/13°C	7,17/9°C
$K_{B8,2}$ in mol/m ³ *									
ohne Zusatz	0,025	0,115	0,114	0,755	0,678	0,117	0,979	0,128	n. b.**
+TC (8,0)	0,006	0,084	0,088	0,713	0,630	0,096	0,947	0,098	0,761
+TC (7,75)	0,010	0,102	0,101	0,717	0,616	0,104	0,957	n. b.	n. b.
+TC (7,4)	0,029	0,112	0,110	0,730	0,652	0,118	0,958	0,127	0,782
+TC (7,1)	0,047	0,144	0,135	0,758	0,680	0,136	0,987	0,154	0,832
TC(7,1) – TC(7,4)	0,018	0,032	0,025	0,028	0,028	0,018	0,029	0,025	0,05

* Titrationstemperaturen: 9 bis 15 °C ** 15 mg/L Eisen

Tabelle H4: Einfluss des TC-Zusatzes auf den pH-Wert, zweite Versuchsserie

Probenbezeichnung: Entnahmedatum:	Rhein 06.12.01 ▼	Sass.I 06.12.01	Sass I 15.12.01	W2, Roh. 19.12.01	W2,B 12.02.02 ▼	Sass.I 14.02.02 ▼	2M78 14.08.02 ▼	Sass.I 15.08.02	2M419a 14.11.02 ▼
Gesamth. in °dH	11,0	11,1	ca.11	ca. 21	21,3	11,6	11,5	ca. 11	18,2
K _{Sr,3} in mol/m ³	2,50	2,75	ca. 2,7	ca. 4,6	4,70	2,85	2,17	ca. 2,9	4,26
Calcium in mg/L	63,1	72,6	ca. 72	ca. 130	130,0	75,5	70,2	ca. 73	111
Magnesium in mg/L	9,5	4,2	ca. 4	ca. 12	13,5	4,5	7,1	ca. 4	11,5
pH-Wert ohne Zusatz	8,07/10°C	7,70/9°C	7,77/9°C	7,25/11°C	7,27/10°C	7,76/10°C	6,78/11°C	7,70/13°C	7,17/9°C
pH-Wert + TC (8,0)	8,16/10°C	7,86/9°C	7,85/9°C	7,23/11°C	7,31/9°C	7,84/10°C	6,92/13°C	7,81/15°C	7,20/9°C
pH-Wert + TC (7,75)	8,14/9°C	7,80/8°C	7,83/8°C	7,17/11°C	7,30/9°C	7,82/10°C	6,88/12°C	n. b.	n. b.
pH-Wert + TC (7,4)	8,08/9°C	7,76/8°C	7,77/9°C	7,24/11°C	7,27/8°C	7,79/10°C	6,87/11°C	7,75/14°C	7,18/9°C
pH-Wert + TC (7,1)	7,92/9°C	7,70/9°C,	7,71/9°C	7,22/10°C	7,28/9°C	7,76/11°C	6,88/11°C	7,68/14°C	7,17/9°C

Tabelle H5: Erstellung von Titrationskurven für die Probe Sass. I vom 15.08.2002

Ohne Zusatz		+TC (8,0)		+TC (7,4)		+TC (7,1)	
Vorlage: 277,8 mL	pH-Wert 7,68/15°	Vorlage: 275,0 mL	pH-Wert 7,81/15°	Vorlage: 276,6 mL	pH-Wert 7,75/14°	Vorlage: 276,8 mL	pH-Wert 7,68/14°C
Zusatz NaOH 0,1 mol/L in mL	pH-Wert	NaOH 0,1 mol/L in mL	pH-Wert	NaOH 0,1 mol/L in mL	pH-Wert	NaOH 0,1 mol/L in mL	pH-Wert
0,2	7,94	0,1	7,95	0,1	7,86	0,2	7,88
0,3	8,09	0,2	8,08	0,2	7,98	0,3	8,02
0,35	8,17	0,25	8,17	0,25	8,05	0,355	8,09
0,37	8,20/16°	0,27	8,20/16°	0,3	8,13	0,4	8,16
0,4	8,25	0,3	8,26	0,35	8,21/16°	0,425	8,21/16°C
0,45	8,32	0,35	8,34	0,37	8,26	0,40	8,26
0,5	8,39	0,4	8,43	0,40	8,30	0,50	8,35
0,6	8,51	0,45	8,52	0,45	8,40	0,55	8,43
		0,5	8,59	0,5	8,48	0,6	8,50
				0,6	8,63		
K _{B8,2}		K _{B8,2}		K _{B8,2}		K _{B8,2}	
0,133 mmol/L		0,098 mmol/L		0,127 mmol/L		0,154 mmol/L	
Wdh.ohne Zusatz		Wdh.ohne Zusatz					
Vorlage: 277,8 mL	pH-Wert 7,71/12°	Vorlage: 278,9 mL	pH-Wert 7,71/12°				
0,2	7,97	0,2	7,97				
0,3	8,12	0,3	8,12				
0,325	8,16	0,325	8,16				
0,35	8,20/14°	0,35	8,20/14°				
0,37	8,23	0,37	8,23				
0,40	8,28	0,4	8,28				
0,45	8,35	0,45	8,35				
0,5	8,42	0,5	8,42				
0,6	8,55	0,6	8,54				
K _{B8,2}		K _{B8,2}					
0,126 mmol/L		0,126 mmol/L					

2.8 I. Untersuchungen zur Haltbarkeit von Wasserproben hinsichtlich der Parameter $K_{B8,2}$ und pH-Wert (Vorbereitung der Ringversuche)

Vorbereitung des ersten Ringversuchs

Zur Vorbereitung auf den Ringversuch Säure-Basekapazität vom 16.04.2002 wurde die Haltbarkeit der Wasserproben getestet. Bei der eingesetzten Wasserqualität handelt es sich um das Rohwasser des Grundwasserwerks Bockum der Stadtwerke Duisburg AG am Standort 40489 Düsseldorf, Wasserwerksweg 60. Hierbei handelt es sich um ein hartes Grundwasser der Gesamthärte 20 bis 21 °dH, einer Leitfähigkeit bei 25 °C von 77 bis 80 mS/m, einer Säurekapazität von 4,5 bis 4,8 mmol/L, einer Basekapazität von 0,65 bis 0,8 mmol/L, Sauerstoffgehalten um 3 mg/L und einem DOC von 0,7 mg/L. Die Eisen- und Mangangehalte liegen jeweils unter 0,02 mg/L.

1. Test: Haltbarkeit bei Lagerung im Kühlschrank

Bezeichnung der Proben: W2, P4, Rohwasser/Wassertemperatur bei der

Entnahme: 11 °C

Die Wasserproben wurden am Montag, dem 22.10.2001, von Herrn Dr. Denecke in 250 mL Weithals-Flaschen entnommen. Die ersten beiden Proben wurden ungefähr eine Stunde später von den Bearbeitern Tappeser (Ta) und Szalai (Sz) analysiert.

Die anderen Proben wurden im Kühlschrank des AAS-Labors bei 6 °C gelagert.

Im Zeitraum Dienstag, dem 23.10., bis Freitag, dem 26.10., wurde von jedem Bearbeiter morgens je eine Probe entnommen und analysiert. Die Probe Sz vom 23.10.01 fehlt wegen einer Erkrankung des Mitarbeiters. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Datum/Bearbeiter	pH-Wert	$K_{B8,2}$ in mmol/L
22.10.01 Ta	7,18 / 10 °C	0,741 0,74 / 11 °C
22.10.01 Sz	7,19 / 10 °C	0,705! 0,71 / 11 °C
23.10.01 Ta	7,20 / 8 °C	0,754 0,75 / 10 °C
23.10.01 Sz	- / -	- - -
24.10.01 Ta	7,20 / 9 °C	0,746 0,75 / 10 °C
24.10.01 Sz	7,19 / 9 °C	0,748 0,75 / 11 °C
25.10.01 Ta	7,20 / 9 °C	0,755 0,76 / 10 °C
25.10.01 Sz	7,19 / 10 °C	0,749 0,75 / 11 °C
26.10.01 Ta	7,20 / 8 °C	0,757 0,76 / 10 °C
26.10.01 Sz	7,21 / 8 °C	0,739 0,74 / 10 °C
Mittelwert Ta		0,751 0,75
Mittelwert Sz		0,745 0,75
(ohne 22.10.01!)		

Der am 23.10.2001 von Sz erzielte Wert für $K_{B8,2}$ ist als Ausreißer zu bewerten. Basekapazität und pH-Wert haben sich im Laufe einer viertägigen Lagerung im Kühlschrank offensichtlich nicht verändert.

2. Test: Haltbarkeit bei Schütteln

Bezeichnung der Proben: W2, P1, Rohwasser, Entnahmetemperatur: 11°C

Die Wasserproben wurden am 15.11.2001 morgens von Herrn Dr. Denecke in 250 mL-Weithals-Flaschen entnommen. Die ersten beiden Proben wurden ca. 1 Std. später von H. Szalai analysiert.

Vier Proben wurden von 8.00 Uhr bis 12.00 Uhr in der Filterhalle des Wasserwerks bei 12°C geschüttelt. nach dem Schütteln wurden zwei Proben unmittelbar analysiert und zwei Proben bis zum 16.11.2001, 9.00 Uhr im Kühlschrank bei 6°C aufbewahrt und anschließend analysiert. Am 16.11. morgens hatte sich in beiden Flaschen je eine Gasblase unter dem Schliffstopfen abgesetzt.

Ergebnisse:

Datum/Bearbeiter	pH-Wert	K _{B8,2} in mmol/L
nach Entnahme		
15.11.01 Sz	7,15 / 10 °C	0,725
15.11.01 Sz	7,14 / 10 °C	0,740
nach Schütteln		
15.11.01 Sz	7,12 / 14 °C	0,799
15.11.01 Sz	7,09 / 14 °C	0,812
nach Kühlschrank		
16.11.01 Sz	7,21 / 8 °C	0,727
16.11.01 Sz	7,20 / 7 °C	0,709

Vermutete Probenveränderung:

Calcit ausfällung während des Schüttelns.

Kohlenstoffdioxidausgasung beim Aufbewahren der geschüttelten Proben im Kühlschrank.

3. Test: Wiederholung des Schüttelversuchs mit der Zielsetzung des Nachweises einer möglichen Calcit ausfällung

Bezeichnung der Proben: W2, Rohwasser, P1 + 3, Entnahmetemperatur: 11 °C

Die Wasserproben (sechs 250 mL-Weithals-Flaschen und vier 250 mL-PE-Flaschen) wurden von H. Seifert am 26.11.2001 morgens entnommen.

Unmittelbar nach der Probenahme wurde der pH-Wert und die Säure- und die Basekapazität bestimmt. Aus einer PE-Flasche wurde der Calciumgehalt aus unfiltrierter Probe und aus einer weiteren PE-Flasche wurde der Calciumgehalt nach Membranfiltration bestimmt.

Anschließend wurden 4 250 mL-Weithals-Flaschen und zwei 250 mL-PE-Flaschen 4 Stunden lang geschüttelt (Schalterstellung 50).

Nach dem Schüttelversuch war in den Weithals-Flaschen unterhalb des Stopfens eine kleine Gasblase zu sehen. Aus einer Flasche wurde die Säurekapazität und aus den drei übrigen jeweils der pH-Wert und die Basekapazität bestimmt. Aus der dritten PE-Flasche wurde Calcium nach Membranfiltration bestimmt. Die vierte PE-Flasche wurde über Nacht bei 6 °C im Kühlschrank aufbewahrt und am nächsten morgen wurde aus ihr Calcium nach Membranfiltration bestimmt.

Ergebnisse:

Datum/Bearbeiter	pH-Wert	K _{B8,2} mmol/L	K _{B4,3} mmol/L
nach Entnahme			
26.11.01 Sz	7,24 / 10 °C	0,82 / 11 °C	4,64 / 14 °C
nach Schütteln			
26.11.01 Sz	7,22 / 12 °C	0,76* / 12 °C	4,63 / 14 °C
	7,19 / 14 °C	0,79 / 14 °C	
	7,18 / 12 °C	0,79 / 14 °C	

*durch Luftblase im Titrator möglicherweise leicht verfälscht

Calciumgehalte (Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen mittels Flammen-AAS)

nach Entnahme, unfiltriert: 132,7 mg/L

nach Entnahme, membranfiltriert: 132,9 mg/L

nach Schütteln, membranfiltriert: 132,3 mg/L

nach Schütteln und Kühlschrank, membranfiltriert: 132,9 mg/L

Offensichtlich war durch das Schütteln kein Calcit ausgefallen, aber etwas Kohlenstoffdioxid ausgegast.

Vorbereitung für den zweiten Ringversuch am 19.11.2002

Zum Einsatz kam ein Trinkwasser, das an einer im Norden Duisburgs gelegenen Übergabestation aus dem Wasserwerk Haltern der Gelsenwasser AG übernommen wird und in Duisburg nördlich der Ruhr verteilt wird. Über das Jahr 2002 gesehen hatte das Wasser folgende Schwankungsbreiten:

Gesamthärte: 10,7 bis 12,0 °dH

pH-Wert : 7,67 bis 7,81

Leitfähigkeit bei 25°C: 47 bis 53 mS/m

Säurekapazität : 2,8 bis 3,0 mmol/L

Basekapazität : 0,10 bis 0,15 mmol/L

Sauerstoff: 3,7 bis 7,8 mg/L

Der DOC liegt im Mittel bei 2,6 mg/L und die Eisen- und Mangangehalte jeweils unter 0,02 mg/L.

Die Vorgehensweise orientierte sich an dem bewährten Muster der Versuche vom Oktober/November 2001 (Vorbereitung auf den ersten Ringversuch). Zusätzlich wurde diesmal vorher die laborinterne Standardabweichung ermittelt. Die Bestimmungen wurden jeweils von zwei Mitarbeitern durchgeführt. Da die Bestimmungen mit Hilfe eines automatisch arbeitenden Titriersystems ausgeführt wurden, dürfte der „persönliche Einfluss“ des Mitarbeiters gering sein.

Im Prinzip bestätigen sich die Ergebnisse vom Oktober/November 2001 auch bei dieser Wasserqualität. Nach dem Schütteln misst man niedrigere pH-Werte und die Werte für die Basekapazität liegen etwas höher. Eine mehrtägige Lagerung im Kühlschrank bei ca. 8 °C macht den Proben offensichtlich nichts aus. Ein kleiner Unterschied stellt sich allerdings ein, wenn die Proben nach der Entnahme die erste Nacht im Kühlschrank verbracht haben. Hierbei beziehe ich mich auf die

kleinen Unterschiede, die sich jeweils auf die Proben 29. / 30.07. einerseits und 05. / 06.08. andererseits beziehen.

Insgesamt gesehen war es auch dieses mal vertretbar, einen Ringversuch (diesmal nur Basekapazität und pH-Wert) mit dieser Wasserqualität durchzuführen.

Nachfolgend die Ergebnisse:

1. Die Ermittlung der laborinternen Standardabweichung

Datum	pH-Wert	K _{B8,2} in mmol/L	Messtemp.	Bearbeiter
24.07.02	7,72	0,126	11 °C	Tr
	7,76	0,121	10 °C	Tr
	7,73	0,126	11 °C	Tr
	7,75	0,125	11 °C	Tr
	7,76	0,124	10 °C	Tr
	7,72	0,121	11 °C	Sz
	7,73	0,124	11 °C	Sz
	7,72	0,126	11 °C	Sz
	7,74	0,126	10 °C	Sz
	7,73	0,124	10 °C	Sz
Mittelwert:	7,74	0,124		
STABW:	0,016	0,002		

Bei Berücksichtigung von zwei Stellen nach dem Komma beträgt die Standardabweichung für K_{B8,2} 0,005 mmol/L.

2. Versuch: Haltbarkeit bei Lagerung

Zehn Proben wurden am 29.07.02 entnommen, zwei davon nach der Ankunft im Labor analysiert. In den nachfolgenden Tagen wurden jeweils zwei Proben dem Kühlschrank entnommen und analysiert.

Datum /Bearbeiter	pH-Wert	K _{B8,2} in mmol/L	Messtemp.
29.07.02			
Tr	7,67	0,144	15 °C
Sz	7,68	0,152	14 °C
30.07.02			
Tr	7,70	0,139	12 °C
Sz	7,70	0,141	12 °C
31.07.02			
Tr	7,70	0,137	8 °C
Sz	7,70	0,136	10 °C
01.08.02			
Tr	7,68	0,137	13 °C
Sz	7,71	0,137	10 °C
02.08.02			
Tr	7,70	0,139	9 °C
Sz	7,69	0,135	11 °C

3. Versuch: Veränderung durch Schütteln

Die 8 Wasserproben wurden am 05.08.2002 entnommen, zwei davon sofort analysiert und die anderen sechs in den Kühlschrank gestellt. Am nächsten Tag wurden zwei weitere Proben analysiert und die restlichen vier über 4 Std. geschüttelt*. Hiervon wiederum wurden zwei Proben unmittelbar nach dem Schüttelversuch analysiert und die restlichen zwei nach Lagerung im Kühlschrank über Nacht am nächsten Morgen analysiert.

*(Gerät in Stellung 25 in der Filterhalle des Wasserwerks, Lufttemperatur: 16°C)

Datum/Bearbeiter	pH-Wert	K _{B8,2}	Messtemp.	Status
05.08.2002				
Tr	7,67	0,142	13 °C	nach Entnahme
Sz	7,67	0,140	15 °C	
06.08.2002				
Tr	7,69	0,129	8 °C	nach Lagerung über Nacht bei 8 °C
Sz	7,69	0,134	12 °C	
06.08.2002				
Tr	7,64	0,153	16 °C	nach Schütteln
Sz	7,64	0,153	17 °C	nach Schütteln
07.08.2002				
Tr	7,68	0,139	12 °C	geschüttelte Probe nach Lagerung bei 8 °C
Sz	7,69	0,139	12 °C	

2.9 J: Ringversuchsbegleitende Wasseranalysen

	Ringversuch 16.04.03,Rohwasser Bockum, 1. Probe	Ringversuch 16.04.03,Rohwasser Bockum, 2. Probe	Ringversuch 19.11.02, Versorgung Duisburg-Nord
Temperatur in °C	11,5	11,5	13,5
Leitfähigkeit in mS/m (25°C)	77,5	77,5	49,0
pH-Wert	7,21/ 12 °C	7,23/ 10 °C	7,74/ 8 °C
pH-Wert rechn. aus K_B und K_S	7,18/ 12 °C	7,21/ 10 °C	7,68/ 8 °C
$K_{B8,2}$ in mmol /L	0,75/ 14 °C	0,74/ 13 °C	0,14/ 8 °C
$K_{B8,2}$ in mmol /L rechn. aus pH-Wert und K_S	0,699/ 14 °C	0,709/ 10 °C	0,117/ 8 °C
$K_{S4,3}$ in mmol/L	4,58/ 14 °C	4,63/ 15 °C	2,92/ 11 °C
Calcium in mg/L	129	130	75,2
Magnesium in mg/L	12,0	12,2	4,2
Natrium in mg/L	20,6	20,6	20,7
Kalium in mg/L	3,2	3,1	5,5
Chlorid in mg/L	36	36	31
Nitrat in mg/L	29	28	15
Sulfat in mg/L	116	116	50
Ammonium in mg/L	<0,04	<0,04	<0,04*
Ortho-Phosphat in mg/L	0,03	<0,02	0,05*
SAK 254 nm in m^{-1}	1,0	1,0	5,5*
TOC in mg/L	0,61	0,61	2,6*
Sauerstoff in mg/L	3,2	3,3	4,3*
Eisen, ges in mg/L	<0,05	<0,05	<0,02*
Mangan, ges. in mg/L	<0,04	<0,04	<0,02*
Ladungsbilanzfehler	- 0,83 %	- 0,57 %	+ 2,56 %

* keine aktuellen Messwerte sondern Erfahrungswerte mit dieser Wasserqualität