

DIN 19266

ICS 71.040.40

Ersatz für
DIN 19266:2000-01**pH-Messung –
Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen**

pH measurement –

Reference buffer solutions for the calibration of pH measuring equipment

Mesure du pH –

Solutions tampons de référence pour l'étalonnage des appareils de mesure du pH

Gesamtumfang 15 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Grundlagen	5
4.1 Allgemeines	5
4.2 pH-Werte von primären Referenzpufferlösungen	5
4.3 pH-Werte von sekundären Referenzpufferlösungen	6
5 Herstellung primärer und sekundärer Referenzpufferlösungen	9
5.1 Allgemeines	9
5.2 Referenzpufferlösung A, pH(S) = 1,67 ₉ (25 °C), Kaliumtetraoxalat	9
5.3 Referenzpufferlösung B, pH(S) = 3,55 ₇ (25 °C), Kaliumhydrogentartrat	9
5.4 Referenzpufferlösung C, pH(S) = 4,00 ₅ (25 °C), Kaliumhydrogenphthalat	9
5.5 Referenzpufferlösung D, pH(S) = 6,86 ₅ (25 °C), Phosphat	9
5.6 Referenzpufferlösung E, pH(S) = 7,41 ₃ (25 °C), Phosphat	9
5.7 Referenzpufferlösung F, pH(S) = 9,18 ₀ (25 °C), Borax	9
5.8 Referenzpufferlösung G, pH(S) = 12,45 ₄ (25 °C), Calciumhydroxid	10
5.9 Referenzpufferlösung H, pH(S) = 3,77 ₆ (25 °C), Kaliumdihydrogencitrat	10
5.10 Referenzpufferlösung I, pH(S) = 10,01 ₂ (25 °C), Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat	10
6 Aufbewahrung und Haltbarkeit	10
7 Beispiele von pH(S)-Werten der Referenzpufferlösungen	10
8 Weitere Eigenschaften der Referenzpufferlösungen	10
Anhang A (informativ) Beispiele von pH(S)-Werten in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich 50 °C bis 95 °C	12
Anhang B (informativ) Volumetrischer Ansatz	13
Literaturhinweise	15

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-09-21 AA „pH-Messtechnik“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Änderungen

Gegenüber DIN 19266:2000-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die Norm wurde inhaltlich und redaktionell vollständig überarbeitet;
- b) Abschnitt 5 wurde vollständig überarbeitet und volumetrische Angaben durch gravimetrische ersetzt. Dies hat den Vorteil, dass die Temperatur beim Herstellen der Lösungen keine Rolle spielt. Gegenüber der Vorgängerversion dieser Norm ergeben sich geringfügige Änderungen (bis zu ca. 1 %) in den resultierenden Konzentrationen der angesetzten Lösungen;
- c) die volumetrischen Angaben aus Abschnitt 5 des Vorgängerdokuments wurden als informativer Anhang A aufgenommen;
- d) Tabelle 1 wurde auf typische Werte umgestellt.

Frühere Ausgaben

DIN 19266: 1971-10, 1979-08, 2000-01

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen fest.

2 Normative Verweisungen

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

DIN 19261, *pH-Messung — Messverfahren mit Verwendung potentiometrischer Zellen — Begriffe*

DIN 19268, *pH-Messung — pH-Messung von wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit*

ISO 4793:1980, *Laboratory sintered (fritted) filters — Porosity grading, classification and designation*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

**3.1
pH-Wert**
negativer dekadischer Logarithmus der durch die Standardmolalität m^0 geteilten Wasserstoffionenaktivität a_H [1]

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{a_H}{m^0}\right) \quad (1)$$

mit $a_H = m_H \cdot \gamma_H$

Dabei ist

a_H die Aktivität des Wasserstoffions, in mol/kg;

m^0 die Standardmolalität (1 mol/kg);

γ_H der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions;

m_H die Molalität des Wasserstoffions, in mol/kg.

[QUELLE: DIN 19260:2012-10, Begriff 2.3, modifiziert – Definition auf einen Satz gekürzt, Anmerkungen 1 und 2 wurden nicht aufgeführt sowie „Einheit der Molalität“ durch „Standardmolalität“ ersetzt]

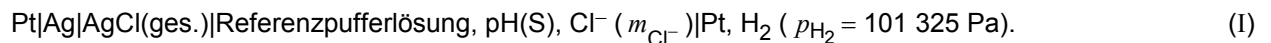
4 Grundlagen

4.1 Allgemeines

Referenzpufferlösungen werden aus primären oder sekundären Referenzmaterialien hergestellt. Die pH-Werte der Referenzpufferlösungen werden durch Kalibrierungen mit den unter 4.2 und 4.3 erläuterten Verfahren ermittelt. Der pH-Wert einer Referenzpufferlösung und die dazugehörige Messunsicherheit werden als Ergebnis der Kalibrierung in einem Kalibrierschein dokumentiert. pH-Werte primärer Referenzpufferlösungen bilden die Grundlage der praktischen pH-Messung und werden generell in metrologischen Instituten, z. B. der PTB in Deutschland (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) oder dem NIST (National Institute of Standards and Technology), bestimmt. Sekundäre Referenzpufferlösungen sind im Handel erhältlich. Die in Abschnitt 5 beschriebene Herstellung gibt den Rahmen für die Maßverkörperung des pH-Wertes durch Referenzpufferlösungen vor.

4.2 pH-Werte von primären Referenzpufferlösungen

Der pH-Wert nach Gleichung (1) ist als Maß einer Einzelionenaktivität prinzipiell nicht messbar. Deshalb werden pH-Werte von Referenzpufferlösungen, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, durch ein elektrochemisches Messverfahren, das auf der thermodynamischen Abhängigkeit des Potentials der Platin/Wasserstoff-Elektrode von der Wasserstoffionenaktivität beruht, bestimmt. Durch die Verwendung von Zellen ohne Überführung werden Diffusionsspannungen minimiert und müssen bei der Berechnung der Zellspannung nicht berücksichtigt werden. Die zu verwendende Zelle (I) muss aus einer Platin/Wasserstoff- und einer Silber/Silberchlorid-Elektrode bestehen, die in die Referenzpufferlösung tauchen, der geringe Konzentrationen (m_{Cl^-}) Chlorid zugesetzt sind,



Der pH-Wert der Referenzpufferlösung wird entsprechend Gleichung (2) berechnet:

$$\text{pH} = \lim_{m_{\text{Cl}^-} \rightarrow 0} \left(\frac{(E - E^0)}{k} + \lg \left(\frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^0} \right) \right) + \lg \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

Dabei ist

- E die Zellspannung;
- E^0 das Standardelektrodenpotential der Zelle;
- k die Nernst-Spannung ($k = RT(\ln 10)/F$);
- m^0 die Standardmolalität (1 mol/kg);
- m_{Cl^-} die Molalität der Chloridionen in der Lösung;
- γ_{Cl^-} der Aktivitätskoeffizient des Chloridions.

Der Referenzpufferlösung wird Chlorid in mindestens drei unterschiedlichen Molalitäten kleiner gleich 0,02 mol/kg zugesetzt. Für die Berechnung des pH-Wertes wird gemäß Gleichung (2) für $m_{\text{Cl}^-} \rightarrow 0$ extrapoliert.

Der Aktivitätskoeffizient der Chloridionen wird für Lösungen mit einer Ionenstärke kleiner gleich 0,1 mol/kg entsprechend Gleichung (3) abgeschätzt [2].

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = - \frac{A I^{1/2}}{1 + 1,5(I / m^0)^{1/2}} \quad (3)$$