Karl Höll

Wasser

Untersuchung · Beurteilung · Aufbereitung · Chemie · Bakteriologie · Virologie · Biologie

7., völlig neu bearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung von

Sven Carlson
Dietrich Lüdemann
Hans Rüffer

Walter de Gruyter · Berlin · New York 1986

Karl Höll, Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h.
Vereidigter Chemiker,
Hespenkamp 21
3000 Hannover-Herrenhausen

Hans Rüffer, Prof. Dr.-Ing.
Institut für Siedlungswasserwirtschaft
Technische Universität Hannover
Welfengarten 1
3000 Hannover 1

Sven Carlson, Prof. Dr. med.
Vorstand des Hygiene-Instituts der Stadt Nürnberg
Flurstraße 17
8500 Nürnberg 15

Dietrich Lüdemann, Dr. rer. nat.
Direktor und Professor am Bundesgesundheitsamt
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
Corrensplatz 1
1000 Berlin 33

1. Auflage 1943
2. Auflage 1958
3. Auflage 1960
4. Auflage 1968
5. Auflage 1970
6. Auflage 1979
7. Auflage 1986
Englischsprachige Auflage 1972

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Höll, Karl:
Wasser : Unters., Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie / Karl Höll. Unter Mitw. von Sven Carlson . . . – 7., völlig neu bearb. Aufl. – Berlin ; New York : de Gruyter, 1986.
ISBN 3-11-009812-1

Copyright © 1986 by Walter de Gruyter & Co., Berlin 30.
Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.
Satz: Arthur Collignon GmbH, Berlin. Druck: Karl Gerike, Berlin. Bindearbeiten: Dieter Mikolai, Berlin.
Printed in Germany

Vorbemerkung zur 7. Auflage

Wegen der regen Nachfrage war die 6. Auflage relativ schnell vergriffen. In der vorliegenden 7. Auflage wurden alle Kapitel überarbeitet und ergänzt.

Der Teil **Bakteriologie, Virologie** wurde von Herrn Professor Carlson neu verfaßt – insbesondere werden die neue Trinkwasserverordnung* und die neuen Bestimmungen über Mineral- und Heilwasser berücksichtigt.

Der Teil **Abwasser** wurde von Herrn Professor Rüffer auf den neuesten Stand gebracht. So muß es dankbar begrüßt werden, daß beide Mitautoren wieder bereit waren, an dieser Neuauflage mitzuarbeiten.

Hannover, Januar 1986 Karl Höll

* Die Trinkwasserversorgung für die Bevölkerung erfolgt durch eine Vielzahl großer und kleiner Wasserversorgungsanlagen. Hydrogeologische Gegebenheiten, unterschiedliche Bodennutzung und Umweltbelastung bestimmen die Beschaffenheit des Wassers. In einigen Gebieten läßt sich eine Nutzung von Oberflächenwasser nicht vermeiden, in anderen stehen Brunnen mit guter Wasserqualität zur Verfügung. Um die Sicherheit und Akzeptans des Trinkwassers und des Wassers für Lebensmittelbetriebe zu gewährleisten, ist eine gute Technik in den Wasserversorgungsunternehmen und ein gutes Überwachungssystem notwendig.

Die Anforderungen an die Beschaffenheit des Trinkwassers, des Wassers für Lebensmittelbetriebe sowie die Überwachung der Wassergewinnungs- und Wasserversorgungsanlagen sind in der *Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe* (Trinkwasser-Verordnung, TrinkwV) festgelegt. Die gesetzlichen Grundlagen für diese Verordnung bilden das Bundesseuchengesetz und das Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz.

Die TrinkwV vom 31. Januar 1975, zuletzt geändert durch die Verordnung vom 1. August 1984, ist zur Umsetzung der Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaft vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch *neu gefaßt worden.* Die Anforderungen an die bakteriologischen, physikalischen, physikalisch-chemischen und chemischen Untersuchungen und die Wertung ihrer Ergebnisse wurden dem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis angepaßt.

Um den Hygienestandard zu gewährleisten, müssen die mikrobiologischen Anforderungen dauernd erfüllt sein. Die in der Verordnung festgesetzten Werte für Stoffe und Kenngrößen orientieren sich an den Werten der Richtlinie des Rates. Bei ihrer Einhaltung ist nach dem gegenwärtigen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis ein lebenslanger Gebrauch des Trinkwassers unbedenklich.

Nürnberg, Januar 1986 Sven Carlson

Vorwort zur 6. Auflage

Auf sämtlichen Gebieten der Wassergewinnung und Wasseraufbereitung sind in den vergangenen Jahren weitere Fortschritte erzielt worden. Durch negative Umwelteinflüsse bleiben jedoch Gefahren für unser Trinkwasser teilweise weiter bestehen.

Aus diesen beiden Hauptgründen – Fortschritte bei der Wassergewinnung und Wasseraufbereitung und Abwendung der Gefahren für unser Trinkwasser – ist diese erweiterte Neuauflage erforderlich geworden.

Dem Zyklus **Grundwasser – Trinkwasser – Abwasser – Gewässer – Trinkwasser** entsprechend werden alle Aufgaben der Wasserwirtschaft und alle Maßnahmen zum Schutz der Wasserversorgungsanlagen in der Neuauflage behandelt. Da chemische, biologische und mikrobiologische Wasserprobleme in engem Zusammenhang stehen, wurden alle diese Gebiete noch eingehender als in den bisherigen Auflagen behandelt. Dies gilt vor allem auch für die Virusforschung, zu deren Darstellung einer der führenden Virologen, Herr Prof. Dr. med. S. Carlson sich erfreulicherweise durch die Übernahme des bakteriologischen und virologischen Abschnitts zur Verfügung gestellt hat.

Zahlreiche Fragen der Übertragung von Viruserkrankungen auf dem Wasserwege sind durch intensive Virusforschung geklärt und noch ausstehende Probleme in diesem Abschnitt aufgezeigt.

In der Bundesrepublik mit ihren 247 Einwohnern pro Quadratkilometer stehen viele Probleme als Lehrbeispiele der Wasserversorgung, besonders bei der Oberflächenwasser-Versorgung, im Vordergrund. Deshalb wurde die Verbindung zwischen Oberflächenwasser und Trinkwasser-Versorgung weiterhin ausgebaut und die Fragen der Gewässerverunreinigung, der Gewässerüberwachung und des Gewässerschutzes den kommenden Anforderungen der Wasserwirtschaft entsprechend behandelt.

Die Probleme der modernen Schwimmbad-Hygiene wurden in bakteriologischer, virologischer, chemischer und technischer Sicht ausführlich dargelegt.

Dem Beispiel der USA folgend, wo ab 1977 die „beste praktische Technologie der Abwasserreinigung" jedem Industriebetrieb gesetzlich vorgeschrieben ist, wird in der Bundesrepublik den Problemen der Abwasserreinigung weit größeres Interesse zugewendet werden müssen. Es ist daher dankbar zu begrüßen, daß Herr Prof. Dr. Rüffer, Hannover, als Abwasser-Experte das Kapitel Abwasser im Hinblick auf die Wasserversorgung übernommen hat. Die Abwasserreinigung muß in Zukunft zur Verbesserung der Gewässergüte und der Trinkwasserqualität in allen Ländern beschleunigt vorangetrieben werden.

Möge das vorliegende Buch zur weiteren Verbesserung der Wasserversorgung beitragen.

Hannover, Juni 1979 Karl Höll

Abkürzungen

AWWA	American Water Works Association
DVGW	Deutscher Verein von Gas- und Wasserfachmännern
EV	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung
Ges. Ing.	Gesundheitsingenieur ⟨München⟩ Verlag Oldenbourg ⟨(Zeitschrift)⟩, München
GWF	Gas- und Wasserfach (Zeitschrift) Verlag Oldenbourg, München
IVL	Internationale Vereinigung für Limnologie (Plön, Holstein)
Jb. Wasser	Jahrbuch „Vom Wasser" Verlag Chemie, Weinheim
Lit.Ber.	Literaturberichte über Wasser, Abwasser usw. s. S.
S.u.S.	Schleicher u. Schüll-Filter
WHG	Wasserhaushaltsgesetz, 1957
WHO	Weltgesundheitsorganisation, World Health Organisation, Genf
TVO	Trinkwasserverordnung
WaBoLu	Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin 33
*	Reagenz nach dem Deutschen Arzneibuch

Inhalt

Teil 1: Chemie des Wassers
Untersuchung · Beurteilung · Aufbereitung

I. Trinkwasseruntersuchung 3

A. Allgemeine Prüfungen an Ort und Stelle 3
1. Ortsbesichtigung 3
a) Verschiedene Brunnentypen 3
b) Die drei Bohrverfahren 6
c) Horizontalbrunnen 6
d) Der Pumpversuch bei Neuerschließungen 7
2. Worauf ist bei der Ortsbesichtigung zu achten? 9
a) Allgemeine Erhebungen 9
b) Spezielle hygienische Erhebungen 10
3. Farbstoffversuch u.a. Versuche zur Prüfung auf Grundwasserverunreinigungen 12
4. Probenahme 14
5. Probemenge 19
6. Konservierung von Wasserproben 19
7. Eingesandte Wasserproben 19
8. Notwendige Prüfungen und Untersuchungen an Ort und Stelle . 20
B. Allgemeine Prüfungen im Laboratorium 22
1. Organoleptische Prüfung des Trinkwassers 22
2. Klarheit und Durchsichtigkeit 24
3. Trübung und Absetzbarkeit 25
4. Färbung des Wassers 26

II. Allgemeines über die chemische Wasseranalyse 28
A. Allgemeine chemische Arbeitsregeln 28
B. Die Untersuchungsverfahren 30
C. Kolorimetrische Arbeitsmethoden 31
1. Allgemeines 31
2. Apparative Hilfsmittel der Kolorimetrie 32
3. Kolorimetrische Arbeitsregeln 34
4. Das Arbeiten mit Hehnerzylindern 35
5. Atomabsorptionsspektroskopie 36
6. Polarographie (Voltametrie) 37

III. Kleine Trinkwasseranalyse 38

A. Die hygienisch-chemische Trinkwasseruntersuchung 38
1. Bestimmung von Ammonium-Ionen 38
a) Kolorimetrische Ammonium-Bestimmung mit Neßlers Reagenz 39

b) Bestimmung von Proteïd-Ammoniak 41
c) Bestimmung von Albuminoïd-Ammoniak 41
2. Bestimmung von Nitrit-Ionen 42
a) Kolorimetrische Nitrit-Bestimmung nach Zambelli 43
b) Photometrische Nitrit-Bestimmung nach DIN 38405 43
c) Indol-Methode 44
3. Bestimmung von Nitrat-Ionen 44
a) Kolorimetrische Nitrat-Bestimmung nach Noll (altes Verfahren) 45
b) Nitrat-Reduktion mit Devarda-Legierung 46
c) Kolorimetrische Bestimmung kleinster Nitratmengen nach Kuisel 46
d) Photometrische Nitrat-Bestimmung mit Dimethylphenol nach DIN 38405,3 (Neue Methode) 47
e) Hellige-Methode 47
f) Nitron-Methode 48
g) Reihenuntersuchung mit ionenspezifischen Elektroden ... 48
4. Kaliumpermanganat-Verbrauch 48
a) Orientierende Feld-Bestimmungen 48
b) Bestimmung der Permanganatzahl nach Kubel (Oxidierbarkeit) 49
c) Permanganatzahl-Bestimmung nach Schulze-Trommsdorf . 51
d) Bestimmung von Huminsubstanzen 52
5. Bestimmung der Chlorzahl 53
6. Bestimmung der Chlorid-Ionen 53
a) Titrimetrische Chlorid-Bestimmung nach Mohr-Winkler .. 54
b) Störungen bei der Chlorid-Bestimmung 55
c) Chlorid-Bestimmung nach Schneebeli und Staub 55
d) Quecksilber(II)nitrat-Methode 56
e) Chlorid-Bestimmung mit ionenselektiver Elektrode 56
7. Bestimmung von Phosphat-Ionen 56
8. Bestimmung von Polyphosphat 58
9. Bestimmung von Urochrom 59
10. Fäkalreaktion 60
11. Bestimmung von Sulfat-Ionen 61
a) Gravimetrische Sulfat-Bestimmung als Bariumsulfat 62
b) Titrimetrische Sulfat-Bestimmung in sulfatarmen Wässern nach Winkler 64
c) Sulfatbestimmung nach Ohle 64
d) Titrimetrische Bestimmung kleiner Sulfatmengen nach Sijderius 65
e) Weitere Methoden 65

IV. Beurteilung des Trinkwassers 66

A. Allgemeine Anforderungen an ein Trinkwasser hinsichtlich der äußeren Beschaffenheit und der Temperatur 66

1. Färbung, Schönung des Wassers, Flockung 68
2. Trübung, Klärung des Wassers 73
3. Geruch und Geschmack 73

B. Hygienische Beurteilung des Trinkwassers auf Grund der chemischen Analyse 74
1. Allgemeines 74
2. Bedeutung der chemischen und bakteriologischen Wasseruntersuchung 76
3. Hygienische Maßnahmen bei Verschmutzung des Trinkwassers . 78
4. Grundwasser-Versorgung 80
5. Oberflächenwasser-Versorgung 80
a) Flußwasser-Versorgung 80
b) Talsperrenwasser-Versorgung 82
6. Quellwasser-Versorgung 83
7. Regenwasser-Versorgung 84

C. Entkeimung des Wassers 85
1. Unvollständige Entkeimung durch Filterung 85
2. Entkeimung durch Chemikalienzusatz 87
3. Die Ozon-Entkeimung 87
4. Die Chlorung 88
5. Elektrochlor-Verfahren 91
6. Chlordioxid-Entkeimung 91
7. Hypochlorit und Chloramin 92
8. Weitere Entkeimungsverfahren 92
9. Auf Grund welcher chemischer Merkmale ist ein Brunnen in hygienischer Beziehung zu beanstanden? 95

D. Die Verschmutzungsindikatoren 96
1. Ammoniak bzw. Ammonium-Ionen 96
2. Nitrit-Ionen 97
3. Nitrat-Ionen 98
4. Kaliumpermanganatzahl 101
5. Organisch gebundener Kohlenstoff 103
6. Chlorzahl 103
7. Chlorid-Ionen 103
8. Phosphat-Ionen 107
9. Sulfat-Ionen 108
10. Kalium und Natrium 109
11. Abdampfrückstand 109
12. Absiebbares 110
13. Cancerogene Stoffe im Wasser 110
a) Bestimmung der cancerogenen Stoffe 111
b) Entfernung cancerogener Stoffe 111
c) Verbote und Verordnungen 111

E. Normalwerte für Trinkwasser 112

F. Beispiele für Trinkwasseranalysen von Einzelbrunnen und ihre Auswertung ... 113
1. Kesselbrunnen, die durch Kuhstalljauche stark verunreinigt sind . 113
2. Wasser von einem unverdächtigen Bohrbrunnen ... 114

V. Große Trinkwasseranalyse von Leitungswasser (Chemische Untersuchung von Trink- und Brauchwasser bei zentraler Wasserversorgung) ... 115

A. Arbeitsgang ... 115

B. Ermittlung des Angriffsvermögens ... 116
1. Reaktion ... 116
2. pH-Bestimmung, Wasserstoffionenkonzentration ... 117
a) Orientierende pH-Bestimmung ... 118
b) Genauere kolorimetrische pH-Bestimmung ... 118
c) Genaue elektrometrische pH-Bestimmung ... 119
d) Die Messung des Redoxpotentials ... 120
3. Kohlensäure ... 120
a) Vorprüfung auf freie Kohlensäure ... 120
b) Titrimetrische Kohlensäure-Bestimmung nach Trillich ... 120
c) Acidimetrische Bestimmung der freien Kohlensäure bei elektrometrischer Endpunktkontrolle nach Hässelbarth .. 122
d) Heyer-Versuch mit Temperierung der Probe nach Hässelbarth ... 123
e) Heyer-Versuch zur Erfassung der spezifischen Temperatur- und Salzeffekte beim untersuchten Wasser ... 123
4. Säure-Base-Titration ... 125
a) Säure-Kapazität ... 125
b) Definition der Titrationsendpunkte ... 125
c) Korrektur für den m-Wert ... 126
d) Anwendungsbereich und Störungen ... 126
5. Bestimmung des Säureverbrauchs (m-Wert bzw. p-Wert mit positivem Vorzeichen) (bisher Alkalität) ... 126
6. Bestimmung des Basenverbrauchs (m-Wert bzw. p-Wert mit negativem Vorzeichen) ... 127
a) Direkte Titration des Basenverbrauchs ... 128
b) Rücktitration eines Basenüberschusses bei Kohlensäure-Wässern ... 128
7. Abgeleitete Bestimmungen aus m-Wert, p-Wert und pH-Wert . 128
8. Berechnung der Kalkaggressivität (Angriffsvermögen) von Wasser ... 129
9. Berechnung der freien überschüssigen Kohlensäure nach Hässelbarth ... 130
10. Bleilösungsversuch ... 138
11. Sauerstoff-Bestimmung ... 138
a) Iodometrische Sauerstoff-Bestimmung nach Winkler-Bruhns ... 139

b) Sauerstoff-Bestimmung in Oberflächenwässern und verschmutzten Wässern nach Ohle, Iod-Differenzverfahren ... 142
c) Bestimmung geringster Sauerstoffmengen ... 142
d) Bestimmung der Sauerstoffzehrung bei Flußwasser und Abwasser ... 143
12. Sauerstoffdefizit, Sauerstoffsättigungsdefizit ... 144
13. Sauerstoff-Sättigungsindex ... 144

C. Technisch-chemische Wasseranalyse ... 146

1. Bestimmung von Eisen-Ionen ... 146
a) Kolorimetrische Bestimmung des Gesamteisens ... 147
b) Phenanthrolin-Methode ... 149
2. Bestimmung von Mangan-Ionen ... 149
a) Kolorimetrische Mangan-Bestimmung ... 149
b) Mangan-Bestimmung in Chlorid-Wässern mit Formaldoxim ... 151
3. Bestimmung der Härte ... 151
a) Genaue Bestimmung von Hydrogencarbonat-Ionen (und der Carbonathärte nach Lunge) ... 153
b) Genaue Bestimmung der Gesamthärte nach Blacher ... 154
c) Rechnerische Ermittlung der Gesamthärte aus der Kalkhärte und Magnesiahärte ... 155
d) Schnellmethode der Bestimmung der Gesamthärte mit Titriplex ... 155
e) EDTA-Methode ... 156
α) Calcium-Bestimmung ... 156
β) Magnesium-Bestimmung ... 156
4. Calcium- und Magnesium-Bestimmung ... 157
a) Gravimetrische Calcium-Bestimmung ... 158
b) Titrimetrische Calcium-Bestimmung ... 158
c) Titrimetrische Magnesium-Bestimmung ... 159
d) Kolorimetrische Magnesium-Bestimmung ... 159
e) Bestimmung von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid ... 160
5. Schwefelwasserstoff und Sulfidschwefel ... 160
a) Kolorimetrische H_2S-Bestimmung bei geringen H_2S-Mengen ... 160
b) Iodometrische H_2S-Bestimmung ... 161
c) Direkte iodometrische H_2S-Titration ... 161
d) Photometrische Bestimmung von H_2S und HS^- ... 162
6. Abdampfrückstand, Glührückstand und Glühverlust ... 163
7. Elektrische Leitfähigkeit ... 164
8. Interferometerwert ... 164
9. Dichte (Spezifisches Gewicht) ... 165
10. Die Radioaktivität von Trinkwasser und ihre Messung ... 165
a) Messung der Radioaktivität ... 167
b) Dekontaminierung ... 171

D. Künstliche Wasserzusätze ... 173
1. Freies Chlor und gebundenes wirksames Chlor ... 173
a) Freies wirksames Chlor ... 173
b) Gebundenes wirksames Chlor ... 173
c) Gesamtchlor = wirksames Chlor ... 173
d) Chlordioxid-Bestimmung ... 174
2. Chlorbedarf des Wassers (Chlorbindungsvermögen) ... 175
3. Ozon-Bestimmung ... 175
4. Wasserstoffperoxid ... 176
5. Silber-Bestimmung ... 176
6. Aluminium-Bestimmung ... 177
a) Kolorimetrische Aluminium-Bestimmung ... 177
b) Photometrische Aluminium-Bestimmung mit Eriochromcyanin ... 177
c) Aluminium-Bestimmung nach Gad ... 177
7. Bestimmung der Polyphosphate ... 178
8. Sulfit-Bestimmung ... 178
9. Hydrazin-Bestimmung ... 179

E. Bestimmung der Metall-Ionen ... 179
1. Blei-Bestimmung ... 179
a) Probennahme und Vorbereitung der Probe für die Bleiuntersuchung ... 179
b) Kolorimetrische Blei-Bestimmung ... 179
2. Kupfer-Bestimmung ... 181
a) Kolorimetrische Kupfer-Bestimmung nach Winkler ... 181
b) Kupfer und Blei nebeneinander ... 181
3. Zink-Bestimmung ... 182
4. Kalium-Bestimmung ... 183
a) Titrimetrische Kalium-Bestimmung ... 184
b) Flammenphotometrische Kalium-Bestimmung ... 184
5. Natrium-Bestimmung ... 184
6. Chrom-Bestimmung ... 185
7. Arsen-Bestimmung ... 186
8. Selen-Bestimmung nach Quentin ... 187
9. Zinn-Bestimmung ... 188
10. Cadmium-Bestimmung ... 188
11. Quecksilber-Bestimmung ... 188
12. Vanadium-Bestimmung ... 188
13. Cyanide in geringsten Mengen ... 189

F. Bestimmung von Fluorid-Ionen (nach Sanchis) ... 189
1. Neue Arbeitsvorschrift ... 190
2. Gesundheitliche Bedeutung der Fluorid-Ionen ... 191

G. Bestimmung von Iodid-Ionen ... 193

H. Kieselsäure-Bestimmung ... 194
Kolorimetrische Bestimmung nach Winkler ... 195

I. Nachweis einer Grundwasserverunreinigung durch Mineralöl 196
1. Chemische Untersuchung 196
2. Entfernung von Mineralöl aus dem Wasser 198
3. Mineralöl-Versickerung 198

VI. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers für die zentrale Wasserversorgung 204

A. Behandlung und Aufbereitung des Wassers 204
1. Allgemeines 204
a) Die Grundforderungen an Leitungswasser 204
b) Trinkwasserverordnung (TVO) 205
c) Trinkwasser-Aufbereitungsverordnung (Fremdstoff-Verordnung) vom 19. Dezember 1959 213
2. Korrosion 215
a) Das Angriffsvermögen des Wassers (Kaltwasser) 216
b) Nachteilige Veränderung des Angriffsvermögens beim Mischen zweier Wässer 217
c) Rohrzerfressungen und Wasserhygiene 218
d) Das Verhalten der metallischen Werkstoffe gegenüber Wasser 219
e) Wasserleitungsrohre 220
f) Trinkwasserbehälter 229
3. Wasserstoffionen-Konzentration, pH 231
4. Kohlensäure 232
5. Freie Kohlensäure 233
a) Technische Bedeutung des Kohlensäuregehalts des Wassers 233
b) Die zugehörige Kohlensäure 234
c) Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und Rostschutzschicht .. 234
d) Die Überschuß-Kohlensäure 235
6. Entsäuerung des Wassers 238
a) Mechanische Entsäuerung 238
b) Chemische Entsäuerung 240
c) Korrosionsschutz der Leitungsrohre durch Polyphosphat-Impfung 245
d) Korrosionsschutz durch Silicat-Behandlung 247
7. Eisen und Mangan 248
a) Eisen und Mangan im Leitungswasser 249
b) Enteisenung 249
c) Entmanganung 253
8. Die Härte des Wassers 254
a) Begriff der Härte 254
b) Vorkommen der Härtebilder 256
c) Hygienische Bedeutung der Carbonathärte 257
d) Verhärtung des Grundwassers durch Müllhalden 257
e) Gesundheitliche Bedeutung der Wasserhärte 258
f) Bedeutung der Wasserhärte für Brauchwasser und technische Zwecke 260

g) Wasserstein ... 261
h) Enthärtung von Brauchwässern ... 262
i) Ionenaustausch-Verfahren ... 264
k) Polyphosphat-Impfung zur Härtestabilisierung ... 267
9. Metalle ... 270
a) Blei ... 270
b) Kupfer ... 272
c) Arsen ... 273
d) Zink ... 274
e) Zinn ... 275
f) Aluminium ... 275
g) Chrom, Cadmium, Selen, Antimon, Titan, Quecksilber, Vanadium ... 275
h) Natrium ... 276
10. Sauerstoff ... 276
11. Schwefelwasserstoff ... 278

B. Beispiele für Analysen von Leitungswasser und deren Begutachtung 279
1. Übersicht über vorkommende Analysenwerte ... 279
a) Wasseruntersuchung Ibergquelle ... 279
b) Wasserwerk L. ... 281
c) Wasser aus dem Tiefbrunnen in C. ... 282
d) Hygienisch günstige und ungünstige Werte für Leitungswasser 283

VII. Untersuchung und Beurteilung von Schwimmbadwasser, Wasser für Bauzwecke, Oberflächenwasser (Vorflut) und Kesselspeisewasser ... 286

A. Schwimmbadwasser ... 286
1. Chemische Untersuchung des Schwimmbadwassers ... 293
2. Hygienisch-chemische Beurteilung des Schwimmbadwassers ... 294
3. Nachweis von Harnbestandteilen im Schwimmbadwasser ... 294

B. Wasser für Bauzwecke ... 297
1. Beurteilung der Betonschädlichkeit ... 297
2. Grenzwert für Betonschädlichkeit des Wassers ... 298
3. Sulfatbeständige Zemente ... 299
4. Beton-Anmachwasser ... 300
5. Grenzwerte für Wasser, das mit Eisen und Stahl in Berührung ist 300

C. Oberflächenwasser und Vorfluter ... 301
1. Gewässer-Verunreinigung ... 302
2. Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs ... 308
3. Biomassentiter ... 309
4. Bestimmung des Phenolgehaltes ... 310
5. Quantitative Bestimmung der Detergentien (Tenside) ... 311
Pestizide, PCB, Metalle und andere Verunreinigungen ... 313
6. Organisch gebundener Schwefel ... 320

D. Einige Bemerkungen über Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Kühlwasser ... 320
1. Kesselspeisewasser ... 320
a) Allgemeines ... 320
b) Kieselsäure im Kesselspeisewasser ... 321
c) Sauerstoff im Kesselspeisewasser ... 322
d) Hydrazin-Bestimmung ... 323
e) Sulfit-Bestimmung ... 323
2. Heißwasser-Heizungsanlagen ... 324
3. Kühlwasser ... 325

E. Wasser für Brauereizwecke ... 326

VIII. Mineralwasser und Heilwasser ... 328

A. Mineralwasser ... 328

B. Heilwasser ... 330
1. Analysen-Normen ... 333
a) Die Heilwasser-Analyse ... 333
b) Kontroll-Analysen ... 334
c) Hygienische Untersuchung ... 334
2. Erläuterungen zur Heilwasser-Analyse ... 335
Kationen-Bestimmungen ... 336
a) Kalium- und Natrium-Bestimmung ... 336
b) Natrium-Bestimmung ... 337
c) Lithium-Bestimmung ... 337
d) Flammenphotometrische Lithium-Bestimmung ... 338
e) Calcium- und Magnesium-Bestimmung ... 338
f) Eisen-Bestimmung ... 338
Anionen-Bestimmungen ... 339
a) Bestimmung des Chlorids-Ions ... 339
b) Bestimmung des Sulfat-Ions ... 339
c) Bestimmung des Hydrogencarbonat-Ions ... 340
d) Bestimmung der Borsäure ... 340
e) Bestimmung von Iodid- und Bromid-Ionen ... 341
f) CO_2-Bestimmung in Säuerlingen ... 341
3. Bestimmung der Spurenelemente ... 342
a) Dithizon-Methode ... 342
b) Dithizon-Analyse ... 343
c) Beispiel einer Heilwasser-Analyse ... 350

C. Das Wasser als Stoff ... 351

IX. Reagenzien für Trinkwasser-Untersuchungen ... 353

X. Protokoll für Besichtigungen bzw. Begleitschein für Wasserproben .. 360

Literaturverzeichnis ... 362

Teil 2: Untersuchung und Beurteilung von Abwasser 369

I. Allgemeines 371

II. Untersuchung von Abwasser 377

A. Allgemeines 377

B. Probennahme 377

C. Hydraulische Verhältnisse, Fließzeiten, Abwasser-Mengenmessung . 379

D. Äußere Charakterisierung 381

E. Bestimmung der absetzbaren Stoffe (Schlammstoffe) und des Glührückstandes 382

F. Bestimmung der gesamten Schwebestoffe (ungelöste Stoffe) 383

G. Bestimmung des Säure- bzw. Lauge-Bindungsvermögens 384

H. Bestimmung von organischen Substanzen (Schmutzgehalt) 385

I. Bestimmung der Konzentration an Stickstoffverbindungen 399

K. Bestimmung des Gesamtphosphors 401

L. Haltbarkeitstest 403

M. Biologische Tests zur Abwasserbeurteilung 403

N. Kriterien zur Beurteilung von Industrieabwasser 408

Literaturverzeichnis 416

Teil 3: Bakteriologie und Virologie des Wassers 421

I. Bakteriologie des Wassers 423

A. Allgemeines zu mikrobiologischen Wasseruntersuchungen 423

B. Untersuchungsverfahren 442

1. Bestimmung der Koloniezahl (bisher Keimzahl oder Gesamtkeimzahl) 442
   a) Nährböden 442
   b) Auszählen der Kolonien 444
2. Nachweis von Escherichia coli und coliformen Keimen 445
3. Mikrobiologische Fäkalindikatoren und durch Wasser übertragbare Krankheitserreger 453

Untersuchungen auf Seuchen- und andere Krankheitserreger ... 461

Parasiten 471

Mikroorganismen des Wassers nicht fäkaler Herkunft 474

Literaturverzeichnis 478

II. Virologie des Wassers ... 485
A. Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Viren ... 485
B. Virus-Eliminierung und Virus-Inaktivierung ... 498
C. Virusgewinnung und Viruszüchtung ... 503
Literaturverzeichnis ... 511
Schwimmbadwasser ... 515
Literaturverzeichnis ... 530

Teil 4: Biologie des Wassers ... 537

I. Biologische Wasseruntersuchungen ... 539

II. Methodik ... 541
A. Probenahme ... 541
1. Biologische Gewässeruntersuchung ... 541
B. Geräte ... 544
1. Membranfilter-Verfahren ... 547
2. Boden- und Schlammuntersuchungen ... 549
C. Ökologische Verfahren der biologischen Wasseranalyse ... 552
1. Saprobien-System ... 552
2. Leitorganismen ... 553
3. Beurteilung der Ergebnisse ... 556

III. Biologische Trinkwasseruntersuchung ... 561
A. Organismen in Wassergewinnungs- und Aufbereitungsanlagen ... 562
B. Mängel an Quellfassungen ... 564
C. Wasserwerksanlagen ... 564
1. Langsamfilter ... 567
2. Schnellfilter ... 568
3. Aktivkohlefilter ... 568
4. Leitungsnetz ... 569

IV. Möglichkeiten zur Bekämpfung von Organismen in Trinkwasser-Versorgungsanlagen ... 570

Literaturverzeichnis ... 575

Firmenverzeichnis ... 579

Sachregister ... 583

Teil 1

Chemie des Wassers

Untersuchung · Beurteilung · Aufbereitung

von

Prof. Dr. phil. Karl Höll Dr.-Ing. E. h.

vereidigter Chemiker, Hannover-Herrenhausen

I. Trinkwasseruntersuchung

A. Allgemeine Prüfungen an Ort und Stelle

1. Ortsbesichtigung

Die Beurteilung einer Trinkwasseranlage ist ohne die genaue Kenntnis der örtlichen Verhältnisse dieser Anlage nicht möglich. Wenn der Begutachter ein Urteil über die Brauchbarkeit eines Wassers zur Trinkwasserversorgung abgeben soll, muß er sich zuvor durch eine Besichtigung die notwendigen Ortskenntnisse verschaffen. Hierzu bemerkt Spitta ganz treffend: „Wer über ein Trinkwasser ein hygienisches Urteil abgibt, ohne die Wasserfassungsstelle gesehen und geprüft zu haben, tut – von Ausnahmefällen abgesehen – nicht viel anders wie ein Kurpfuscher, der Fernbehandlung treibt."

Für die Ortsbesichtigung sind gewisse Fachkenntnisse erforderlich. Zunächst muß der Begutachter die einzelnen Brunnentypen kennen.

a) Verschiedene Brunnentypen

Man unterscheidet Schacht- und Bohrbrunnen. Schacht- oder Kesselbrunnen stellen im einfachsten Falle ein gemauertes, mehr oder weniger tiefes Bassin dar, in dem sich das Grundwasser von unten her ansammelt und aus dem das Wasser mit Hilfe eines Eimers herausgeschöpft wird. Dies ist der offene Kesselbrunnen (die Zisterne), der hygienisch am ungünstigsten zu beurteilen und heutzutage abzulehnen ist[1]. Er soll zum mindesten eine Bedachung aus Blech haben, und zwar eine sattelförmige mit einer seitlichen Klappe für den Wassereimer. Besonders ungünstig sind die Kesselbrunnen aus unverfugten Feldsteinen, aus Holz oder ungemauerten Ziegelsteinen, weil bei ihnen Oberflächenwasser seitlich einsickern kann, was durch dunkle Streifen unter den Fugen zu erkennen ist. Die Kesselwandungen sollten wenigstens aus gut verfugten hartgebrannten Ziegelsteinen bestehen.

Erforderlich sind heute gut verfugte Betonringe, die beim Bau des Brunnenkessels in die Erde eingelassen werden, und zwar bis mindestens 7 m Tiefe.

Bis mindestens 3 m unter der Erdoberfläche soll die Kesselwandung auf jeden Fall wasserdicht sein. Am besten wird beim Bau des Kesselbrunnens die Kesselwandung der gesamten Tiefe des Kessels mit Ton umstampft, mit einem Mantel von 30 bis 50 cm Dicke.

Bei Schöpfeimergebrauch ist mindestens zu fordern, daß stets nur ein und derselbe, saubergehaltene Eimer benutzt wird, und daß er durch eine Kette fest angeschlossen wird.

---

[1] Auch auf dem Lande s. Arch. f. Hygiene **148,** 40 [1964] u. Zentralbl. Hyg. u. Bakt. I, **155,** 374–383 [1972].

Der geschlossene Kesselbrunnen ist hygienisch günstiger zu beurteilen; er ist durch einen Deckel aus Eisen oder Beton, der über den Brunnenrand übergreifen soll, verschlossen. Die älteren Brunnen dieser Art haben noch Holzdeckel, die jedoch nicht genügend dicht sind und infolgedessen durch Pilzansammlungen zu Keimträgern werden. Überhaupt sollen deshalb im Kesselbrunnen keine Holzteile vorhanden sein.

Auf dem Brunnendeckel oder daneben steht die Pumpe, deren Steigrohr durch den Brunnendeckel bis fast auf den Kesselboden geht bzw. je nach dem Wasservorrat zweckmäßigerweise 1/2 bis 1 m über dem Grund endet. Der Brunnenschacht soll mindestens bis 1/2 m über die Erdoberfläche aufgeführt sein, damit Regenwasser und Schmutzwasser dem Brunnen ferngehalten werden.

Die Kesselbrunnen kann man äußerlich von den Rohrbrunnen dadurch unterscheiden, daß die Pumpe auf oder neben einem Brunnendeckel steht. Kesselbrunnen sind zumeist Flachbrunnen, hygienisch also ungünstiger als Tiefbrunnen, d. h. Bohrbrunnen. Die Kesselbrunnen haben jedoch den Vorteil, daß sie stets einen größeren Wasservorrat aufweisen, aus dem eine größere Wassermenge jederzeit schnell erhältlich ist.

Kesselbrunnen werden auch als Schachtbrunnen bezeichnet, weil sie im Gegensatz zu den Bohrbrunnen und Rammbrunnen durch Ausschachten des Bodens erstellt werden.

Zisternen: In manchen Gegenden, z. B. an der friesischen Küste, früher auch auf der Insel Helgoland, ist das Sammeln von Regenwasser seit jeher die einzige Möglichkeit der Trinkwasserbeschaffung. Wegen der aus der Luft und von der Dachfläche leicht einschwemmbaren Verunreinigungen sollte zu Beginn eines Regenfalles jeweils das erste Regenwasser mit Hilfe einer schwenkbaren Rinne abgeleitet und erst das später herabfließende Wasser der Zisterne zugeleitet werden. (Über Zisternenwasserversorgung auf Helgoland s. K. Höll: Arch. f. Hygiene **113,** 283–295 [1935]).

Als Norm für eine Zisternenwasserversorgung wird von R. Meyer eine Dachfläche von 150 m^2 für eine sechsköpfige Familie angesehen. (Zur Trinkwasserversorgung aus Zisternen, Arch. f. Hygiene **137,** 454–476 [1953]).

Bohrbrunnen: Bei den Bohrbrunnen unterscheidet man Flachbrunnen (3 bis 7 m tief) und Tiefbrunnen (7 bis 50 m tief und mehr).

Flachbrunnen sind z. B. Abessinierbrunnen, die durch Rammen eines mit einer Spitze versehenen Brunnenrohres in das Erdreich und Aufsetzen einer Handpumpe gefertigt werden. Sie werden daher auch Rammbrunnen genannt. Die Spitze des Brunnenrohres hat über der Stahlspitze Schlitze oder Löcher (von 3 bis 6 mm ∅ auf 1 m verteilt), die mit Bronze- oder Messingsieben (Tressen- oder Köpergewebe) umkleidet sind. Boden und Grundwasser dürfen aber nicht aggressiv sein. Sonst verwendet man Kunststoffspitzen mit Schlitzen und Kunststoff-Tressen-Gewebe. Die Tressengewebe werden mit Drähten und Spangen an dem Filterrohr befestigt. Auch V4A-Filter werden verwendet.

Die Entwicklung dieser Brunnenfilter ging vom Holzfilter über das Stahlfilter, Kupferfilter und Steinzeugfilter zum Kunststoffilter einerseits und zum Kunstharz-Preßholzfilter (Schönebecker Filter Ges.) anderseits. Die drei letzteren haben den Vor-

zug der Unempfindlichkeit gegen aggressive Wässer. Die korrosionsfesten OBO-Filter der Schönebecker Brunnenfilter GmbH eignen sich ganz besonders für aggressive Wässer, auch für stark aggressive Mineralwässer. Bei Unterwasserpumpen verwendet man jetzt Polyamid-Filter- und Steigrohre.

Kunststoff-Filter werden auch mit festhaftender Kiesbeschichtusng geliefert (Fa. Preußag).

Alle diese Filter können im Laufe der Jahre verkrusten und verockern und müssen dann durch Spülungen gereinigt werden. Oft ist auch eine Säurespülung notwendig (starke Salzsäure + Formaldehyd). Eine Spezialfirma hierfür ist z. B. die Fa. F. Petzold GmbH, München (Steintod-Verfahren), sowie die Fa. Aquaplus (s. F. Deuter u. S. Roth, Wiss. Ber. d. Stadtwerke Wiesbaden, Nr. 2 [1974].

Bei Vorhandensein von Eisenbakterien im Grundwasser kommt es leicht zur Brunnenverockerung, wenn der Redox-Wert des geförderten Wassers ungünstig ist (er soll „edler als −10 mV" sein). Positive mV-Werte sind günstiger.

Mit Hilfe des Nannoplankton-Netzes nach Höll (S. 110) kann man am Zapfhahn ermitteln, ob Eisenbakterien im Wasser vorhanden sind. Im positiven Falle und bei nachlassender Brunnenförderung muß man die Brunnen mit Brindisäure und Druckstößen oder Bürsten reinigen. Auch Phosphat-Behandlung führt zum Ziel. Genannt sei in diesem Zusammenhang eine „Studie über die Brunnenalterung" von Dipl.Ing. G. Krems im Auftrag des Bundesinnenministeriums, Abt. Wasserwirtschaft, 1972.

Die Tiefbrunnen sind Bohrbrunnen. Sie werden durch Einbohren eines Mantelrohres in das Erdreich (die „Bohrfahrt") und Herablassen des Filters und Aufsatzrohres (Brunnenrohres) in das ausgehöhlte Mantelrohr erstellt. Das Filter oder der Filterkorb wird in eine Kiesschüttung gebettet. Die Kiespackung richtet sich nach der Siebanalyse der umgebenden Bodenpartien, damit der Brunnen nicht versandet (Kiesschüttungsbrunnen). Der Brunnen ist gebrauchsfertig, sobald das Mantelrohr „gezogen" und die Abdichtung des Brunnens erfolgt ist.

Bei größeren Wasserwerken sind mehrere Brunnen zu einer „Brunnengalerie" vereinigt und durch eine gemeinsame Saugleitung oder Heberleitung, die evtl. zu einem Sammelbrunnen führt, verbunden. Saug- und Heberleitungen müssen besonders sorgfältig wasserdicht und luftdicht verlegt werden. Auch Sickerrohr-Leitungen werden zu Sickergalerien vereinigt (Eternit oder Steinzeug).

Für mittlere bis große Wasserwerke hat sich der Tellerbrunnen in der Praxis gut bewährt, weil er nicht so leicht verockert; besonders bei hohen Grundwasserständen hat er sich bewährt und ist auch kostengünstig (C. Abweser: Komm. Wirtsch., H. 2/3 [1955] und G. Bohrisch: Komm. Wirtsch., H. 7 [1956].

Über neue Erkenntnisse der Herstellung von Kiesfilterbrunnen berichtet K. Ingerle (Gas, Wasser, Wärme, H. 10 [1975] und D. Maecklenburg (GWF **119** [1978], 23–27.

Tiefbrunnen werden mit Unterwasserpumpen betrieben, Rammbrunnen mit Übertagepumpen.

Flachbrunnen, insbesondere Kesselbrunnen, sollten heute zur Trinkwasserversorgung nicht mehr gebaut werden; je tiefer der Brunnen ist, desto besser ist der Schutz vor dem Eindringen von Bakterien (S. 94) und von Nitraten (S. 95).

Nähere Angaben über Brunnen und Brunnenhygiene findet man in den „Hygienischen Leitsätzen für die Trinkwasserversorgung" (Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Medizinalverwaltung, Berlin [1932], bei H. Beger: Brunnenhygiene, Berlin [1947], in der „Brunnenordnung", Verlag Carl Heymann, Berlin [1935] und bei E. Bieske: Bohrbrunnen, München [1953]). Leitsätze für die Einzel-Trinkwasserversorgung enthält DIN 2001 [18].

Ein Merkblatt über Sandführung und Entsandung von Brunnen hat das Bayerische Landesamt für Wasserversorgung herausgegeben (Verfasser Dr. Andreas).

DIN 4922 gibt Richtlinien für Brunnenfilter, das DVGW-Merkblatt W 117 für Entsanden und Entschlammen von Brunnen.

Trinkwasser-Pumpen

Man unterscheidet: Handpumpen, Kolbenpumpen und Kreiselpumpem. Bei aggressiven Wässern müssen Unterwasserpumpen aus Chromstahl oder Chromnickelstahl gefertigt sein.

b) Die drei Bohrverfahren

Man arbeitete früher nach dem Drehbohrverfahren (von Hand), heute nach dem Meißelbohrverfahren (durch maschinelles stoßweises Herablassen des Meißels) oder nach dem Spülbohrverfahren (Rotary-Bohrung) mit Rollenmeißel und Spülwasser; man unterscheidet also Trockenbohrungen und Spülbohrungen. Die Spülbohrung erfordert bedeutend weniger Arbeitszeit; sie erbringt aber nicht die häufig erwünschten ungestörten Bodenproben.

Vorschriften über die Durchführung von Bohrarbeiten und Grundwasser-Erschließungen geben DIN 18301 und DIN 18302. Letztere schreibt auch eine gründliche Reinigung der Mantelrohre, Aufsatzrohre und Filterrohre vor dem Einbau vor, was oft zu wenig beachtet wird.

c) Horizontalbrunnen

Für größere Wasserversorgungen baut man jetzt Horizontalfilterbrunnen, bei denen horizontale Filterrohre mit vertikalen Sammelschächten kombiniert sind. Beim Ranney-Verfahren werden diese Filterrohre durch hydraulische Pressung in den Grundwasserträger von einem Schacht aus gepreßt. Beim Fehlmann-Verfahren wird zunächst ein Bohrrohr horizontal getrieben und das Filterrohr eingeführt und beim Preußag-Verfahren, das auch für Sandböden angewandt werden kann, wird ähnlich verfahren; die horizontalen Filterrohre werden hierbei mit Filterkiesschichten umgeben. Horizontalbrunnen sind sehr viel leistungsfähiger als Vertikalbrunnen.

Horizontalbrunnen geben auch eine gewisse Wasserreserve im Sammelschacht; sie beunruhigen die wasserführenden Schichten und überhaupt den Boden nicht so stark wie Vertikalbrunnen. Die großflächige Entnahme im Horizontalbrunnen ist an und für sich schon günstiger als die punktförmige im Vertikalbrunnen; ganz besonders ist dies der Fall in Gebieten mit Versalzungs- und Verhärtungsgefahr bei starker Inanspruchnahme (Coning effect). Pro 1 m Schachttiefe sind 12,5 m^3 Wasservorrat im 4 m-Schacht vorhanden. (Ausführende Firmen: Preußag, Brechtel, Ludwigshafen und Fa. Keller, Rencken). Der Brunnenschacht wird mit vorfabrizierten Betonringen, die in der Bohrung mit Kunstharz verklebt werden, hergestellt.

In Österreich ist auch bereits ein Kleinhorizontalbrunnen eingeführt (L. D. György: Gas, Wasser, Wärme **17,** H. 11 [1963]), er hat jetzt allgemeine Anerkennung gefunden.

Der „Mannesmann-Schräginfiltrator" dient zur Anreicherung des Grundwassers mit Oberflächenwasser (Fa. Mannesmann, Düsseldorf).

d) Der Pumpversuch bei Neuerschließungen

Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit eines neu erbohrten Brunnens wird ein Pumpversuch gefahren, gewöhnlich mit einer provisorischen Pumpe. Das Probepumpen soll bei kleineren Bohrvorhaben 3 Tage, bei größeren 1 bis 3 Wochen dauern, währenddessen die Absenkung des „ungesenkten Grundwasserspiegels" in bestimmten Zeitabständen und bei ansteigenden Förderleistungen mit einem Kabellichtlot, das an einem Band mit Zentimetereinteilung im Bohrloch herabhängt, gemessen wird[1]. Die Absenkung ist trichterförmig („Absenkungstrichter" = „Entnahmetrichter"). Sobald der Wasserspiegel bei konstanter Leistung einige Zeit gleich bleibt, ist der „Beharrungszustand" erreicht, d. h. es fließt dann vom Grundwasserträger so viel Wasser zu, wie entnommen wird. Wenn bei weiterem Pumpen der Grundwasserspiegel weiter absinkt, muß die Pumpenleistung entsprechend herabgesetzt werden.

Wichtig für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Brunnens ist auch das häufige Messen des Wiederanstieges des Grundwasserspiegels: Langsames Absinken des Grundwasserspiegels während des Pumpversuchs und schneller Anstieg desselben nach dem Abstellen zeigen an, daß der Brunnen ergiebig ist und der Grundwasservorrat groß ist, manchmal aber auch, daß der Boden klüftig ist.

Das DVGW-Arbeitsblatt W 111 [1963] und DIN 18301 und 18302 [1953] geben nähere Anweisungen für den Brunnenbautechniker. Im W 111 und W 115 findet man auch ein Analysenschema für hydrochemische Analysen beim Pumpversuch.

Notwendige Untersuchungen beim Pumpversuch

Bei einem Pumpversuch sind mehrere sorgfältige chemische Untersuchungen durch einen versierten Wasserchemiker vorzunehmen, mindestens zu Anfang und zu Ende des Pumpversuchs und gegebenenfalls bei verschiedenen Förderstufen.

Im DVGW-Arbeitsblatt W 111 ist auch ein Zapfhahn am Steigrohr oder am Krümmer desselben vorgeschrieben, so daß eine einwandfreie Probenahme möglich ist. Es kommt nämlich darauf an, auch eine Zu- oder Abnahme des Sauerstoff-Gehalts und CO_2-Gehalts festzustellen. Überhaupt soll bei Neuerschließungen sogleich festgestellt werden, ob das Wasser aggressive Eigenschaften hat und aufbereitet werden müßte, was für die Bauplanung des Wasserwerkes und die Finanzierung einer Aufbereitungsanlage von großer Bedeutung ist. Für die Wahl des Brunnenfilters ist dies ebenfalls wichtig (s. S. 4).

An diesen Zapfhahn ist die Temperaturmessung sinnvoller als am Ende des oft langen Ableitungsrohres. Besonders bei hochsommerlicher Wärme und bei Frost macht die Erwärmung bzw. Abkühlung durch das freihängende Rohr viel aus. Schwankun-

---

[1] Lieferfirma H. Chr. Spohr, Frankfurt/Main und Hydrobios Apparatebau GmbH, Kiel.

gen von zehntel Graden sind für die Beurteilung aber von Bedeutung. Beim Ansaugen von Tiefenwasser steigt die Wassertamperatur an, im Sommer aber auch beim Ansaugen von Oberflächenwasser (S. 19).

Über den Zapfhahn zieht man den Entnahmeplastikschlauch und befüllt, wie auf S. 15 angegeben, die Probeflaschen. Hierbei muß besonders darauf geachtet werden, daß keine Luftblasen in die Probeflaschen geraten.

Feinste Bläschen rühren jedoch oft vom „Wirbel" der Unterwasserpumpe, und beim Ansetzen der Sauerstoffproben erkennt man dann an dem weißen Mangan-Niederschlag, daß kein Sauerstoff im Wasser vorhanden ist, was bei Tiefenwasser regelmäßig der Fall ist. Das Ansteigen oder Abnehmen des Sauerstoffgehalts ist für die Beurteilung des Zutritts von Oberflächenwasser von Bedeutung; später ersieht man daran, ob die Verrohrung dicht ist.

Wenn kein Zapfhahn am Steigrohr-Krümmer angebracht ist, muß man das Ableitungsrohr an seinem Ende so aufrichten, daß es etwas ansteigt und das ausfließende Wasser darin aufgestaut wird; ein abwärts geneigtes Ablaufrohr ist nämlich nicht voll gefüllt, und so hat Luftsauerstoff Zutritt zum Wasser und gibt ein falsches Resultat. Bei kohlensäurereicheren Wässern kann auch CO_2 entweichen; besonders ist bei Mineralwässern und Heilwässern (Säuerlingen) damit zu rechnen.

Nach dem Aufrichten des Ablaufrohres kann man nach kurzer Wartezeit mit Hilfe des Entnahmeplastikschlauches (S. 15) die Wasserproben am Rohrende entnehmen. Das Ablaufrohr soll aber möglichst kurz sein, für die Probeentnahme eventuell gekürzt, d. h. für kurze Zeit soll die erste Rohrverbindung hinter dem Krümmer gelöst werden.

Es ist dafür Sorge zu tragen, daß das abgepumpte Wasser nicht im Brunnenbereich versickern kann; es muß vielmehr in Rohren oder Rinnen bis zum nächsten Vorfluter fortgeleitet werden. Auf jeden Fall muß das geförderte Wasser aus dem Bereich der Schutzzone I (S. 10 u. 407) abgeleitet werden.

Chemische Untersuchungen beim Pumpversuch

Für die erste Beurteilung des neu zu erschließenden Wassers sind neben den Fragen der Aggressivität der Eisen- und Mangangehalt sowie die Härtegrade und ihre Schwankungen während des Pumpversuchs wichtig. Bei der ersten Untersuchung zu Beginn des Pumpversuchs ist manchmal gelöstes oder ungelöstes Eisen von der Rohrtour feststellbar.

Wenn der Brunnen noch nicht vollständig klar gepumpt ist, ist der ermittelte Eisengehalt problematisch. Bevor das Wasser nicht vollkommen klar ist (wovon man sich mit Hilfe eines 1 m bis 1,5 m langen Schaurohres überzeugen müßte), ist eine Untersuchung auf Eisen verfrüht. Das Klarpumpen dauert bei manchen Böden (Sand und Kies) nur einige Stunden, bei anderen (Lehm und Löß, besonders mit Feinschluff) viele Tage. Der beste Zeitpunkt der Probenahme ist durch telefonische Verbindung zwischen dem Bohrmeister und dem chemischen Laboratorium zu verabreden, da auch bei Umstellung auf höhere Leistung zumeist erneut eine Trübung des Wassers auftritt.

Durch Messung des Redoxpotentials kann man feststellen, ob ein Brunnen zur Verockerung neigen wird (s. auch DVGW-Regelwerk Wasser W 131).

In manchen Gegenden ist auch der Chlorid- und Sulfatgehalt von erstrangiger Bedeutung, wenn z. B. Salzstöcke oder Salzlinsen in der betr. Bodenformation zu erwarten sind.

Bakteriologische Untersuchungen beim Pumpversuch

Eine bakteriologische Untersuchung des Wassers ist vor dem endgültigen Ausbau des Brunnens gewöhnlich nicht ratsam bzw. führt sie u. U. zu falschen Schlüssen. Das ist z. B. dann der Fall, wenn das Wasser vor Beginn des Pumpversuchs aus dem Bohrloch überläuft und beim Pumpen in dasselbe zurückgeht. Während vor dem Abpumpen das Wasser im Bohrloch dem Oberflächenwasser keinen Zutritt gibt, wird nach Aufhören dieses Druckes das Oberflächenwasser leicht in das leere Bohrloch eindringen. Obwohl dann angenommen wird, daß nur Tiefenwasser gefördert wird, ist dieses keimhaltig.

Nach dem Einbau der endgültigen Pumpe in die fertige Verrohrung gibt die bakteriologische Untersuchung nach mindestens dreitägigem Pumpen schon ein besseres Bild über den Keimgehalt des Wassers und auch über die Dichtigkeit der Verrohrung. Je nach dem Reinheitszustand der verwendeten Rohrtour und der verwendeten Kiespackung sind ungünstige bakteriologische Resultate aber auch dann noch mit Vorbehalt hinzunehmen. Ein günstiger bakteriologischer Befund ist aber ein Beweis, daß die Rohre sauber sind, daß Oberflächenwasser keinen Zutritt hat und daß die Rohrtour dicht ist.

Hohe Keimzahlen sind zuweilen darauf zurückzuführen, daß Wasser aus den oberen Grundwasserhorizonten im Bohrloch herunterläuft und sich dem Tiefenwasser beimischt. In diesem Falle sind die bakteriologischen und chemischen Befunde nicht parallel.

Neben dem Abpumpen sollen auch die Grundwasserstände in den rings um die Bohrung zu errichtenden Peilrohren gemessen werden, wozu das erwähnte Kabellichtlot dient.

Bei Pumpversuchen soll ferner die Ermittlung der Grundwasser-Neubildung einhergehen.

2. Worauf ist bei der Ortsbesichtigung zu achten?

a) Allgemeine Erhebungen

1. Liegt a) ein Bohrbrunnen oder b) ein Kesselbrunnen (offener oder geschlossener) vor? (s. o.)

   Zu a) Handelt es sich um einen Flachbrunnen oder Tiefbrunnen?
2. Wie tief ist der Brunnen?
3. Oder liegt eine Quellfassung vor und wie ist diese abgedeckt und gefaßt?

   Zu 1. Wie tief liegt der Grundwasserspiegel?[1]
   Sinkt der Wasserspiegel bei starker Wasserentnahme im Brunnen ab?[1]

---

[1] Zur Messung dient der Rangsche Brunnenmesser (Brunnenpfeife) oder für genauere Messungen das Lichtlot (Fa. H. C. Spohr, Frankfurt) oder das neue Meßgerät der Hydrometr. Werkstätten Dr. Bovensiepen, Kaufbeuren.

Ändert der Grundwasserspiegel seinen Stand bei starken anhaltenden Regenfällen oder beim Steigen und Fallen des Wasserspiegels benachbarter Gewässer? Wie ist das Gefälle des Grundwasserstromes? (Zum Brunnen hin oder vom Brunnen weg?) Dies kann gegebenenfalls durch Peilrohr- oder Wasserstandsmessungen benachbarter Brunnen ermittelt werden.

Wie weit ist das vom Brunnen versorgte Haus entfernt?
Liegen die Filterrohre tief genug, damit Oberflächenwasser nicht angesaugt wird?

b) Spezielle hygienische Erhebungen

Einzelwasserversorgung

1. Sind in der Nähe der Wassergewinnungsanlage Stallungen, Stallabflüsse, Abortanlagen, Abwasserkanäle, Schmutzwassergräben, Sickergräben, Sickergruben, Müllhaufen, Rieselfelder, Friedhöfe, Zeltplätze, Kläranlagen, Kiesgruben, Mineralöllager, Anlagen mit radioaktiven Abfällen oder Chemieabfällen, Tankstellen, Ölheizungsanlagen u. a. vorhanden?

   Wenn ja, in welcher Entfernung vom Brunnen und in welcher Richtung fließt der Grundwasserstrom? Bei Flachbrunnen in sandigen Böden darf die Entfernung nicht weniger als 10 bis 20 m, in kiesigen Böden nicht weniger als 50 m von solchen Verunreinigungsherden betragen unter der Voraussetzung, daß die Verschmutzungsstellen talwärts vom Brunnen liegen. Bei Senkgruben und Abwasserversickerungen soll die Entfernung entsprechend noch größer sein. Bei schweren Tonböden genügen mitunter geringere Abstände. Auch bei Tiefbrunnen kann man geringere Abstände je nach der Bodenbeschaffenheit zulassen (Ausnahme: Schottergestein, besonders in abschüssigem Gelände z. B. Molassegebiete von Niederbayern. (Ausnahme: Lager von radioaktiven und chemischen Abfällen!).

   Bei Uferfiltration von Flußwasser soll der Brunnenabstand vom Ufer mindestens 50 m betragen. Nach Erfahrungen des Verfassers sind Bach- und Flußbetten zumeist sehr gut abgedichtet; bei unterschiedlichem Salzgehalt findet man deshalb oft keinerlei Beeinflussung von Brunnen, die direkt an solchen Flüssen stehen. Durch neuere Untersuchungen ist dies bestätigt (J. Holluta: Komm. Wirtsch. [1955]).

Für das Absterben der Bakterien u. a. Organismen im Infiltrationswasser und Grundwasser sind nach DVGW-Richtlinien von 1961 mindestens 50 Tage Verweilzeit im Boden zu veranschlagen, bei Mülldeponien je nach der Bodenbeschaffenheit noch längere Zeiten.

Die Verweilzeit im Boden kann durch die C-14 Methode bestimmt werden (G. Matthess, K. O. Münnich und Chr. Sonntag GWF **119** [1978], 9 bis 22).

Eindringen von Niederschlagswasser in das Grundwasser kann durch Tritium-Messungen festgestellt werden (Bentz, Angew. Geologie II S. 1409).

Für zentrale Wasserversorgungsanlagen ist ein größerer Schutzbezirk vorgeschrieben, die Schutzzone 1. Ordnung, der Fassungsbereich des Brunnens und die Schutzzone 2. Ordnung, die engere Schutzzone und die Schutzzone 3. Ordnung (Wasser-Einzugsgebiet). Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete sind im DVGW-Arbeits-

blatt W 101 (für Grundwasser) und W 102 (für Talsperrenwasser, Campingplätze, Müllkippen u. a.) angegeben.

2. Weiden ständig oder mitunter Haustiere in der Nähe des Brunnens? Bestehen überhaupt Möglichkeiten von Verunreinigungen in näherer oder weiterer Entfernung? (Besonders wichtig in Gebirgen mit klüftigen Böden.)
3. Sind Salzlagerstätten, Solquellen, Sümpfe oder Moore in der Nähe des Brunnens?
4. Hat das Gelände Gefälle zum Brunnen hin oder vom Brunnen weg?
5. Kann das beim Pumpen überlaufende Wasser vom Brunnen weglaufen? Oder versickert es am Brunnenrohr? (s. u.)

   In der Nähe des Brunnens sollen sich keine Geländemulden, in denen Wasser stehenbleiben und versickern kann, befinden; solche wären mit Lehm auszufüllen. Eine gemauerte Rinne soll das überlaufende Wasser sowie Spülwasser ableiten und nach Möglichkeit soll die Brunnenumgebung 1 bis 2 m im Umkreis mit einer dichten Betondecke umgeben sein und das Brunnenrohr fest einzementiert sein. Darüber hinaus ist Tonabdichtung im weiteren Umkreis ratsam.
6. Wie alt ist die Brunnenanlage?
7. Ist der Brunnen ständig im Gebrauch?
8. Ist die Temperatur des Wassers immer gleichmäßig oder ändert sie sich je nach der Jahreszeit beträchtlich?
   Oder wechselt die Wassertemperatur häufig mit der Lufttemperatur und den Niederschlägen?
9. Zeigt das Wasser zeitweilig Trübungen oder Verfärbungen?
10. Sind Bäume oder Sträucher nahe am Brunnen? Bejahendenfalls wäre Entfernung wegen der Auflockerung des Bodens und der Rißbildungen durch die Wurzeln ratsam, auch von abgestorbenen Bäumen.
11. Kesselbrunnen müssen bei der Besichtigung aufgedeckt werden, und es muß eine Besichtigung der Wandungen des Brunnenkessels vorgenommen werden. Der Erfahrene erkennt beim Ableuchten der Kesselwandungen, ob diese wasserdurchlässig sind. Dunklere oder hellere Streifen, die von den Fugen oder Rissen in den Kessel herabgehen, zeigen den Zutritt von keimhaltigem, evtl. verschmutztem Oberflächenwasser an. Der Brunnenkessel muß dann nach Entleerung und gründlicher Reinigung und Desinfektion neu verfugt werden. Der Kesselrand muß etwa 1/2 m über den Erdboden herausragen, der Brunnenkranz muß gut abgedeckt sein. Der Brunnenkessel muß bis mindestens 3 m unter Gelände wasserdicht sein. Die Gummidichtungsringe im Falz des Eisendeckels müssen intakt sein.
12. Bei Oberflächenwasser ist festzustellen, ob irgendwelche verunreinigten Zuflüsse vorhanden sind oder zeitweilig vorhanden sind. Bei Talsperren ist gegebenenfalls Näheres über das Einzugsgebiet zu ermitteln. Bei fließenden Gewässern ist zu ermitteln, ob oberhalb der Wasser-Entnahmestelle Verunreinigungsmöglichkeiten bestehen. Bei Quellen und kleinen Wasserläufen macht man einen Überlauf durch Einbauen eines Wehrs aus Holz oder Steinen und wartet ein bis mehrere Tage mit der Probenahme.

Zentrale Wasserversorgung

Bei zentralen Wasserversorgungsanlagen sind außer den obengenannten Fragen noch die folgenden zu klären.

1. Ist eine Filteranlage vorhanden, so sind Proben vor und nach der Filterung zu entnehmen, am zweckmäßigsten korrespondierende Proben unter Berücksichtigung der Durchflußzeit.
2. Sind einzelne Brunnen in ihrer Beschaffenheit zur Zeit der Probenahme ungünstig? Nach den Leitsätzen für die Trinkwasserversorgung DIN 2000 soll eine Probenahme aus jedem einzelnen Brunnen getrennt möglich sein.
3. Wie ist der bauliche Zustand der Brunnenfassung? Ist der Einsteigschacht dicht oder steht zeitweilig Wasser darin?
4. Ist das Rohrnetz der Gemeinde bzw. Stadt in Ordnung?
   Stark inkrustierte Rohre bringen die Gefahr mit sich, daß durch lokale Strömungswiderstände und durch den damit verbundenen Druckabfall Unterdruck im Rohrnetz entstehen kann und an undichten Rohrstellen eine Ansaugung von Schmutzwasser oder Abwasser stattfinden kann (H. Wittmann u. W. Bleines; GWF **98,** 556–562 [1957]).
5. Sind die Entlüftungsrohre gesichert und die Brunnenköpfe dicht und ist deren Gummidichtung noch intakt?
6. Sind ausreichende Schutzzonen vorhanden (s. o.).
7. Bei Entnahme aus Wasserleitungen ist zu ermitteln, ob Bleirohre oder verzinkte Rohre bei den Hausanschlüssen vorliegen. Ist dies zutreffend, so ist eine Probe von dem längere Zeit im Rohr abgestandenen Wasser zur Prüfung auf Blei bzw. Zink zu entnehmen.
8. Können Fehler, z. B. Undichtigkeiten, in den Leitungsrohren vorliegen? Oder Installationsmängel? Aus welchem Material bestehen die Anschlüsse? (Näheres s. H. Beger: Leitfaden der Brunnenhygiene, Berlin [1947] und I. v. Kunowski, Ges. Ing., 98. Jg., S. 189, Anschlußbedingungen an die Wasserleitung.
9. Ist ein Grundwasser-Beobachtungsdienst an mehreren Peilrohren eingerichtet? Ferner Erhebungen wie unter b), S. 11. Unterlagen für Beanstandungen gibt DIN 2000.

3. Farbstoffversuch u. a. Versuche zur Prüfung auf Grundwasserverunreinigungen

Wenn Zweifel bestehen, ob eine Beeinflussung eines Brunnens durch eine in der Nähe befindliche Verunreinigungsquelle (Aborte, Misthaufen, Abwässerkanäle u. a.) stattfinden kann, wird ein Farbstoffversuch angestellt. Man läßt zu diesem Zweck eine Farbstofflösung in der Verunreinigungsquelle, z. B. der Abortgrube, versickern. Am besten ist dafür Uranin[1] geeignet: auch Fluorescein ist brauchbar,

[1] „Uranin AP konz. zur Untersuchung unterirdischer Gewässer" von Fa. E. Merck (ungiftig für Fische bis 100 mg/l im Vorfluter, H. Bandt: Deutsche Fischerei-Zeitung **170** [1957]). Uranin AC wird jetzt auch in flüssiger Form von der Fa. AC-Chemie, Enkirchen, geliefert.

aber nicht bei sauren Wässern (pH < 7). In sehr sauren Gewässern wird Uranin farblos. Fluorescein muß jedoch in etwas Alkohol gelöst und dann in verdünnte Lauge gegeben werden. Man nimmt deshalb lieber das Eosin, wenn das genannte Uranin nicht zur Verfügung steht. Diese beiden Farbstoffe brauchen nur mit etwas Alkohol angerieben und in einen Eimer voll Wasser gegeben zu werden. Für die Prüfung von Einzelbrunnen kommt man mit 10 bis 20 g Farbstoff aus. Tritt der Farbstoff in dem betreffenden Brunnenwasser zutage, so ist der Brunnen zu beanstanden und zu schließen. Man darf die Beobachtung nicht zu früh abbrechen. In gechlortem Wasser werden die Farbstoffe zerstört. Ein Kesselbrunnen darf also vor dem Farbversuch nicht gechlort sein. Uranin ist noch in Verdünnung 1:100 Milliarden mit der Fluoreszenzlampe nachweisbar. Rhodamin und Sulforhodamin sind ebenso brauchbar.

Bei negativem Befund des Farbstoffversuchs ist trotzdem gewisse Vorsicht geboten, da manche Böden, besonders die sauren Humusböden, die Farbstoffe, insbesondere das Uranin, absorbieren können. Man führt deshalb außerdem noch einen Versuch mit Kochsalz oder Phenol durch, beides Stoffe, die von keinem Boden absorbiert werden und im Brunnenwasser leicht nachgewiesen werden können. Der Phenolnachweis wird am besten mit 2,6-Dibromchinonchlorimid nach Gibbs vorgenommen (Blaufärbung).

Je nach der Entfernung von der vermeintlichen Verunreinigungsstelle und der Tiefe des Brunnens werden für den Salzungsversuch 10 bis 800 kg Viehsalz benötigt (F. Schwille: GWF **93,** H. 8 [1952], G. Ebeling: Dtsch. Gewässer-Mitt. **1,** H. 3 [1957]). Über das Defizit bei größeren Salzungsversuchen berichtet K. Eissele (GWF **104,** 1158–1160 [1963]).

W. Käss berichtet eingehend über Grundwasser-Markierungsversuche mit Uranin, Eosin, Kaliumchlorid, Serratia marcescens u. a. (Geolog. Jb. 1972, S. 119–1951).

Nicht absorbiert wird ferner das neuerdings empfohlene Saprol der Fa. Nördlinger, Flörsheim, das sich im positiven Falle schon durch seinen Geruch im Brunnenwasser zu erkennen gibt. Wegen dieses Geruchs ist es jedoch unbeliebt.

Auch die Zugabe von kurzlebigen Isotopen wie ^{14}C und Tritium zur Verunreinigungsstelle führt hierbei zum Ziel. In manchen Fällen genügt auch schon die Zugabe einer Aufschlämmung von Pollenkörnern oder Prodigiosus-Bakterien in Karstgebieten (J. Zötl: Steir. Beiträge z. Hydrogeologie [1959]) und die „Tracer Methods" mit Iod-131 und Brom-82 (J. Mairhofer: Steir. Beiträge z. Hydrogeologie [1963/64] (s. auch A. Geyh: Die Anwendung der ^{14}C- und ^{3}H-Methoden, Z. Dtsch. geol. Ges. **124,** 515–522 [1973]). Sehr günstig erscheint auch die von H. Dombrowski aufgezeigte Markierungsmethode mit Serratia marcescens, einem ganz harmlosen Bakterium, das leuchtend rote Kolonien auf Nährböden bildet (Prodigiosus-Bazillus). Z. Dtsch. geol. Ges. 117–118 [1970].

Bei Zweifelsfällen über die Bodenbeschaffenheit sollte ein fachkundiger Geologe hinzugezogen werden (s. F. Frick u. H. L. Pickel: Bohrtechnik – Brunnenbau **22,** 435–438 [1971]).

4. Probenahme

Eine sachgemäße Probenahme ist Voraussetzung für die Erzielung einwandfreier Resultate. Die Probenahme soll deshalb grundsätzlich durch den Gutachter selbst, zum mindesten aber von sachverständiger Seite vorgenommen werden. Wenn Korrosionsfragen eine Rolle spielen, wie dies fast immer bei zentralen Wasserversorgungsanlagen der Fall ist, muß der Chemiker sowieso an Ort und Stelle die freie Kohlensäure und den pH-Wert bestimmen, den Heyer-Versuch und die Sauerstoffproben ansetzen und gegebenenfalls evtl. vorhandenen Schwefelwasserstoff bestimmen oder fixieren.

Wenn Filteranlagen oder sonstige Aufbereitungsanlagen vorhanden sind, so müssen Proben von Rohwasser und Reinwasser entnommen werden (S. 12); vor der Probenahme muß die Durchflußgeschwindigkeit des Wassers durch die Anlage festgestellt werden; wenn dieselbe aus den Aufzeichnungen des Wasserwerkes nicht ersichtlich ist, so müßte ein Farbstoff- oder Kochsalzversuch angestellt werden (s. o.). Bei Abwasser-Reinigungsanlagen muß die „Nämlichkeit" der Proben besonders beachtet werden.

Bei größeren Wasserwerken müssen von jedem einzelnen Brunnen Wasserproben entnommen werden, da diese häufig sehr verschieden in bezug auf ihren Eisengehalt, pH-Wert und Kohlensäuregehalt sowie Sauerstoff- und Mangangehalt sind. Mitunter kann man durch Ausschaltung eines besonders eisenreichen Brunnens das gesamte Mischwasser verbessern und dadurch eine Enteisenungsanlage ersparen. Gerade in bezug auf den Eisen- und Mangangehalt verändern sich die Wässer mitunter auch ganz erheblich.

Ferner können Verunreinigungen nur einen Teil oder nur einen der Brunnen betreffen, während das Mischwasser einwandfrei erscheint.

Folgende Gesichtspunkte sind bei der Probenahme genau zu beachten:

Probeflaschen

Es dürfen nur absolut reine Flaschen aus farblosem Glas verwendet werden, möglichst solche der hydrolytischen Klasse 1, z. B. aus Jenaer Glas, da bei gewöhnlichem Glas in manchen Wässern der Kieselsäuregehalt zunimmt und der pH-Wert sich ändert. Für diese Untersuchungen werden jetzt PVC-Hart-Flaschen, die außerdem unzerbrechlich sind, verwendet. Bei ihnen ist jedoch die Reinigungskontrolle schwieriger als bei Glasflaschen. Für Radioaktivitätsmessung sind sie vorgeschrieben, für Schadstoffe nicht geeignet. In Zukunft werden aber auch glasklare Kunststoff-Flaschen geliefert.

Bei Kunststoff-Flaschen ist aber andererseits zu bedenken, manche Wasserinhaltsstoffe von dem Kunststoff absorbiert werden und dadurch der Bestimmung entgehen können. Dazu gehören alle Kohlenwasserstoffe, also Mineralöle, ferner Pestizide; aber auch anorganische Bestandteile wie Kieselsäure, Arsen, Silber und Phosphat sowie besonders Cadmium, Quecksilber und Fluor können in kurzer Zeit von den Wandungen adsorbiert werden. Bei der Untersuchung von Kesselspeise- und Mineralwasser auf Kieselsäure ist dies zu berücksichtigen. Bei den genannten Spurenelementen muß man sogleich nach der Probeentnahme mit etwas Salpeter-

säure p. a. ansäuern, auch bei Glasflaschen bei Hg. Für Radioaktivitätsmessungen sind Kunststoff-Flaschen vorgeschrieben.

Kunststoff-Flaschen sind auch von außen her durchlässig für Sauerstoff, was zu Eisenabscheidungen führen kann, die Spurenstoffe absorbieren können, besonders bei Polyäthylenflaschen.

Der Verschluß der Probeflaschen aus Glas soll aus einwandfreien Glasstopfen bestehen, allenfalls aus Korkstopfen, die mit Stanniol umgeben sind oder in geschmolzenes Parafin eingetaucht worden sind. Unpräparierte Korkstopfen, besonders alte, aber auch ganz neue sind unbrauchbar, ebenso Gummistopfen, Gummiringe und Bakelitverschlüsse, da sie störende Gerüche abgeben. Die Flasche darf nicht direkt auf dem Kork versiegelt werden, was man häufig bei eingesandten Proben findet. Am geeignetsten für Glasstopfenflaschen ist der Lübbert-Schneidersche Flaschenverschluß aus verzinktem Eisendraht.

Die Stopfen sind zum Schutz gegen Verunreinigung des Flaschenhalses mit Pergamentpapier zu umhüllen und zuzubinden. Auf der Probeflasche sind die erforderlichen Bezeichnungen sogleich nach der Probenahme anzubringen.

Die Reinigung der Probeflaschen soll durch Schütteln mit reinem Seesand und Wasser erfolgen, das Nachspülen derselben mit Wasser und destilliertem Wasser. Man vermeide Spülen mit Soda und Säuren, da diese an der Glaswandung haften und nur durch längeres mehrfaches Ausspülen entfernt werden können. Auch Flaschenbürsten vermeide man. Häufig benutzte Probeflaschen sollten jedoch in gewissen Zeitabständen mit Chromschwefelsäure oder mit Pril gereinigt und darauf längere Zeit mit häufig erneuertem Wasser stehengelassen werden.

Vorbereitungen zur Probenahme. Vor dem Einfüllen der Proben muß man das in Rohren abgestandene Wasser erst ablaufen lassen, nicht nur aus den Hausanschlüssen, sondern auch von den Hauptrohren. Deshalb läßt man das Leitungswasser zweckmäßigerweise 1/4 bis 1/2 Stunde langsam ablaufen und dreht währenddessen den Zapfhahn mehrmals auf und zu. Über Probenahme für die Prüfung auf Bleilöslichkeit S. 179.

Handpumpen müssen vorher 10 bis 20 Minuten abgepumpt werden, und zwar langsam und gleichmäßig. Das Wasser darf dabei nicht in den Brunnen zurückfließen. Annäherndes Erschöpfen des Brunnens muß aber vermieden werden. Wenn der Brunnen längere Zeit nicht in Benutzung war, muß vor der Probenahme mehrere Tage lang abgepumpt werden, jedesmal 10 bis 20 Minuten lang.

Bei verdächtigen Brunnen wird bei Beginn und am Ende des Abpumpens je eine Wasserprobe entnommen. Bei unterschiedlicher Wasserbeschaffenheit liegen besondere hygienische Gefahren vor.

Von Kesselbrunnen sollte nach vollkommener Entleerung und Neufüllung aus dem Grundwasser heraus noch eine zweite Probe entnommen werden, ggf. weitere Proben nach wiederholter Neufüllung des Brunnens.

Entnahme

Das Befüllen der Probeflaschen unter Luftabschluß. Bei Zapfhähnen an Wasserleitungen zieht man einen gereinigten Gummischlauch oder besser einen glasklaren Plastikschlauch (evtl. nach Erwärmen desselben) über das Hahnende. Der Schlauch,

der etwas länger als die Flasche sein soll, wird in die Probeflasche bis auf den Flaschengrund eingeführt, nachdem man das Wasser eine Weile durch den Schlauch hat durchfließen lassen. Darauf läßt man das Wasser ganz langsam durch die Flasche durchlaufen, bis es sich mehrmals erneuert hat. Hierbei ist Luftblasenbildung und Sprudeln des Wassers zu vermeiden. Danach zieht man den Schlauch langsam heraus oder die Flasche nach unten ab und setzt den Glasstopfen auf die bis zum Rand des Flaschenhalses gefüllte Flasche so, daß keine Luftblasen in der Flasche verbleiben, wovon man sich durch Neigen der Flasche überzeugt.

Grundsätzlich sollte man die Wasserprobe stets unter Luftabschluß entnehmen, um Eisenausfällungen und damit Phosphatverlust sowie auch einen Kohlensäureverlust und damit Kalkausfällungen zu vermeiden. Wenn eine alsbaldige Untersuchung der Wasserproben nicht möglich ist, sollte man eine besondere Probe deshalb an Ort und Stelle mit Säure versetzen (HCl und HNO_3).

Probenahme mit Hilfe des überstauten Trichters. Bei großen Zapfhähnen und Pumpenrohren hilft man sich so, daß man das Wasser in einen Trichter laufen läßt, an dem unten ein bis an den Flaschengrund reichender Gummischlauch befestigt ist. Der Trichter muß beim Befüllen ständig überstaut sein, indem man den Gummischlauch evtl. zusammendrückt und das Ende des Hahnes oder Pumpenrohres in das Wasser unter den Trichterrand eintaucht („Überstauter Trichter"). Nach längerem Überlaufenlassen aus dem Flaschenhals erhält man auch hierbei eine Wasserprobe, die nicht mit der Luft in Berührung war. Diese Art der Probenahme ist für die Untersuchung auf Sauerstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlichen Pumpen und sehr großen Zapfhähnen unerläßlich; für die pH-Bestimmung ist sie ebenfalls vorteilhaft, da bei ihr ein CO_2-Verlust kaum stattfindet.

Zwecks **Probenahme aus Bohrlöchern oder Peilrohren** wird – gegebenenfalls nach Entfernung der Verschlußkappe – eine Flügelpumpe auf das Rohr aufgesetzt oder aufgeschraubt und bis zum Abfließen von klarem Wasser abgepumpt, mindestens aber eine Viertelstunde lang. Die Probenahme erfolgt mit Hilfe des „überstauten Trichters" (s. o.), der dicht unter den Pumpenmund gehalten wird und dessen Schlauch-Ende bis auf den Boden der Probeflasche reicht.

Bei Wassererschließungen aus neuen Bohrlöchern wird so lange abgepumpt mit der Motorpumpe, bis das Wasser klar abläuft, was nach 1 bis 5 Tagen der Fall ist. Bei größeren Wassererschließungsvorhaben muß bei Beginn und am Ende des „Pumpenversuches" je eine genaue Wasseruntersuchung angestellt werden, um zu prüfen, ob die Wasserbeschaffenheit während des Pumpversuches sich eventuell geändert hat, was wichtige Rückschlüsse für den geologischen Sachverständigen ermöglicht (S. 7).

Kann aus einem Bohrloch das Grundwasser nicht mit einer Pumpe gefördert werden oder sollen Proben aus verschiedenen Tiefen für die geologischen Belange entnommen werden, so wird hierfür das Schöpfgerät nach Friedinger verwendet (Hersteller Franz Bergmann KG und Fa. Hydrobios, Kiel). Das Friedinger-Gerät ist beim Herablassen oben und unten offen und wird vollkommen durchströmt, was beim Ruttner-Gerät nicht mit Sicherheit der Fall ist, besonders in engen Bohrrohren nicht.

Ein verbessertes Ruttner-Gerät ist das von Prof. Dr. Kruse (Fa. Franz Bergmann KG, Berlin).

Bei engen Bohrrohren (z. B. 80er Peilrohren) ist der Wasserschöpfer nach Gad gut geeignet, da er mit Sicherheit durchströmt wird (Fa. Franz Bergmann KG). Das Schöpfgerät zu 1/2 Liter hat 7 cm Durchmesser, das zu 1 Liter hat 9 cm Durchmesser. Für engste Peilrohre hat die Fa. H. C. Spohr, Frankfurt/Main, kürzlich ein Entnahmerohr von 4 cm Durchmesser und 47 cm Länge herausgebracht. Die Fa. Pumpen-Wart, Erkrath, hat eine Spezial-Entnahmepumpe für Grundwasserbeobachtungsrohre von etwa 2'' Durchmesser herausgebracht, die mit Preßluft arbeitet und die keine Beunruhigung des Grundwassers verursacht (Luwa-Pumpe). Die Fa. Fichtel u. Sachs bringt eine „Libellenpumpe" heraus.

Probenahme von Oberflächenwasser

Für die Probenahme aus Gewässern und offenen Wasserstellen werden Spezialapparaturen benötigt. Das genannte Friedinger-Gerät ist hierfür ebenfalls gut geeignet (Fa. Hydrobios), ferner das gebräuchliche Ruttner-Gerät (Fa. Franz Bergmann KG). Die umfangreiche Apparatur nach Spitta-Imhoff liefert ebenfalls die Fa. Bergmann KG. Das Ruttner-Gerät ist kürzlich von H. Hölzl noch verbessert worden. Der Wasserschöpfer von Ekmann-Nansen ist für die Entnahme aus tiefen Seen geeignet.

Behelfsmäßig kann man eine Wasserprobe ohne Luftberührung aus Gewässern entnehmen, indem man einen offenen Zylinder mit beiderseits plangeschliffenen Enden in das Wasser versenkt und unter Wasser wieder verschließt. Die Zylinderenden müssen natürlich dicht schließen. Nach dem Herausnehmen und Öffnen des oberen Deckels kann mit Hilfe eines Heberschlauches Wasser von unten abgefüllt werden, das mit der Luft nicht in Berührung war.

Für die Probenahme aus der Tiefe von Gewässern ist der Profundalwasserschöpfer nach R. Liepolt, mit dem man die Mikroschichtung über der Schlammregion genau erfassen kann (biol. Teil), zu empfehlen.

Probenahme aus Seen, Talsperren und Fließgewässern: Bei der Probenahme aus Seen muß man berücksichtigen, daß diese häufig eine ausgeprägte Schichtung haben. Die Oberflächenschicht (das Pelagial) hat bei diesen dann eine ganz andere Beschaffenheit als die unter der „Sprungschicht" liegende Tiefenschicht (das Profundal), was für die Bewertung oft von großer Bedeutung ist, besonders bezüglich der Sauerstoff- und Kohlensäureverhältnisse, des Eisens und Mangans (I. Grim: GWF **98,** 234–239 [1957]. Im Frühjahr und Herbst findet je nach den Temperaturverhältnissen eine Zirkulationsströmung in stehenden Gewässern statt; der Bodensee ist als „monomiktischer Seetyp" mit nur einer Zirkulationsperiode eine Ausnahme.

Automatische Probenahme-Geräte für Einzelproben und Mischproben liefert die Contec GmbH, Bad Honnef.

Bei Entnahme von Tiefenproben aus Gewässern kann man sich behelfsmäßig der Meyerschen Schöpfflasche bedienen. Die Meyersche Schöpfflasche besteht aus einer starkwandigen Flasche (Sektflasche, die unten mit einem Bleigewicht beschwert ist, das sich in einem die Flasche umgebenden Drahtgeflecht befindet). Die Schöpfflasche wird an einer Schleife des Drahtgeflechts mit einem Seil oder Drahtseil befestigt und in das Wasser herabgelassen. Für die Bestimmung der gasförmigen Be-

standteile (CO_2, O_2, H_2S) ist diese Probe jedoch nicht brauchbar. Hierzu benötigt man das Rutter-Gerät oder den Friedinger-Schöpfer (s. o.). Für geringere Tiefen ist die Schillingsche Entnahmeflasche (GWF **79,** 229 [1936]), die durch einen doppelt durchbohrten Kork ein kurzes Glasrohr und ein langes, bis auf den Flaschenboden reichendes Glasrohr hat, geeignet. An das kurze Glasrohr wird ein Schlauch angeschlossen, der durch ein Gewicht angeknickt ist. In der gewünschten Tiefe wird das geknickte Gummistück durch Aufheben des Gewichts geöffnet.

Für die Entnahme von Wasserproben aus oberflächlichen Schichten von Gewässern für die Sauerstoffbestimmung werden gesonderte „Sauerstoffflaschen" (S. 139), die mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen sind, verwendet. In dem Stopfen befinden sich zwei Glasröhrchen, von denen das eine bis nahe an den Boden der Flasche reicht und kurz oberhalb des Stopfens endet, während das andere nur wenig in den Flaschenhals hineinragt und oberhalb des Stopfens einen langen Schenkel hat, durch den die Luft aus der Sauerstoffflasche entweichen soll.

Beim Eintauchen einer solchen Vorrichtung erhält man eine Wasserprobe, die mit der Luft kaum oder nur wenig in Berührung war. Bei der großen Entnahmevorrichtung nach Spitta-Imhoff werden zwei Sauerstoffflaschen vom Wasser zwangsläufig durchströmt.

Große und kleine Wasserprobenschöpfer aus Plexiglas bringt die Fa. Hydro-Bios, Kiel in den Verkehr.

Bei flachen Gewässern, insbesondere kleinen Bachläufen, kommt man auch mit dieser Vorrichtung nicht aus, da man sie nicht tief genug einsenken kann. Man verwendet hierzu das Bachwasser-Entnahmegerät nach K. Höll (Ber. d. I. V. Limn. **12,** 360–372 [1966]). Ohne eine solche Vorrichtung ist eine exakte Sauerstoff-Bestimmung in kleinen Fließgewässern nicht durchführbar. Das gleiche gilt für Kohlensäure- und Schwefelwasserstoff-Bestimmung (Hersteller Franz Bergmann KG, Berlin W).

Bei Fließgewässern sollen Wasserproben sowohl aus dem Stromstrich als auch an ruhigen Uferstellen genommen werden, gegebenenfalls auch aus verschiedener Tiefe sowie am Gleithang und Prallhang.

Über die Abwasser-Probenahme s. S. 377.

Die Füllung der Probeflaschen soll so erfolgen, daß nach Aufsetzen des Glasstopfens auf die bis zum Überlaufen gefüllte Flasche keine Luft mehr in der Flasche verbleibt.

Bei Frostgefahr sollen die Flaschenstopfen auf dem Transport ab und zu gelüftet werden, da die Flaschen sonst beim Einfrieren gesprengt werden; auch im Hochsommer ist diese Gefahr vorhanden, wenn sehr kaltes Wasser sich in einer fest verschlossenen Flasche erwärmt.

Bei sehr starkem Frost dürfen die Probeflaschen nicht ganz voll gefüllt werden, sofern zu einem solchen ungünstigen Zeitpunkt eine Probenahme überhaupt tunlich ist (s. u.).

Aus kleinen Quellbächen entnimmt man nach künstlichem Stau aus einem in dem Stauwehr eingebauten PVC-Rohr die Wasserproben (H. Schröder: Bohrtechnik, Brunnenbau, Rohrleitungsbau **22,** 3–11 [1971]). Heißwasserproben müssen über Kühler entnommen werden.

5. Probemenge

Für die kleine hygienisch-chemische Trinkwasseranalyse (S. 38) genügen 1 bis 2 Liter Wasser. Für die Gesamtanalyse eines Trink- und Brauchwassers werden mindestens 2 bis 3 Liter Wasserprobe benötigt, neben den Proben für Sauerstoff (S. 139), Kohlensäure (S. 120), Kieselsäure (S. 195), für Phenole (S. 310), Blei (S. 138) und gegebenenfalls für Schwefelwasserstoff sowie Schadstoffe.

Man füllt am besten mehrere Literflaschen unter Luftabschluß (S. 15), damit man immer Untersuchungswasser, das nicht mit der Luft in Berührung war, zur Verfügung hat. Dadurch erleichtert man sich viele Bestimmungen (z. B. die der Ammonium-, Eisen- und Mangan-Ionen).

Für Mineralwasser- und Heilwasser-Analysen werden bedeutend größere Mengen Wasser benötigt (S. 335).

6. Konservierung von Wasserproben

Bei Einsendung von Wasserproben oder bei längerem Transport der selbst entnommenen Wasserproben empfiehlt sich eine Konservierung mit einigen ml Chloroform pro l Untersuchungswasser. Für die Kaliumpermanganat-Bestimmung konserviert man mit 1 bis 3 ml verdünnter Schwefelsäure pro Liter Wasserprobe, für die Eisen-Bestimmung mit 3 ml HCl.

Ungünstiger Zeitpunkt für Untersuchungen

Die Wasseruntersuchung soll möglichst nicht während oder bald nach einer längeren Frostperiode stattfinden. Da bei gefrorenem Boden ein Zutritt von verunreinigtem Wasser zum Grundwasser nicht möglich ist, würde eine zu günstige Beurteilung erfolgen. Ebenso würde man während einer langen Trockenperiode im Sommerhalbjahr eine zu günstige Beurteilung abgeben, da ausgetrockneter Boden das Oberflächenwasser kapillar festhält und Verunreinigungen besser absorbiert.

Nach Neubau, Reparatur oder Reinigung von Brunnen muß man mit der Probenahme 2 bis 3 Wochen warten und während dieser Zeit viel abpumpen.

Einmalige Untersuchungen zu einem ungünstigen Zeitpunkt können u. U. ein falsches Bild geben. Deshalb ist es z. B. notwendig, vor der abschließenden Beurteilung einer zentralen Wasserversorgungsanlage mehrere Untersuchungen zu verschiedenen Jahreszeiten durchzuführen, besonders auch nach längeren Regenperioden und nach längerer Trockenheit.

7. Eingesandte Wasserproben

Vor Einsendung von Proben sollte das Untersuchungslabor eine Anleitung für die Probenahme gemäß den obigen Ausführungen erteilen und Auskünfte für die Erleichterung der Beurteilung der Untersuchungsergebnisse durch einen Begleitschein nach dem im Anhang gegebenen Muster einholen. Bei Frostgefahr und großer Hitze

sollen die Proben auf schnellstem Wege durch Boten dem Untersuchungslabor zugestellt werden.

Die Untersuchung eingesandter Proben darf nur eine Ausnahme sein und sich nur auf wenig veränderliche Bestandteile erstrecken (z. B. Chlorid, Nitrat, Härte).

8. Notwendige Prüfungen und Untersuchungen an Ort und Stelle

Temperatur-Messung

Während der Probenahme wird sogleich die Temperatur des Wassers und die der Luft gemessen. Die Lufttemperatur darf nur mit einem trockenen Thermometer gemessen werden, und zwar im Schatten. Wenn man es nämlich versäumt, das Thermometer gut abzutrocknen, werden infolge der Verdunstungskälte zu niedrige Temperaturgrade gefunden. Zweckmäßigerweise stellt man also die Lufttemperatur zuerst fest. Bei ausgedehnten Pumpversuchen mißt man die Wassertemperatur häufig mindestens bei Beginn und am Schluß des Pumpversuches; hierbei auftretende Temperaturabweichungen deuten auf eindringendes Oberflächenwasser hin oder auf das Ansaugen von Tiefenwasser, das eine höhere Temperatur hat („geothermische Tiefenstufe", je 33 m = 1 °C Temperaturerhöhung, s. u.).

Man muß sich vergewissern, ob die Unterwasserpumpe nicht mit hoher Leistung und stark verminderter Abnahme läuft, da sie sonst durch Reibung das Wasser erwärmt.

Die Temperaturbestimmung erfolgt bei Leitungswasser und Brunnenwasser am besten in einem Topf von mindestens 1 Liter Inhalt, in dem das Wasser einige Minuten übergelaufen ist, mit Hilfe von Thermometern, die in $^1/_{10}$ Grade geteilt sind (Entnahmeschlauch benutzen s. S. 15). Es gibt auch besondere Wasserthermometer, die in $^1/_{50}$ Grade eingeteilt sind (von 0 bis 30 °C).

Das Thermometer darf vor dem Ablesen nicht aus dem Wasser herausgenommen werden. Bei dem „Brunnenthermometer" bleibt die Quecksilberkugel beim Heraufziehen des Geräts in einem Becher mit dem Brunnenwasser (Fa. H. Ch. Spohr), Frankfurt/Main.

Für genauere Messungen bei Leitungswasser dienen Durchflußthermometer nach Thumm (Fa. Franz Bergmann KG). Für Temperaturmessungen in Kesselbrunnen, Bohrrohren und Quellrohren (z. B. Steigrohren von Heilquellen) benutzt man sog. Umkippthermometer nach Negretti und Zambra (Fa. Franz Bergmann KG, Berlin W.) oder nach Richter (Fa. Bergmann KG). Bei engen Bohrrohren benutzt man das Quellenthermometer, bei dem das Thermometer in einem Schöpfbecher hängt (Fa. Franz Bergmann KG).

Bei warmen Mineralquellen und Heilquellen (Thermalquellen) sind Maximumthermometer empfehlenswert. Alle diese müssen 0,1 °C genau anzeigen.

Bei der Untersuchung von flachen Gewässern und Quellen wird die Temperaturbestimmung in einem mit dem betreffenden Wasser gefüllten Eimer vorgenommen. Für Untersuchungen in der Tiefenzone von Gewässern werden die oben erwähnten Umkippthermometer benutzt. Ein Spezialthermometer nach Ström für Seetiefen für den Bereich von 2 bis 5 °C, in hundertstel Grade geteilt, liefert Fa. Richter & Wiese, Berlin W.

Für die Feststellung des Sauerstoffsättigungsgrades eines Wassers ist eine genaue Temperaturbestimmung auf $^1/_{10}$ Grad notwendig.

Auch für die Fragen der Wassererschließung, von Grundwasser und Heilquellen, sind genaueste Temperaturbestimmungen wichtig. Die mittlere Jahrestemperatur ist in Mitteleuropa in 10 m Tiefe 9,5 °C. Wenn Grundwasser im Winter weniger als 9,5 °C hat oder im Sommer mehr als 9,5 °C, dann ist mit Zutritt von Oberflächenwasser, das ja im Winter kälter und im Sommer wärmer ist, zu rechnen.

In höheren Lagen, besonders auf exponierten Gebirgskuppen, ist die mittlere Jahrestemperatur nach Feststellungen des Verfassers beträchtlich niedriger als 9,5 °C (z. B. Wasserkuppe 6,5 °C). Auch auf exponierten Anhöhen von 200 bis 300 m über NN findet man in Norddeutschland selbst im Sommer Wassertemperaturen von 7 bis 8 °C.

Die Tiefe, mit der die Wassertemperaturen um 1 °C zunimmt – die geothermische Tiefenstufe – beträgt in Mitteleuropa 33 m (R. Kampe: Schrift.-Reihe des Deutschen Bäderverb., Nr. 8 [1952]).

Sinnenprüfung

Die Prüfung der äußeren Beschaffenheit, wie Geruch und Geschmack, muß stets unverzüglich nach der Probenahme erfolgen, da manche Gerüche, wie Schwefelwasserstoff und Chlorgeruch, beim Transport der Wasserprobe verschwinden können. Auch das Aussehen kann sich beim Stehen der Wasserproben schnell verändern; während das Wasser bei der Entnahme klar und farblos ist, kann es sich z. B. durch Eisenabscheidung bald verfärben und trüben. Für die Beurteilung der Enteisenungsvorgänge eines Wassers sind diese Beobachtungen von Wichtigkeit.

Notwendige chemische Untersuchungen bei der Entnahme

Die Prüfung auf freie Kohlensäure muß, wie bereits erwähnt, unter allen Umständen an Ort und Stelle ausgeführt bzw. angesetzt werden. Ebenso muß der Marmorlösungsversuch nach Heyer angesetzt werden und bei längeren Transporten das Umschütteln der Proben besorgt werden, ferner der Sättigungsindex (S. 132).

Wenn bei der Probenahme Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrgenommen wird, muß derselbe zur quantitativen Bestimmung sogleich mit Cadmiumacetat oder Zinkacetat nach K. E. Quentin fixiert werden (S. 161).

Für genauere Untersuchungen muß der pH-Wert an Ort und Stelle bestimmt werden (S. 118). Die Sauerstoffproben müssen angesetzt werden (S. 138) und bei Verdacht von Bleiaufnahme aus Bleirohren muß eine besondere Probe des im Rohr längere Zeit abgestandenen Wassers entnommen und mit Essigsäure versetzt werden (S. 138).

Mit dem Wasseruntersuchungskasten der Fa. Franz Bergmann KG kann man nach Erfahrung des Verfassers die notwendigsten Untersuchungen feldmäßig an Ort und Stelle durchführen. Die Schnellbetriebsbürette nach Schilling (von derselben Fa.) hat sich bei Felduntersuchungen ebenfalls bewährt.

B. Allgemeine Prüfungen im Laboratorium

1. Organoleptische Prüfung des Trinkwassers (Bei jedem Trinkwasser sofort auszuführen)

Geruch

Wenn der Gutachter die Probenahme selbst vornimmt, wird, wie erwähnt, die Geruchsprüfung sogleich an Ort und Stelle vorgenommen, da manche Gerüche, wie der des Schwefelwasserstoffes, alsbald wieder verschwinden.

Bei eingesandten Proben bzw. näherer Untersuchung von mitgeführten Proben verfährt man am besten so, daß man 100 bis 150 ml der Wasserprobe in einem mit Glasstopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben von 200 bis 300 ml Inhalt bei kleiner Flamme oder auf dem Wasserbad auf 40 bis 60 °C erwärmt und nun sofort nach dem Umschütteln den Stopfen lüftet und den Geruch prüft. Allgemeine Gerüche können bezeichnet werden als:

erdig	fischig
torfig	faulig
muffig	fäkalartig
modrig	chemisch (s. u.)
schimmelig	aromatisch
jauchig	

An chemischen Gerüchen können auftreten:

Schwefelwasserstoff	Ammoniak
Kohlensäure	Phenol
Chlor	Chlorphenol (Apothekengeruch)
Mineralöl	Xylenol
Benzin	Teer
Benzol	Harz

Bei Oberflächenwässern streten durch starke Planktonentwicklung manchmal typische Gerüche auf, z. B.:

Erdgeruch durch Cyanophyceen (Blaualgen)
Fischgeruch durch Asterionella, Melosira u. a. Kieselalgen,
Gurkengeruch durch Synura uvella (Flagellate),
Trangeruch durch Uroglena volvox (Flagellate),
Tanggeruch durch Dinobryon sertularia (Flagellate),
Dumpfig-modrig durch Aktinomyceten,
Eigengeruch durch Chlamydomonas-Grünalgen.

Wässer aus sehr tiefen Brunnen, besonders eisenreiche, haben oft einen eigenartigen metallischen oder dumpfen Geruch. Bei schwachen oder zweifelhaftem Schwefelwasserstoffgeruch versetzt man zwecks Ausschaltung desselben eine parallele Geruchsprobe mit etwas Cadmiumacetat zum Vergleich.

Diese Gerüche können auftreten:

1. sehr schwach, nur für erfahrene Untersucher besonders bei Betriebskontrolle ein und desselben Wassers wahrnehmbar und nur gegenüber einer geruchlosen Vergleichsprobe,
2. schwach, für jeden Untersucher gegenüber einer geruchlosen Vergleichsprobe wahrnehmbar,
3. deutlich, für jeden Wasserverbraucher wahrnehmbar,
4. stark, für jeden Wasserverbraucher als unangenehm wahrnehmbar und den Genuß verleidend.

Der Geruchssinn ist zehnmal empfindlicher als der Geschmackssinn.

Raucher haben geringere Geruchsempfindung als Nichtraucher.

Geruchsschwellenwert. Der Geruchsschwellenwert (GSW) ist der Verdünnungsgrad des zu untersuchenden Wassers mit geruchsfreiem Wasser, bei dem gerade noch ein Geruch wahrnehmbar ist, auch nach Erwärmen auf 40 und 60 °C (s. u.).

Gechlortes Wasser wird gegebenenfalls durch Zusatz von etwas Natriumthiosulfat entchlort. Als Testsubstanz für Geruchsempfindlichkeit dient ein mit 0,05 mg/l Butanol versetztes geruchsfreies Wasser.

Nach dem amerikanischen Einheitsverfahren [2] stellt man durch Verdünnen mit absolut geruchlosem Wasser „Geruchsschwellenwerte" fest. Nach der Formel

$$G = \frac{V}{U}$$

ist der Geruchsschwellenwert G der Verdünnungsgrad des Wassers, wobei V = Volumen des Verdünnungswassers und U = Volumen des Untersuchungswassers in ml ist.

Für die Feststellung des Geruchsschwellenwertes wird in geruchlosen Erlenmeyer-Kolben eine Verdünnungsreihe angesetzt mit absolut geruchsfreiem Wasser, das über Aktivkohle filtriert worden ist, und von der schwächsten Verdünnung an das Auftreten eines Geruchs festgestellt. Muß das Wasser 1:10 verdünnt werden, so liegt der Geruchsschwellenwert 10 vor, bei Verdünnung 1:100 der GSW = 100.

(Einheitsverfahren B 1/2 und F. Malz und J. Gorlas: Jb. Wasser **34** [1967]).

Die Geruchsschwellenkonzentration (GSK) ist die Konzentration eines Geruchsstoffes in mg/l, bei der der Geruch gerade noch wahrnehmbar ist.

Beim Chlorphenol ist die GSK = 0,001 mg/l, bei Mineralölen 1 mg/l.

Näheres s. bei J. Holluta: Geruch- und Geschmacksbeeinträchtigung des Trinkwassers, Ursachen und Bekämpfung GWF **101,** 1018–1023, 1070–1076 [1960].

Über spezifische Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung durch verschiedene Planktonalgen hat H. Liebmann eine Übersicht gegeben [55].

Geschmack

Zur Geschmacksprüfung erwärmt man in einem zugedeckten Becherglas etwa 200 ml Wasser auf 30 bis 40 °C und verkostet (Vorsicht bei infektionsverdächtigem Wasser).

Als Geschmacksempfindungen können auftreten:

1. fade (weiche Wässer),
2. salzig (hoher Kochsalzgehalt),
3. bitterlich (hoher Magnesiumgehalt),
4. laugig (hoher pH-Wert),
5. säuerlich (niedriger pH-Wert),
6. süßlich,
7. Mineralöl-Geschmack,
8. zusammenziehend, tintenartig (hoher Eisen- oder Aluminiumgehalt),
9. metallisch (hoher Blei-, Kupfer- oder Zinkgehalt, besonders als „Nachgeschmack"),
10. faulig, widerlich (Verunreinigung. Vorsicht bei Infektionsverdacht!)
11. moorig, muffig (Moorwasser)
12. nach Schwefelwasserstoff, Chlor, Phenol,
    und schließlich der Normalfall:
13. o. B. (ohne Besonderheit).

Der Geschmack wird als schwach, deutlich bzw. stark bezeichnet.

In London nehmen die „Wasserschmecker" nach jeder Wasserprobe Apfelstückchen in den Mund.

Nach den Standard Methods [1961] soll die Geschmackswelle 5 nicht überschritten werden; das bedeutet, daß bei fünffacher Verdünnung kein Geschmack wahrnehmbar sein soll.

2. Klarheit und Durchsichtigkeit

(Bei jeder Wasserprobe sofort auszuführen)

Vorprobe an Ort und Stelle. Wie bereits ausgeführt, ist eine Prüfung auf Klarheit und Durchsichtigkeit gleich nach oder wenigstens sehr bald nach der Entnahme durchzuführen, da bei eisenreichen Wässern infolge von Eisenabscheidungen bald Trübungen und Verfärbungen auftreten. Wenn man die Wasserprobe mit dem Entnahmeschlauch entnommen hat, ist dies weniger zu befürchten. Bei getrübten Wässern ist aber in jedem Falle mit Absetzen und Klärung zu rechnen und man erhält dann falsche Resultate.

Zur Prüfung füllt man das Wasser in Durchsichtigkeitszylinder von 50 cm Länge oder Hehnerzylinder von 100 ml Inhalt (Fa. Franz Bergmann KG) und beobachtet gegen eine weiße Unterlage bei zerstreutem Tageslicht.

Es können folgende Grade der Klarheit auftreten:

blank	opalisierend
klar	schwach getrübt
fast klar	stark getrübt
schwach opalisierend	

Man vergleicht die Durchsichtigkeit der Probe mit der von destilliertem Wasser. Bei getrübtem Wasser verfährt man folgendermaßen:

3. Trübung und Absetzbarkeit

Man legt unter den Durchsichtigkeitszylinder oder Hehnerzylinder von 100 ml die Snellensche Schriftprobe (DIN Nr. 3,5 vom Deutschen Normenausschuß).

Man läßt so lange Wasser ab, bis die Schrift deutlich zu lesen ist. Die hierbei gefundene Schichthöhe in Zentimetern gibt man als Trübungsgrad an und bezeichnet die Schriftnorm (EV, C2 DIN 38404).

Den Trübungsgrad kann man auch direkt durch Vergleichstrübungen messen. Hierzu ist am besten eine genau eingestellte Kieselgurlösung geeignet.

Den Vergleich nimmt man in Hehnerzylindern oder 50 cm langen und 2,5 cm weiten Glasrohren mit planparallelem Boden mit Hilfe von Kieselgur Standardlösungen vor (Reagenz Nr. 17). Die zur Vergleichslösung zuzusetzende Kieselgurmenge in mg/l gibt den Trübungsgrad an, z. B. Trübungsgrad 5 = 5 mg Kieselgur/l bei 50 cm Schichthöhe.

Bei ganz schwachen Trübungen sind Mastixlösungen geeigneter (J. Rodier u. M. Faivre-Duboz: L'eau **44,** 263–271 [1957]).

Der Trübungswert kann auch vergleichend mit Trübungseinheiten einer Formazin-Standardsuspension gemessen werden. Zur Herstellung letzterer mischt man eine 10%ige Hexamethylentetramin-Lösung mit gleichen Teilen einer 1%igen Hydraziniumsulfat-Lösung, nämlich je 5 ml auf 100 ml dest. Wasser. Die Resultate werden angegeben in Trübungseinheiten (TE) bezogen auf die Eichung mit Formazin-Standard-Suspension.

In den USA wird der Jackson-Kerzen-Trübungsmesser als Standardmethode verwendet, besonders für Trübung über 25 Trübungsgrade (Standard Methods, 11. Aufl., New York, 1961, S. 261–265).

Bisher wurde auch das Stufenphotometer für genaue Trübungsmessungen verwendet, jetzt das Elko II mit zusätzlichem Trübungsglaskörper und Graukeil (Fa. Carl Zeiss), und das Turbidimeter (Fa. Hoelzle u. Chelius) sowie die Trübungsmeßgeräte Hach (Grubbs GmbH), Düsseldorf.

Mit dem lichtelektrometrischen Kolorimeter nach Lange und dem neuen photoelektrischen Trübungsmesser nach Lange kann man unabhängig von der Farbe des Wassers eine Trübung sehr schnell festlegen, wenn man sich eine Eichkurve einmal hergestellt hat. Das Lange-Kolorimeter kann auch als Feldgerät durch Anschluß an den Akku des Kraftfahrzeugs eingesetzt werden (bis 0,005 Formazin-Einheiten bzw. 0,05 mg/l SiO_2).

Für kontinuierliche Trübungsmessungen im Wasserwerk hat Lange jetzt ein Langrohr-Kolorimeter herausgebracht, das auch mit Selbstschreibevorrichtung geliefert wird und das sehr preiswert ist (Fa. Dr. Lange GmbH), Düsseldorf. Durch eine photoelektrische Vorrichtung kann für Wasserwerke eine kontinuierliche Trübungsanzeige eingerichtet werden. Auf dem Prinzip der Rayleigh-Streuung beruht der kontinuierliche Trübungsmesser der Metrawatt AG, auf der Messung zwischen zwei Photozellen beruht das Haze-Meter der Fa. Radiometer. Gebräuchlich ist das Hach-Labor Trübungsmeßgerät der Fa. Hoelzle u. Chelius, auf der Formazin-Basis (s. auch DVGW-Schriftenreihe Wasser, Nr. 12, „Trübungsmessung in der Wasserpraxis", Frankfurt [1976]).

Beurteilung bei Wassertrübung: Plötzlich auftretende Trübungen des Grundwassers können auf eindringendes Oberflächenwasser hindeuten.

Die Absetzbarkeit eines getrübten Wassers prüft man durch Vergleich der Trübungswerte der frischen Probe und der 24 Stunden alten Probe. Die Absetzbarkeit spielt mitunter eine Rolle in der Rohrleitungstechnik (Rohrverschlammung durch Rohwasser). Bei stärkeren Trübungen wäre die quantitative Bestimmung der ungelösten Stoffe und deren Glühverlust vorzunehmen.

Eine gravimetrische Bestimmungsmethode feinster Schwebstoffe wurde von O. Kuntschik ausgearbeitet (Veröff. Dortmunder Stadtwerke Nr. 13 [1971]). Eine abgemessene Wassermenge wird zu diesem Zweck durch feinstporige Membranfilter filtriert und der getrocknete Filterrückstand mit der Analysenwaage bestimmt. Durch Glühen des Membranfilters mit Filterrückstand kann der anorganische Anteil der Schwebstoffe bestimmt werden, was bei der Uferfiltration von Flußwasser oft von Wert ist.

Zur Kontrolle der Filterwirkung in Wasserwerken ist diese Trübungsmessung wertvoll; noch besser ist eine kontinuierliche Trübungsmessung (s. oben).

Nach den DIN-Vorschriften 38404 werden Trübungswerte jetzt wie die spektralen Absorptionskoeffizienten bestimmt.

Sichttiefe: Bei der Untersuchung von Oberflächenwässern bestimmt man die Durchsichtigkeit und Farbe des Wassers mit Hilfe der „Sichtscheibe", einer weißen Porzellanscheibe von 20 cm ∅ bzw. Kantenlänge[1], die mit Hilfe einer Meßkette oder eines Halteseils (unterteilt in Meter) in das Wasser herabgelassen wird. Die Länge der Haltekette beim Unsichtbarwerden der Sichtscheibe wird als Sichttiefe angegeben. Durch mehrmaliges Aufziehen und Niederlassen der Sichtscheibe kann man die Sichttiefe ziemlich genau ermitteln (in cm). Angabe: z. B. „Sichttiefe 55,5 cm", gegebenenfalls „Sichttiefe × m bis Grund".

Die Beobachtung der untergetauchten Sichtscheibe wird erleichtert durch den Kolkwitzschen „Wassergucker" (Fa. Franz Bergmann KG, Berlin W).

4. Färbung des Wassers

Auch die Farbe des Wassers muß sogleich nach der Probenahme bestimmt werden, da ausfallende Eisen- und Manganverbindungen, besonders im kolloiden Zustand, eine Gelbfärbung des Wassers vortäuschen können.

Orientierende Feldbestimmung. Das zu untersuchende Wasser wird in Hehnerzylinder oder in Schaurohre von 40 cm Höhe gefüllt und in einem kleinen Abstand gegen eine weiße Unterlage beobachtet. Die Färbungen werden bezeichnet als: farblos bzw. als

schwach gelblich	braun
gelblich	gelblichgrün
gelb	grünlich
gelblichbraun	

[1] Auch Secchi-Scheibe genannt.

Bei sehr schwachen Färbungen vergleicht man mit reinstem destilliertem Wasser (Reagenz Nr. 10) in einen zweiten Hehnerzylinder oder man bezeichnet die Probe als fast farblos. Man kann auch den Ostwaldschen Farbnormen-Atlas zu Hilfe nehmen und die dort angegebenen Farbbezeichnungen zu der Schaulänge von 40 cm Höhe setzen.

Genaue Bestimmung. Für die genaue Feldbestimmung verwendet man Durchsichtigkeitszylinder von 40 cm Höhe. Getrübte Wässer müssen vor der Farbbestimmung zentrifugiert werden oder die Vergleichslösungen müssen durch Kieselgurzusatz auf den Trübungswert gebracht werden (S. 25). Die amerikanischen Einheitsverfahren [2] unterscheiden erstens die „scheinbare Farbe" und zweitens die „echte Farbe" des Wassers bei getrübten und gefärbten Wässern (d. h. vor und nach Zentrifugierung).

Unter feldmäßigen Bedingungen können Farbbestimmungen mit Farbgläsern in der Hellige-Apparatur (Fa. Hellige & Co.), gegebenenfalls unter Verwendung des Neßlerrohr-Ansatzes nach Herausnahme der Milchglasscheibe aus dem Komparator vorgenommen werden. Auf zwei Farbscheiben sind die Farbwerte von 5 bis 50 mg Pt/l abzulesen.

Zum genauen Farbvergleich verwendet man das Kaliumhexachloroplatinat-Reagenz (Reagenz Nr. 13) oder Karamellösung (Reagenz Nr. 15). Für manche Wässer ist Methylorangelösung geeignet ($^1/_{100}$ mg als Farbeinheit, also Farbe 1 = 0,01 mg Methylorange/l) (s. W. Ohle: Archiv für Hydrobiologie [1934]. Für gelbgrüne Töne empfiehlt es sich, zugleich Kaliumhexachloroplatinat und Kupfersulfat (Reagenz Nr. 16) zu verwenden und das Kupfer als mg Cu/l neben dem Platin im Ergebnis anzugeben.

Die Farbwerte werden als mg Pt/l oder mg Karamel/l für Schichthöhe 40 cm angegeben. Mit Hilfe eines Photometers kann der Farbwert mit dem Filter von 460 nm genauer festgelegt oder durch Aufnahme des Transmissionsspektrums mit einem Spektralphotometer gemessen werden (Fa. Dr. Lange).

Nach den DIN-Vorschriften 38404 wird die Färbung jetzt auch spektralphotometrisch gemessen (Angabe als „spektraler Absorptionskoeffizient").

Für die Praxis der Trinkwasser-Kontrolle wird die Beobachtung in einem Schaurohr von 1 bis 1,5 m Schichthöhe mit planparallelem Boden bei der Probenahme immer genügen.

II. Allgemeines über die chemische Wasseranalyse

Die Wasseranalyse erfordert peinlich sauberes Arbeiten, da die zu bestimmenden Bestandteile nur in außerordentlich kleinen Mengen im Wasser vorhanden sind und manche von ihnen unter Umständen auch schon durch nicht besonders gesäuberte Geräte eingebracht werden können.

Von vornherein ist daher auf größte Sauberkeit der Entnahme- und Untersuchungsgefäße zu achten. Eine besondere chemische Reinigung und Präparierung der Glasgeräte ist für manche Bestimmungen unumgänglich, z. B. für die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs, des Eisens, des Mangans, der Schadstoffe und der Spurenelemente.

Die zur Wasseruntersuchung verwendeten Chemikalien und Reagenzien müssen von besonderer Reinheit sein, da auch bei normalen Handelsqualitäten der Chemikalien störende Verunreinigungen in die Wasserproben eingebracht werden können (Qualität: pro analysi, z. B. E. Mercks garantiert reine Reagenzien p. a. und besonders die ultrareinen Reagenzien Suprapur der Fa. E. Merck, oder Puranal der Fa. Riedel de Haën).

A. Allgemeine chemische Arbeitsregeln

1. Um die Reinheit der verwendeten Reagenzien festzustellen, sind vor deren Ingebrauchnahme stets Blindversuche unter gleichen Bedingungen wie bei der Analyse anzustellen.
2. Andererseits ist auch die volle Wirksamkeit der Reagenzien mit Hilfe von Vergleichslösungen von Zeit zu Zeit zu kontrollieren.
3. Bei der Wasseruntersuchung wird eine Abscheidung einzelner Bestandteile nur bei wenigen Bestimmungen vorgenommen. Die vorhandenen Wasserbestandteile stören sich daher gegenseitig bei vielen Untersuchungen.

   Deshalb muß man vor den einzelnen Bestimmungen stets feststellen, welche Störungen auftreten können. Die häufigsten Störungen sind bei jedem Kapitel gesondert aufgeführt und deren Ausschaltung ist kurz beschrieben. Es ist daher zweckmäßig, den Untersuchungsgang für Trinkwasser, wie er erstmalig in diesem Buch aufgezeigt wird, einzuhalten.
4. Die Wasserproben müssen möglichst bald nach der Entnahme, spätestens nach 10 bis 12 Stunden, untersucht werden, da sie sich beim Stehen bald verändern können. Besonders trifft dies z. B. für verunreinigte Wässer zu, deren Kaliumpermanganatverbrauch und Nitrit-Gehalt sich u. U. in wenigen Stunden verändern kann. Der Untersuchungsgang ist daher in diesem Buch so beschrieben, daß der unerfahrene Untersucher ersieht, wie er eine Wasseruntersuchung anzufangen hat und welche Bestimmungen sofort ausgeführt werden müssen. Ferner ist aus dem Untersuchungsgang ersichtlich, welche Bestimmungen für die einzelnen Bedarfsfälle ausgeführt werden müssen (kleine Brunnenuntersuchung oder Wasserwerkskontrolle, Brauchwasser usw.). Bei längerem Stehen der Wasserproben

in halbgefüllten Flaschen scheiden harte Wässer leicht etwas Kalk ab, besonders die eisenhaltigen Wässer, was bei der Untersuchung zu Fehlresultaten führt. Einige Untersuchungen müssen nach einer besonderen Probenahme an Ort und Stelle eingeleitet bzw. sofort durchgeführt werden (z. B. die auf Sauerstoff, freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Eisen(II)-Verbindungen u. a.).

5. Bei eingesandten Proben, die oft älter als 2 bis 3 Tage sind, kann man viele Untersuchungen überhaupt nicht ausführen (wie z. B. die Bestimmung von CO_2, O_2, H_2S, Cl_2, sowie die des pH-Wertes und des Geruchs); andere Bestimmungen würden nach dem unter 4. Gesagten zu ungenau ausfallen ($KMnO_4$-Verbrauch, NO_2^-, NH_4^+). In solchen Fällen empfiehlt es sich, frische Proben selbst zu entnehmen oder durch Boten einzuholen. Grundsätzlich sollte aber der begutachtende Wasserchemiker die Probenahme selbst vornehmen.
6. Vor der Wasseruntersuchung dürfen Trübungen und Niederschläge nicht ohne weiteres durch Filtrieren entfernt werden, da diese mitunter wichtige Wasserbestandteile adsorbiert haben (z. B. Blei-, Eisen-, Mangan- und Arsenverbindungen). Filtrierpapier enthält außerdem oft Spuren von Ammonium, Phosphat und anderen Stoffen, die die Analysengenauigkeit beeinflussen. Deshalb ist bei getrübten Wässern das Zentrifugieren vorzuziehen. Besser als Papierfilter sind Glasfaserpapiere zur Filtration geeignet (G. Giebler u. Th. Kempf: Z. f. analyt. Chemie **199,** 23–34 [1964]).
7. Die Probeflaschen müssen vor jeder Entnahme einer Wasserprobe umgeschüttelt werden (Schwitzwasser); vor der Entnahme zur Untersuchung auf Eisen und Mangan müssen zuvor der Flaschenboden und die Wandungen mit einem Gummiwischer bearbeitet werden, falls diese Bestimmungen nicht gleich nach der Probenahme durchgeführt werden können.

Angaben der Ergebnisse. Die Angaben der Ergebnisse erfolgen, wie es in den Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung [1] vorgesehen ist, in mg/l als Kationen und Anionen, also z. B. in mg/l Fe^{2+} und mg/l SO_4^{2-} oder in Millival pro Liter (mval/l), wobei die für 100 ml Wasser verbrauchte Anzahl ml 0,1-Normallösung direkt den mval-Wert ergibt, bzw. in Millimol pro Liter (mmol/l), bei undissoziierten Stoffen. Durch die Berechnung als mval ist eine Kontrolle der Analyse möglich, nämlich durch die Feststellung der Summengleichheit der Kationen- und Anionen-Äquivalente.

Die in den englisch sprechenden Ländern übliche Angabe in ppm (parts per million) entspricht der deutschen in mg/l. Gemäß Beschluß des Experten-Komitees der WHO soll aber in Zukunft in allen Ländern der Analysenwert in mg/kg angegeben werden.

Bei Werten über 10 mg/l werden gewöhnlich nur ganze Stellen, unter 10 mg/l auch die Zehntel und unter 1 mg/l auch die Hundertstel angegeben; man kann dadurch auch den Genauigkeitsgrad der Untersuchungsmethode zum Ausdruck bringen.

Bei der **Heilquellenanalyse** werden die Ergebnisse jedoch nach wie vor in mg pro 1 kg Wasser angegeben, da die kohlensäurereichen Wässer sich schwer pipettieren lassen und weil für manche Bestimmungen der ganze Inhalt einer Flasche verwendet werden muß. Die Angabe „in Spuren" oder „null" muß unbedingt vermieden werden; es muß vielmehr die unterste Grenzkonzentration der Bestimmung ersichtlich

sein, z. B. Eisen: 0 (< 0,01 mg/l Fe^{2+}). Qualitative Bestimmungen sind in der Wasseranalyse wertlos.

In der Limnologie werden die Phosphat- und Stickstoffwerte weiterhin als P und N angegeben, aber mit dem Zusatz der Zustandsform, z. B. 10,0 mg/l N (NO_3).

Sollte die jetzt noch sehr umstrittene Angabe in mmol/m^3 oder mmol/l Vorschrift werden, werden die Umrechnungswerte in nachstehender Tabelle angeführt:

freie Kohlensäure (CO_2) (als Basekapazität gemessen)	1 mg/l	22,7 mmol/m^3	Basekapazität bis pH 8,2	
Carbonathärte	1° dH	357 mmol/m^3	Säurekapazität bis pH 4,3	
Calcium	1 mg/l	25,0 mmol/m^3	Calcium	(Ca^{2+})
Magnesium	1 mg/l	41,2 mmol/m^3	Magnesium	(Mg^{2+})
Gesamthärte	1° dH	179 mmol/m^3	Summe Erdalkalien	(Härte)
Natrium	1 mg/l	43,5 mmol/m^3	Natrium	(Na^+)
Kalium	1 mg/l	25,6 mmol/m^3	Kalium	(K^+)
Eisen, gesamt	1 mg/l	17,9 mmol/m^3	Eisen, gesamt	(Fe)
Mangan, gesamt	1 mg/l	18,2 mmol/m^3	Mangan, gesamt	(Mn)
Ammonium	1 mg/l	55,5 mmol/m^3	Ammonium	(NH_4^+)
Nitrit	1 mg/l	21,7 mmol/m^3	Nitrit	(NO_2^-)
Nitrat	1 mg/l	16,1 mmol/m^3	Nitrat	(NO_3^-)
Chlorid	1 mg/l	28,2 mmol/m^3	Chlorid	(Cl^-)
Sulfat	1 mg/l	10,4 mmol/m^3	Sulfat	(SO_4^{2-})
Phosphat (PO_4)	1 mg/l	10,5 mmol/m^3	Monophosphat	(als P)
Phosphat (P_2O_5)	1 mg/l	7,0 mmol/m^3	Phosphor, gesamt	(P)
Phosphor, gesamt (P)	1 mg/l	32,3 mmol/m^3	Phosphor, gesamt	(P)
Kieselsäure (SiO_2)	1 mg/l	16,6 mmol/m^3	Silicium, gesamt	(Si)
Silicium (Si)	1 mg/l	35,6 mmol/m^3	Silicium, gesamt	(Si)

B. Die Untersuchungsverfahren

Die gravimetrischen und volumetrischen Methoden der quantitativen Analyse werden als bekannt vorausgesetzt. Ausführlich werden diese behandelt in den bekannten Anleitungen, z. B. in W. D. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Wien [1949], in W. Autenrieth-A. Rojahn: Quantitative chemische Analyse, Dresden [1939] und W. Autenrieth-O. Keller: Dresden [1958] und in E. Brennecke, K. Fajans u. a.: Neuere maßanalytische Methoden, Stuttgart [1951], sowie F. Seel: Grundlagen der analytischen Chemie, 6. Aufl., Weinheim [1976].

Weniger bekannt sind im allgemeinen die kolorimetrischen Methoden, weil diese in den angeführten Standardwerken der quantitativen Analyse wenig berücksichtigt sind (außer im Autenrieth-Rojahn) und auch im Hochschulunterricht nur wenig gelehrt werden.

Da die Kolorimetrie bei der Wasseruntersuchung eine große Rolle spielt, erscheint es angebracht, die kolorimetrische Arbeitsmethodik hier zusammenfassend in kurzen Zügen zu behandeln. Näheres findet man bei Freund: Leitfaden der kolorimetrischen Methoden, Wetzlar [1938], bei G. Kortüm: Kolorimetrie und Spektralphotometrie, 4. Aufl., Springer, Berlin [1964] und auch bei B. Lange: Kolorimetrische Analyse, 6. Aufl., Weinheim [1964 u. 1970], (1. Erg. Band [1977] Handb. d. photometr. Analyse organ. Verb.), sowie im Handbuch der Kolorimetrie von B. Kakác: Jena [1962 u. 1963].

Bei der Trinkwasser-Kontrolle von Oberflächenwasser-Versorgungen werden jetzt in zunehmendem Maße polarographische Methoden, die Atomabsorptions-Spektralanalyse sowie die flammenlose Atomabsorption zur Bestimmung der Spuren-Schadstoffe, wie Quecksilber, u. a. Schwermetalle, verwendet.

Eine gänzlich neue analytische Methode für die Wasseruntersuchung ist die mit den ionenselektiven Elektroden der Orion Research Inc., Cambridge, Massachusetts, USA. Mit diesen können Calcium-, Fluorid-, Chlorid- u. a. Ionen in der Größenordnung, wie sie im Wasser vorliegen, quantitativ bestimmt werden.

C. Kolorimetrische Arbeitsmethoden

1. Allgemeines

Prinzip der Kolorimetrie: Die Kolorimetrie beruht auf der Tatsache, daß manche Stoffe mit bestimmten Reagenzien Farbreaktionen geben und daß proportional zu ihrer Menge die Intensität der Farbreaktion zunimmt (Beersches Gesetz). Aus der Intensität einer Farbreaktion kann man umgekehrt Rückschlüsse auf den Gehalt einer Lösung an dem zu bestimmenden Stoff ziehen. Durch Vergleich der auftretenden Farbintensität nach Zusatz von Reagenzien zu der Wasserprobe mit der von ebenso behandelten Vergleichslösungen bekannter Konzentration in Schaugläsern, Kolorimeterzylindern oder Küvetten oder Photometern (S. 34) kann man die Menge des in der betreffenden Lösung befindlichen Stoffes bestimmen.

Das Maximum der Intensität einer Farbreaktion tritt nicht sogleich nach dem Reagenzienzusatz ein, sondern erst nach einigen Minuten. Der kolorimetrische Farbvergleich darf daher immer erst in dem bei den einzelnen Bestimmungen angegebenen Zeitpunkt oder Zeitintervall vorgenommen werden. Beim Vergleich mit fester Farbvorlage ist dies besonders wichtig.

Man darf andererseits auch nicht zu lange mit dem Farbvergleich warten, da die Farbintensität nach einer gewissen Zeit wieder abnimmt (s. u.).

Die Proportionalität zwischen Farbintensität und Konzentration besteht nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich. Oberhalb dieses Konzentrationsbereiches muß man deshalb die Wasserprobe verdünnen und unterhalb desselben sie konzentrieren, beides jedoch vor dem Reagenzienzusatz. Näheres siehe bei den einzelnen Bestimmungen.

Vorteile der Kolometrie: Die kolorimetrischen Methoden gestatten die Bestimmung äußerst geringer Mengen, wie sie z. B. bei den meisten gravimetrischen und volume-

trischen Methoden nicht erfaßt werden können. Auf Grund ihrer Empfindlichkeit sind die kolorimetrischen Methoden also gerade für die Wasseruntersuchung besonders geeignet. In den meisten Fällen erübrigt sich eine Konzentrationserhöhung durch Eindampfen oder eine Fällung des gesuchten Stoffes, eine Filtration und Auswaschung. Die kolorimetrische Analyse hat also den Vorzug der Einfachheit und Schnelligkeit der Durchführung.

Nachteile der Kolorimetrie: Bei der kolorimetrischen Analyse wird das Resultat mitunter durch subjektive Fehler beeinträchtigt. Deshalb wurde bislang die visuelle Kolorimetrie nicht immer als exakte Methode anerkannt. Nachdem die apparativen Hilfsmittel vervollkommnet wurden, sind die kolorimetrischen Methoden aber jetzt genauer.

Durch ausgedehnte Tests hat man festgestellt, daß 60% der männlichen Untersucher farbuntüchtig sind, von den weiblichen jedoch nur 10%.

Das Farbunterscheidungsvermögen des Untersuchers: Die visuelle Kolorimetrie setzt natürlich normales Farbunterscheidungsvermögen des Untersuchers voraus. Besondere Schwierigkeiten entstehen aber auch bei jedem Untersucher, wenn der Farbton der Untersuchungslösung nicht mit dem der Vergleichslösung übereinstimmt. Es gehört einige Übung dazu, die Farbtiefe bei abweichendem Farbton zu unterscheiden. Gelbgrüne Farbtöne sind für das menschliche Auge am besten unterscheidbar, rote und blaue weniger gut.

Bei dem Leitz-Photometer, dem Elko und ähnlichen Geräten, bei denen durch photoelektrische Zellen Licht in elektrische Energie umgewandelt wird (S. 34), werden alle diese subjektiven Fehler weitgehend ausgeschaltet.

2. Apparative Hilfsmittel der Kolorimetrie

Der kolorimetrische Vergleich kann im einfachsten Fall in zylindrischen Gläsern von 200 bis 500 ml Inhalt auf einer weißen Unterlage vorgenommen werden. Man versetzt in diesen das zu untersuchende Wasser und eine Reihe von Vergleichslösungen (5 bis 10), die man sich nach dem Ausfall der orientierenden Prüfung angesetzt hat, mit der entsprechenden Menge der Reagenzien, wartet die vorgesehene Zeit bis zum Farbmaximum, wie bei den einzelnen Methoden angegeben ist, ab und nimmt den Vergleich vor. Man sucht sich unter den Vergleichslösungen die beiden am nächsten kommenden aus und setzt gegebenenfalls eine neue Reihe mit den Zwischenwerten an, stets mit gleicher Schichthöhe (Orientierende Feldmethoden).

Etwas genauere Resultate erzielt man schon bei Verwendung von Glaszylindern mit einem Durchmesser von ca. 3 cm und 25 bis 50 cm Höhe. Diese sollen einen planparallelen Boden haben und zur Abdeckung gegen seitliche Lichtstrahlen mit einem Zylinder aus Pappe oder mit einem gemeinsamen Schutzkasten umgeben werden. Die Zylinder werden in einem Abstand von einigen Zentimetern über eine weiße Unterlage (Milchglasscheibe, Porzellanplatte, Papier u. dgl.) gehalten. Da die Glaszylinder im allgemeinen nicht genau zylindrisch sind, kann man nur die Schichthöhe zugrunde legen, nicht das Volumen. Bei den sog. KPG-Rohren[1] ist dies nicht

[1] KPG = Küppers-Patent-Graduation.

nötig. Die gewöhnlichen Meßzylinder sind auch aus dem Grunde nicht geeignet, weil sie keinen planparallelen Boden haben. Die Glaszylinder sollen aus vollkommen farblosem Glas bestehen.

Diese einfachsten Hilfsmethoden sind aber heutzutage für die eigentliche Wasseranalyse abzulehnen; dies gilt auch bis zum gewissen Grade für die Hehnerzylinder.

Hehnerzylinder: Das Ansetzen zahlreicher Vergleichsproben wird erspart durch Verwendung der Hehnerzylinder zu 105 ml, die eine Einteilung in ml haben. Sie haben seitlich einen Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit. Dadurch kann man bequem und schnell jede Schichthöhe einstellen. Der Vergleich erfolgt ebenfalls in einem Abstand von einigen Zentimetern über einer weißen Unterlage (Milchglasscheibe, Porzellanplatte, Papier u. dgl.). Hehnerzylinder müssen aus farblosem Glas hergestellt sein, zum mindesten müssen beide aus demselben Glas hergestellt sein, sonst erhält man störende Abweichungen des Farbtones von Untersuchungs- und Vergleichslösung. Am besten sind sie aus KPG-Rohr hergestellten genau kalibrierten Hehnerzylinder (Fa. Franz Bergmann KG und Fa. Schott und Gen.).

Im Trommel-Kolorimeter nach Meinck-Horn (Fa. Franz Bergmann KG) werden die in einer Schauröhre auftretenden Färbungen mit Farbtafeln, die auf drehbaren Trommeln angebracht sind, verglichen. Für die kleine Trinkwasseruntersuchung von Einzelbrunnen sind diese ausreichend, insbesondere für Untersuchungen an Ort und Stelle, z. B. auf Nitrit und Ammoniak, die beide in verschmutzten Wässern Veränderungen unterliegen. Die Ungenauigkeiten dieser Methode werden etwas ausgeglichen durch die große Schichtdicke, die man durch lange Zylinder beliebig erhöhen kann und durch die Möglichkeit der sofortigen Durchführungen an Ort und Stelle. Die Farbtafeln sind 1966 mit Unterstützung des Verfassers neu bearbeitet worden.

Bei dem Farbkomparator von Hellige (Fritz Hellige und Co., und Hoelzle u. Chelius) werden für den Farbvergleich Farbgläser, die auf einer drehbaren Scheibe angeordnet sind, benutzt. Alle für Trinkwasser vorkommenden kolorimetrischen Bestimmungen kann man mit Hilfe von neun dieser Farbscheiben ausführen. Geringe Eigenfärbungen eines Wassers werden bei dieser Apparatur durch die „Kompensationsküvette" kompensiert. Das gilt auch für Lovibond-Komparatoren.

Die Untersuchung wird im „Hellige-Neo-Komparator" mit Küvetten von 13 mm oder 40 mm Schichthöhe oder mit dem Neßler-Rohr-Komparator mit einer Schichthöhe von 250 mm ausgeführt. Bei Berücksichtigung eines Umrechnungsfaktors kann man für die verschiedenen Schichthöhen immer die gleiche Farbscheibe verwenden. Ein Verdünnen oder Eindampfen von Wasserproben fällt also praktisch fort, was für Felduntersuchungen neben der Ersparnis von Vergleichslösungen besonders vorteilhaft ist. Wenn man z. B. statt der 13 mm-Küvette die 40 mm-Küvette benutzt, dividiert man die auf der Farbscheibe abgelesenen Werte durch 3. Wenn man statt der 13 mm-Küvette das Neßler-Rohr von 250 mm Länge verwendet, dividiert man durch 20.

Für Untersuchungen an Ort und Stelle ist die Hellige Apparatur auch wegen ihrer leichten Transportmöglichkeit und der lichtechten Farben in den Farbvergleichsscheiben gut geeignet, besonders für die Ammonium-, Chlor- und pH-Wert-Bestimmungen im Neßler-Rohr-Kompensator, also gerade bei Bestimmungen, die wegen eventueller Veränderungen bald durchgeführt werden müssen. Dasselbe gilt auch für den Lovibond-Komparator und das Nanocolor-Gerät der Fa. Macherey-Nagel.

Für Betriebsingenieure gibt es zur Wasserwerksüberwachung und für Schwimmmeister zur Schwimmbadüberwachung die Aquamerck- und Aquaquant-Reagenziensätze der Fa. E. Merck.

Alle diese visuellen Methoden reichen für eine exakte Wasseranalyse nicht aus, wenn sie auch bei Verwendung großer Schichthöhen bei Untersuchung an Ort und Stelle oft dienlicher sind als die Messungen in sehr geringen Schichthöhen in den modernen Meßgeräten nach vielen Stunden oder Tagen im Laboratorium, z. B. bei veränderlichen Bestandteilen (pH, NH_4^+, NO_2^-).

Photometrische Ausrüstung

Das Leitz-Photometer – Leifo – der Fa. E. Leitz, ist ein Filterphotometer, bei dem die Extinktion auf einer Projektionsskala abgelesen wird. Das Leifo hat Küvetten von 1 bis 200 mm Schichtdicke: bei dem Elko ist die größte Schichtdicke 50 mm. Das Leifo E ist ein Elektro-Photometer.

Photometer-Firmen

Beckmann-Instruments	Deutsche Metrohm AG
Perkin-Elmer	Fa. Colora
Fa. U. Knick	Fa. Dr. Lange
Fa. E. Leitz	Kontron-Technik GmbH
Fa. Philips	Fa. Zeiss
Fa. Grubbs	Hoelzle und Chelius

3. Kolorimetrische Arbeitsregeln

1. Die zu untersuchenden Lösungen müssen absolut klar sein. Auch bei feinsten Trübungen der Wasserprobe werden stärkere Färbungen vorgetäuscht. Eine Filtration ist aber bei exakten Untersuchungen nicht angebracht, da hindurchgehende Filterfasern beim kolorimetrischen Vergleich auch schon stören würden. Bei Verwendung von gehärteten Filtern und längerem Filtrieren durch ein und dasselbe Filter ist die Störung jedoch gering, „Glasfaserpapiere" sind besser geeignet als Filtrierpapier (S. 29). Gelöste Eisenverbindungen werden durch alle Filter, auch gehärtete, zurückgehalten und entgehen der Bestimmung.

   Besser ist daher das Zentrifugieren der getrübten Probe. Zu beachten ist jedoch, daß durch die Trübungsstoffe Eisen u. a. Stoffe adsorbiert werden können und dadurch der Bestimmung entgehen.

   Eine Filtration wäre stets vor der Farbreaktion, am besten bei Untersuchungslösung und Vergleichslösung vorzunehmen, desgleichen das Zentrifugieren.

2. Beim Vergleich sehr schwacher Färbungen spielt die Eigenfärbung des Glases der Schauzylinder eine Rolle. Durch Austausch der Röhre für die Untersuchungslösung gegen die der Vergleichslösung läßt sich dies oft erkennen.

3. Bei genauen Untersuchungen benutzt man wegen der geringen Eigenfärbung, die fast jedes Wasser hat, für die Herstellung der Vergleichslösung nicht destilliertes Wasser, sondern das zu untersuchende natürliche Wasser, dem man den zu bestimmenden Stoff vorher entzogen hat.

Bei deutlicher Eigenfärbung des Untersuchungswassers kompensiert man nach dem Walpoleschen Prinzip, indem man vor die Vergleichslösung oder Farbscheibe (Hellige-Komparator, S. 33) die gefärbte Untersuchungslösung ohne Reagenzienzusatz bringt.

Bei den stark gefärbten Moorwässern muß man die Probe jedoch durch A-Kohle oder Sodanatronlauge entfärben, was bei den einzelnen Bestimmungen genauer angegeben ist.

4. Die Temperatur von Untersuchungslösung und Vergleichslösung soll möglichst übereinstimmen, keinesfalls soll der Temperaturunterschied mehr als 3 bis 5 °C betragen (Krüßsche Regel, vgl. Krüß: Colorimetrie, Hamburg [1909]).
5. Die Schichthöhe beider Lösungen soll möglichst gleich sein, keinesfalls soll sie um mehr als 1:2 oder 1:3 abweichen. Die besten Resultate werden erzielt, wenn Konzentration und Schichthöhe beider Lösungen übereinstimmen.
6. Als Lichtquelle soll nur diffuses Tageslicht, kein direktes Sonnenlicht dienen. Künstliche Beleuchtung durch gewöhnliche elektrische Glühbirnen ist nicht geeignet; etwas günstiger sind „Tageslichtlampen" (Leuchtstoffröhren).
7. Der Farbvergleich von Untersuchungslösung und Standardlösung muß mehrmals wiederholt werden; der Mittelwert wird als Resultat angenommen.

   Weibliche Untersucher sind bedeutend farbtüchtiger als männliche (S. 32).
8. Die nach dem Reagenzienzusatz auftretende Farbintensität ist nicht konstant. Sie nimmt bis zu einem gewissen „Farbmaximum" zu, bleibt einige Zeit konstant, um dann wieder mehr oder weniger schnell abzunehmen. Der Farbvergleich wird während des Farbmaximums vorgenommen. Hieraus erhellt, daß es wichtig ist, Untersuchungslösung und Vergleichslösung gleichzeitig mit dem Reagenz zu versetzen und den Farbvergleich in der bei den einzelnen Bestimmungen angegebenen Zeitspanne für das Farbmaximum vorzunehmen.
9. Die bei den einzelnen Bestimmungen angegebenen Grenzkonzentrationen sind einzuhalten. Die Vorproben erleichtern diese Einhaltung.
10. Da die kolorimetrischen Untersuchungsmethoden sehr empfindlich sind gegen alle äußeren Einflüsse, sollte das Mischen in den Kolorimeterzylindern nicht durch Umschwenken nach Auflegen der Handfläche erfolgen, sondern mit den vom Verfasser vorgeschlagenen „Rührkugeln" (s. K. Höll: Die Chem. Fabrik [1934]) in zwei Größen (für Kolorimeterrohre und für Reagenzgläser). Sehr gut eignet sich hierfür auch der „Ringrührer", wie er von R. Czensny beschrieben worden ist (Z. f. Fisch. **1**, 253–258 [1952]).

4. Das Arbeiten mit Hehnerzylindern

Die Hehnerzylinder (s. o.) sind eingeteilt in 105 ml. In den linken Zylinder fülle man stets 100 ml Untersuchungswasser oder, wenn Verdünnung notwendig ist, zuerst 50 oder 25 ml destilliertes Wasser und dann das Untersuchungswasser. Nach Zusatz der Reagenzien füllt man auf 105 ml auf. In den rechten Zylinder gibt man in derselben Reihenfolge 80 bis 90 ml destilliertes Wasser, dann Standardlösung sowie Reagenzien und füllt schließlich nach jedesmaligem Umrühren ebenfalls auf 105 ml auf.

Die entstandenen Färbungen vergleicht man über weißer Unterlage bei hellem, zerstreutem Tageslicht.

Die Ausrechnung geschieht folgendermaßen:

1. Beispiel: Das Untersuchungswasser ist stärker gefärbt als die Vergleichslösung: bis zur Farbgleichheit muß es daher beispielsweise auf 80 ml abgelassen werden. Die Vergleichslösung enthält 0,5 mg/l Fe^{2+} (100 ml also 0,05 mg), dann ist die Konzentration x der Untersuchungslösung nach dem Ansatz:

$$80 : 0{,}05 = 100 : x;\ x = \frac{0{,}05 \cdot 100}{80} = 0{,}062 \text{ mg}.$$

Die Untersuchungslösung enthält somit 0,62 mg/l Fe^{2+}.

2. Beispiel: Die Vergleichslösung ist stärker gefärbt als das Untersuchungswasser, bis zur Farbgleichheit muß daher die Vergleichslösung auf 70 ml abgelassen werden. Die Vergleichslösung enthielt in 100 ml 0,1 mg NO_2^- in 70 ml Wasser sind also 0,070 mg NO_2^- enthalten.

$$100 : 0{,}1 = 70 : x;\ x = \frac{0{,}1 \cdot 70}{100} = 0{,}07$$

100 ml Untersuchungswasser entsprechen also 0,070 mg NO_2^-; Das Wasser enthält daher 0,70 mg/l NO_2^-.

5. Atomabsorptionsspektroskopie

Außer den klassischen chemischen Untersuchungsmethoden der EV werden jetzt auch physikalisch-optische und elektro-chemische Methoden angewandt, besonders bei der Schadstoff-Analyse.

Aufbau des Gerätes

Ein Atomabsorptions-Spektrometer besteht aus einer Lichtquelle, einer Atomisierungseinrichtung, einem Monochromator und einem Detektor, der Lichtenergie in elektrische Energie umwandelt. Als Lichtquellen werden elementspezifische Hohlkathoden oder elektrodenlose Entladungslampen benutzt. Die Atomisierung wird meist thermisch in einer Flamme oder elektrothermal in einem Graphitrohrofen (flammenlos) durchgeführt.

Vorbereitung von Probenahmegefäßen

Zur Probenaufbewahrung von Schwermetallproben haben sich Polyäthylenflaschen gut bewährt. Soll auch Quecksilber bestimmt werden, so müssen zusätzlich Glasflaschen verwendet werden. Die Gefäße werden nach der üblichen Reinigung noch mehrmals mit hochreiner Salpetersäure 1:1 und hochreiner Salzsäure 1:1 gespült. Danach läßt man die Flaschen mehrere Tage mit 5% Salzsäure stehen. Bis zur Benutzung müssen sie staubfrei aufbewahrt werden. Glasgeräte werden ebenfalls in der o.g. Weise vorbereitet.

Konservierung der Probe geschieht durch Ansäuern mit Suprapur-Salpetersäure auf pH 2.

Störungen

Bei der AAS treten hauptsächlich physikalische, chemische und spektrale Interferenzen auf. Im Folgenden soll kurz auf diese Störungen eingegangen werden.

Physikalische Störungen

Sie entstehen durch unterschiedliche physikalische Eigenschaften (Viskosität, Oberflächenspannung, Dichte und Temperatur) während des Zerstäubungsvorgangs bei der Flammenatomisierung. Hier hilft ein Angleichen der Matrix von Analysen und Eichlösung und die Anwendung der Standardadditionsmethode.

Chemische Störungen

entstehen, wenn Bestandteile der Probe, der Flamme des Trägergases oder des Graphitrohres stabile Verbindungen mit dem zu bestimmenden Element eingehen. Hier muß man sog. „releasing agents", Stoffe, die bevorzugt mit der störenden Matrix reagieren, zugeben. Meistens erreicht man auch durch Optimierung der Analysendaten, wie Ansaugrate, Brennerhöhe, Brenngas eine Lösung dieses Problems.

Bei der Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen treten sehr leicht Ionisationsstörungen auf. Elemente mit zu geringem Ionisationspotential werden zu stark ionisiert und können dann nicht mehr genau erfaßt werden. Durch Zusatz von leichter zu ionisierenden Elementen (meist Kalium oder Caesium) kann das Ionisationsgleichgewicht verschoben werden.

Spektrale Störungen

entstehen durch Molekülabsorption, Lichtstreuung an Partikeln und Überlagerung von Resonanzlinien. Bei der Wahl der Resonanzlinien aus der Hohlkathodenlampe muß darauf geachtet werden, daß der Abstand zu einer benachbarten Linie größer als 0,01 nm ist.

Wenn Lichtstreuung oder kontinuierliche Molekülabsorption vorliegt, können die entstehenden falschen Summensignale durch Einsatz eines Deuteriumuntergrundkompensators beseitigt werden. Hier sollte aber beachtet werden, daß nicht mehr die scharfe Resonanzlinie der Lichtquelle, sondern der Monochromator die spektrale Auflösung bestimmt. Wenn der Untergrund fein struktruiert ist, versagt das Verfahren. Hier muß durch modifizierte Probenvorbereitung der Untergrund beseitigt werden.

6. Polarographie (Voltametrie)

Mit dieser Methode lassen sich prinzipiell alle Stoffe bestimmen, die sich an Elektroden oxidieren oder reduzieren lassen. In der Wasserchemie wird hauptsächlich die Inversvoltametrie und die differenzielle Pulspolarographie angewendet. Es lassen sich fast alle Metalle sowie auch Anionen mit großer Selectivität und Empfindlichkeit bestimmen. In der Genauigkeit sind diese Methoden bei vielen Elementen der flammenlosen AAS überlegen.

Die polarographische Analysenmethode erlaubt auch Aussagen über Wertigkeitsstufen und Komplexzustände.

Hersteller: Deutsche Metrohm.

III. Kleine Trinkwasseranalyse

A. Die hygienisch-chemische Trinkwasseruntersuchung (Ermittlung der Verschmutzungsindikatoren)

In diesem Kapitel soll die eigentliche Trinkwasseranalyse, die hygienisch-chemische Wasseranalyse behandelt werden. Ihre Aufgabe ist es, zu ermitteln, ob das Wasser rein und in hygienischer Beziehung einwandfrei ist (in Verbindung mit der bakteriologischen Untersuchung).

Neben der Sinnenprüfung und der Ermittlung der äußeren Beschaffenheit werden möglichst bald nach der Entnahme, spätestens aber nach 12 bis 24 Stunden (in der kühl aufbewahrten Probe!) bestimmt:

1. Ammonium-Ion
2. Nitrit-Ion
3. Nitrat-Ion
4. Kaliumpermanganat-Verbrauch
5. Chlorzahl
6. Phosphat-Ion
7. pH und Reaktion

Etwas länger Zeit haben folgende Bestimmungen:

8. Chlorid-Ion
9. Sulfat-Ion
10. Urochrom

1. Bestimmung von Ammonium-Ionen

(Bei jeder Trinkwasserprobe unverzüglich vorzunehmen, sonst mit Chloroform konservieren, S. 19).

Vorkommen. In reinem Wasser bis 0,1 mg/l NH_4^+. Geologisch bedingt[1]: bis 1 mg/l und mehr (besonders in Moorwasser). In verunreinigtem Wasser 0,1 bis annähernd 10 mg/l NH_4^+ gewöhnlich 1 bis 3 mg/l (Beurteilung des Ammoniumgehalts S. 96). In verunreinigten Wässern kann Ammoniak in kurzer Zeit auf biogenem Wege in Nitrit und Nitrat übergehen, wie auch umgekehrt.

Orientierende Feldbestimmung

In einem Reagenzglas werden 10 ml des zu prüfenden Wassers mit 10 Tropfen Kaliumnatriumtartratlösung (Seignettesalzlösung, Reagenz Nr. 28) und mit 3 bis 5 Tropfen Neßlers Reagenz versetzt. Ist nach dem Umschütteln in der Durchsicht gegen eine weiße Unterlage eine gelbliche oder bräunliche Verfärbung wahrnehmbar, so ist Ammonium zugegen. Wässer mit 0,2 bis 1 mg/l NH_4^+ geben eine gelbliche Ver-

---

[1] Auf Grund der mineralogischen Zusammensetzung des Bodens. Hierunter fallen alle Vorkommen im Boden, auch die auf natürliche Vorgänge im unbeeinflußten Boden zurückzuführenden. Näheres siehe jeweils in dem betreffenden Abschnitt unter „Beurteilung des Wassers".

färbung, solche mit etwa 2 mg/l eine gelbbraune und mit 3 mg/l und darüber eine bräunliche Färbung. Sehr ammoniumreiche (5 mg/l umd mehr) Wässer geben sofort eine bräunliche Trübung.

Bei gelbgefärbten Wässern ist die Wasserprobe ohne Reagenzzusatz in einem zweiten Reagenzglas zum Vergleich heranzuziehen. Dies ist in den meisten Fällen anzuraten, da die Eigenfärbung in den Probeflaschen oft nicht erkennbar ist, zumal in der seitlichen Durchsicht oft nicht wahrnehmbar ist. Die meisten Fehler werden durch Nichtbeachtung der Eigenfärbung der Wasserprobe begangen.

Eine Schätzung des NH_4^+-Gehalts kann man mit Standardlösungen unter Verwendung von Reagenz Nr. 4 durchführen.

a) Kolorimetrische Ammonium-Bestimmung mit Neßlers Reagenz

100 ml Untersuchungswasser und entsprechende Vergleichslösungen werden in Erlenmeyerkolben mit 2 ml Kaliumnatriumtartratlösung (Seignettesalzlösung Reagenz Nr. 28) und nach dem Umschwenken mit 2 ml Neßlers Reagenz (Reagenz Nr. 21a) versetzt. Nach 5 Minuten gibt man die Lösung in Schauröhren, in Hehnerzylinder (in denen man auf 105 ml auffüllt (S. 35) oder in das Kolorimeter; man vergleicht mit gleichzeitig angesetzten Vergleichslösungen (NH_4^+-Standard, Reagenz Nr. 4). Bei einer Schichthöhe von 21,5 cm können Mengen von 0,05 mg/l bis 2 mg/l bestimmt werden. Bei Werten unter 0,2 mg/l wird die Bestimmung mit 4 ml Neßlers Reagenz wiederholt.

Wenn hierbei mehr als 1,5 mg/l NH_4^+ gefunden werden, so verdünnt man die Wasserprobe mit wirklich ammoniumfreiem Wasser. Wenn mehr als 5 mg/l NH_4^+ gefunden werden, so wird die Bestimmung auf titrimetrischem Wege nach Destillation von 500 ml Wasserprobe mit 1 bis 2 g Magnesiumoxid in eine mit 10 ml 0,1 N Schwefelsäure beschickte Vorlage wiederholt. 1 ml verbr. 0,1 N H_2SO_4 = 1,8 mg NH_4^+.

Hellige-Komparator. Bei den häufig vorkommenden gefärbten und getrübten Wässern ist für den Vergleich der Hellige-Komparator besonders geeignet, da Störungen durch geringe Eigenfärbung und Trübung kompensiert werden können; jedoch kann man erst Mengen über 0,2 mg/l in der 40 mm-Küvette bestimmen. Im Neßler-Rohr-Komparator (250 mm-Rohr) können Mengen bis 0,02 mg/l exakt bestimmt werden, wobei aber besonders auf die Eigenfärbung zu achten ist (Kompensation oder Klärung s. unter Störungen). Bei ammoniumreichen Wässern arbeitet man mit der 13 mm-Küvette. Man muß hierbei das Hellige-Neßler-Reagenz Nr. 5013 verwenden, sonst Merck 9028. Neßlers Reagenz ist nicht lange beständig, was wenig bekannt ist.

Photometrische Bestimmung

Für genaue objektive Messungen füllt man in geeignete Küvetten zur photometrischen Bestimmung im Leifo oder Elko bei 425 nm oder Hg 436.

Störungen bei der Ammonium-Bestimmung. Vor jeder Ammoniumbestimmung überzeuge man sich im Schauzylinder, ob das Wasser keine Eigenfärbung hat, die einen Ammoniumgehalt oder erhöhten Ammoniumgehalt vortäuscht.

Störungen durch Eigenfärbung und Trübung kann man folgendermaßen beseitigen. 130 ml Wasser werden mit 2 ml Sodanatronlauge (Reagenz Nr. 29) versetzt. Nach dem Umschütteln werden einige Tropfen 30%ige Zinksulfatlösung zugegeben und einige Stunden stehengelassen. Durch leichtes Aufstoßen und drehende Bewegungen des Zylinders werden die an den Wandungen und an der Oberfläche haftenden Flocken zum Absetzen gebracht. Nach dieser Zeit kann man das geklärte Wasser abgießen oder abhebern. Das Filtrieren durch Papierfilter ist zu vermeiden, da diese mitunter Ammonium abgeben. Heiß ausgewaschene Filter sind jedoch brauchbar, noch besser sind Glasfaserpapiere (S. 29 unter 6) oder Schütteln mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxid.

Bei Huminwässern empfiehlt sich ein Zusatz von 0,5 g Ätznatron auf 200 ml Wasser, Schütteln mit 2 g Aktivkohle (Reagenz Nr. 1) und Filtrieren durch Watte oder heiß ausgewaschene Filter.

Nach Feststellungen des Verfassers wird die durch Huminsäure verursachte Eigenfärbung der Moorwässer durch Alkali verstärkt. Wenn man die Huminstoffe nach der obigen Methode nicht entfernen will, so muß man daher bei der Kompensierung der Eigenfärbung im Vergleichsrohr bzw. in der Vergleichsküvette Untersuchungswasser verwenden, das mit etwas Seignettesalzlösung (Reagenz Nr. 28) und Lauge versetzt ist. Beim Ansetzen der Standardlösungen mit Aqua dest. erhält man sonst zu hohe Werte.

Wässer mit mehr als 25 Härtegraden geben oft schon mit Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) eine Trübung. In diesem Falle verwendet man anstelle des Seignettesalzlösung auf 200 ml Wasser 2 ml Sodanatronlauge (Reagenz Nr. 29). Das klar abgesetzte und enthärtete Wasser wird abgehebert; 101 ml davon werden direkt mit 2 ml Neßlers Reagenz versetzt; dann wird wie oben weiter verfahren.

In Solen und anderen konzentrierten Mineralwässern besonders in eisenreichen, kann Ammonium nur im Destillat bestimmt werden (nach Zusatz von Lauge oder Boratpufferlösung (10,6 g Borsäure + 75,0 ml 1 N NaOH zu 1 l) bis pH 9). Als Vorlage dient 4%ige Borsäurelösung. 1 ml einer 0,05 N Schwefelsäure entspricht 0,90 mg NH_4^+. Oder man destilliert wie üblich in 10,0 ml 0,1 N HCl, wobei die Kühlerspitze in die Vorlage reicht. 1 ml 0,1 N HCl = 1,8 mg NH_4^+.

Bei weichen, sehr salzarmen Wässern ist die Empfindlichkeit der Neßler-Reaktion herabgesetzt, ebenso wenn zur Herstellung des Neßler-Reagenz zuviel Kaliumiodid verwendet wird (Stall: Z. f. analyt. Chemie. [1937]).

Bei den sehr salzarmen, weichen Wässern setzt man deshalb etwa 0,1 g Kochsalz oder 1 g Phosphatgemisch (0,9 g sek. und 0,1 g prim. Natriumphosphat) zu 100 ml der Probe hinzu, ebenso bei Destillaten.

Zur Vermeidung von den durch Zusatz des Neßler-Reagenz selbst entstehenden Trübungen kann nach R. Wagner Hydroxyaethylcellulose (z. B. Tylose H 20 der Fa. Kalle) verwendet werden (Jb. Vom Wasser **36,** [1970]).

Schwefelwasserstoff gibt eine ähnliche Gelbfärbung wie Ammonium, die im Gegensatz zu der Quecksilberamidoiodid-Färbung auf Schwefelsäurezusatz nicht verschwindet. Bei H_2S-Gegenwart, die sich durch Geruch zu erkennen gibt, wird daher etwas Cadmiumacetat- oder Zinkacetatlösung zugesetzt und nach dem Absetzen des Cadmium- bzw. Zinkniederschlages das Wasser auf Ammonium geprüft. Geringe

H_2S-Mengen werden durch längeres Schütteln der Wasserprobe vorher entfernt, evtl. nach Säurezusatz und Erwärmen.

Sehr geringe Mengen NH_4^+-Ion können durch die Phenolat-Hypochlorit-Reaktion (Berthelotsche Reaktion) als Indophenolblau bestimmt werden (nach R. Wagner: Jb. Vom Wasser [1970]). Dies Verfahren ist auch zur Automatisierung geeignet.

Hierzu werden 25 ml Wasserprobe mit je 5 ml 2%iger Natriumpolyphosphatlösung, Natriumsalicylat-Nitroprussidnatrium-Lösung (8,5 g bzw. 60 mg in 100 ml Wasser) und 0,3 N Natronlauge versetzt. Nach gutem Vermischen werden dann 5 ml Natriumdichlorcyanuratlösung (100 mg in 100 ml dest. Wasser) zugesetzt und nach einstündigem Stehen und Auffüllen auf 50 ml wird bei einer Wellenlänge von 690 nm die Rotfärbung gemessen. Statt einstündigem Stehenlassen kann man auch 15 Minuten im Wasserbad von 37 °C erwärmen und erhält dann intensivere Färbungen. Die Ammonium-Vergleichslösung muß dann in gleicher Weise geeicht werden (Reagenz Nr. 4).

Berechnung. Die Ergebnisse werden in mg/l NH_4^+ angegeben.

NH_3-Wert mal 1,059 = NH_4^+-Wert
mg/l NH_3 = mg/l $NH_4^+ \cdot 0{,}944$.

Bei extrem hohen pH-Werten liegt ein Teil des Ammoniums als freies Ammoniak vor (bei pH 9 z. B. 25% NH_3 und 75% NH_4^+). Diese Tatsache hat für die Gewässerbiologie (Fischsterben!) große Bedeutung.

b) Bestimmung von Proteid-Ammoniak

(Nur in besonderen Fällen von Trinkwasserverunreinigung sowie bei Abwässern und Vorflut auszuführen, und zwar bald nach der Probenahme).

100 ml Untersuchungswasser werden mit 2 ml Schwefelsäure (1 + 1) angesäuert und 15 Minuten lang mit 10 ml 10%iger Kaliumperoxodisulfatlösung im siedenden Wasserbad erhitzt (das Kaliumperoxodisulfat muß natürlich absolut frei von Ammonsalz sein, wovon man sich überzeugen muß). Nach dem Abkühlen wird mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nun werden 2 ml Seignettesalzlösung (Reagenz Nr. 28) sowie 2 ml Neßlers Reagenz (Reagenz Nr. 21a) zugesetzt, in Hehnerzylindern auf 105 ml aufgefüllt und darauf umgeschwenkt oder photometrisch nach Auffüllen auf 100 ml bei einer Wellenlänge von 425 nm bestimmt.

Die hierbei auftretende Färbung I wird mit der bei der normalen Ammonium-Bestimmung (S. 39) auftretenden Färbung II verglichen. Wenn die Färbung bei der Lösung I stärker ist, wird zu der Lösung II NH_4^+-Vergleichslösung (Reagenz Nr. 4) bis zur Farbgleichheit hinzugefügt. Aus den hierbei zugesetzten ml Vergleichslösung wird der Gehalt an Proteidammoniak errechnet.

c) Bestimmung von Albuminoid-Ammoniak

(Nur in besonderen Fällen auszuführen, bes. bei Abwasser)

200 ml Untersuchungswasser werden mit Magnesiumoxid alkalisch gemacht und das hierbei frei werdende Ammoniak durch Kochen ausgetrieben. Der Destillationsrückstand von etwa 150 ml wird mit 50 ml alkalischer Kaliumpermanganatlösung (18 g $KMnO_4$ in 600 ml Wasser unter Zusatz von 400 ml 50%iger Kalilauge gelöst)

versetzt. Von diesem Gemisch werden 100 ml in eine Vorlage von 20 ml 0,2 N-Schwefelsäure abdestilliert.

Die nicht verbrauchten ml 0,2 N-Schwefelsäure werden mit 0,2 N-Natronlauge zurücktitriert (Kongorot als Indikator). 1 ml verbrauchter 0,2 N-Schwefelsäure entspricht bei Anwendung von 200 ml Wasser 18 mg/l Albuminoid-NH_4. Bei geringerem Gehalt an Albuminoidammoniak arbeitet man kolorimetrisch nach Zusatz von Lauge zum zweiten Destillat, wie es bei der Proteidammoniak-Bestimmung angegeben ist.

2. Bestimmung von Nitrit-Ionen

(Bei jeder Trinkwasserprobe möglichst bald nach der Entnahme vorzunehmen, sonst mit Chloroform konservieren, S. 19).

Vorkommen. In reinem Wasser keine nachweisbaren Mengen. Bodenbedingt 0,1 bis 1,0 mg/l NO_2^- (in Moorwasser). Im Regenwasser manchmal einige 1/10 mg/l NO_2^-. In verschmutzten Wässern 0,1 bis 2 mg/l NO_2^-, zumeist 0,1 bis 0,5 mg/l (Beurteilung S. 97).

Orientierender Nachweis. Im Reagenzglas werden 20 ml des zu untersuchenden Wassers mit 5 Tropfen Phosphorsäure[1] und nach dem Umschütteln mit 10 Tropfen Zinkiodid-Stärkelösung (Iodzinkstärkelösung[1]) versetzt. Tritt innerhalb weniger Minuten Bläuung auf, so ist NO_2^--Ion zugegen. Bei Mengen über 0,6 mg NO_2^-/l tritt die Blaufärbung sofort auf. Eine nach etwa 10 Sekunden auftretende Bläuung zeigt 0,4 bis 0,5 mg/l NO_2^- an, nach 30 Sekunden 0,25 mg/l, nach 3 Minuten 0,15 mg/l und nach 8 Minuten 0,06 mg/l NO_2^-.

Die Prüfung darf nicht in direktem Sonnenlicht ausgeführt werden, da hierbei auch bei Abwesenheit von Nitrit Blaufärbung auftritt. Während der Wartezeit ist das Licht am besten ganz fernzuhalten.

Feldmethode (Prüfung mit Rieglers Reagenz). Als Feldmethode wäre die Prüfung mit Rieglers Reagenz besonders zu empfehlen, da hierbei Störungen wie beim Zinkiodid-Stärkereagenz nicht zu befürchten sind und da sie sehr empfindlich ist.

Im Reagenzglas werden 20 ml Untersuchungswasser mit 1 ml Rieglers Reagenz (Nr. 26) und 2 Tropfen Salzsäure[1], und nach dem Umschütteln mit 1 ml Ammoniak[1] versetzt. Tritt innerhalb weniger Minuten eine rötliche Färbung auf, so ist NO_2^--Ion vorhanden.

Bei Gegenwart von mehr als

		2 mg/l NO_2^-	tritt sofort Burgunderrotfärbung auf,
bei 1	bis	2 mg/l NO_2^-	tritt innerhalb von 10 sec Himbeerrotfärbung auf,
bei 0,5	bis	1,0 mg/l NO_2^-	tritt innerhalb von 30 sec Himbeerrotfärbung auf,
bei 0,1	bis	0,5 mg/l NO_2^-	tritt innerhalb von 10 sec Rosafärbung auf,
bei 0,01	bis	0,1 mg/l NO_2^-	tritt innerhalb von 10 sec schwache Rosafärbung auf.

Größere Eisen- und Manganmengen stören und sind mit Sodanatronlauge zu entfernen. Ebenso stört freies Chlor. Gegebenenfalls wird die Wasserprobe vor der Chlordosierungsanlage entnommen.

---

[1] Arzneibuchzusammensetzung.