

pH-Messung von klaren, wäßrigen Lösungen

DIN
19 268pH measurement of clear aqueous solutions
Mesure du pH des solutions claires et aqueuses

Ersatz für Ausgabe 11.84

1 Anwendungsbereich

Diese Norm behandelt die Messung von pH-Werten klarer, wäßriger ¹⁾ Lösungen im Labor. ²⁾

2 Grundlagen

Der pH-Wert ist definiert als der mit (-1) multiplizierte, dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität

$$\text{pH} \equiv -\log a_{\text{H}^+} \quad (1)$$

Die Wasserstoffionen-Aktivität a_{H^+} ³⁾ ist das Produkt aus Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} und dem Aktivitätskoeffizienten γ_{H^+} ,

$$a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \quad (2)$$

γ_{H^+} ist in sehr verdünnten (genauer: unendlich verdünnten, sogenannten „idealen“) Lösungen gleich eins.

Nur unter diesen Umständen ist die Aktivität gleich der Konzentration, $a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+}$, und damit der pH-Wert ein Maß für die Konzentration. Bei endlichen Konzentrationen dagegen ist der Aktivitätskoeffizient von eins verschieden, die Wasserstoffionenaktivität ungleich der Wasserstoffionenkonzentration und damit der pH-Wert kein exaktes Maß für die Wasserstoffionenkonzentration.

Dies ist im allgemeinen schon der Fall bei Konzentrationen größer als 0,001 mol/l. So beträgt beispielsweise der mittlere Aktivitätskoeffizient ⁴⁾ $\gamma_{\pm}$ für HCl bei 0,001 mol/l: 0,965 und bei 0,01 mol/l: 0,905. Für NaOH ist der mittlere Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\pm}$ bei 0,001 mol/l: 0,963 und bei 0,01 mol/l: 0,895.

Nach obigem ist die Aktivität einzelner Ionenarten nicht meßbar und somit auch nicht der nach Gleichung (1) definierte pH-Wert. Daher wurde eine praktische pH-Skala eingeführt. Hierbei bilden die pH-Werte einer Reihe von Standardpufferlösungen (S) die Meßgrundlage. ⁵⁾ Es werden die mit einer Meßkette:

Bezugselektrode // Standardpufferlösung (S) / Meßelektrode

gemessenen Spannungen von mindestens 2 Standardpufferlösungen (S_1 und S_2) mit dem Meßwert derselben Meßkette, jedoch eintauchend in die Meßlösung X:

Bezugselektrode // Lösung X / Meßelektrode

bei derselben Temperatur verglichen.

Betragen in den beiden Standardpufferlösungen mit den pH-Werten pH_{S_1} und pH_{S_2} die entsprechenden Kettenspannungen U_1 und U_2 , so berechnet sich der pH-Wert der unbekannten Lösung aus der gemessenen Kettenspannung U :

$$\text{pH} = \text{pH}_{S_1} - (U - U_1) \left| \frac{\text{pH}_{S_1} - \text{pH}_{S_2}}{U_1 - U_2} \right| \quad (3)$$

Gleichung (3) ergibt sich aus der Definitionsgleichung des konventionellen pH-Wertes ⁶⁾,

$$\text{pH} = \text{pH}_S - \frac{U - U_S}{U_N} \quad (4)$$

in der an Stelle der theoretischen Steilheit U_N („Nernstspannung“) die praktische Steilheit U'_N der verwendeten Glaselektrodenmeßkette

$$U'_N = \frac{\Delta U}{\Delta \text{pH}} = \left| \frac{U_1 - U_2}{\text{pH}_{S_1} - \text{pH}_{S_2}} \right| \quad (5)$$

eingesetzt wird.

Die gemessenen Kettenspannungen enthalten die Diffusionsspannungen, auch Überführungsspannungen genannt, die sich an der Grenzfläche zwischen der Elektrolytlösung der Bezugselektrode und den Standardpuffer- bzw. den unbekannten Lösungen ausbilden und nicht gleich sind. Die Differenz dieser Diffusionsspannungen ist folglich auch in den ermittelten pH-Werten enthalten und prinzipiell unvermeidbar. Ihre Größe kann für spezielle Fälle abgeschätzt, aber grundsätzlich nicht exakt bestimmt werden. Siehe dazu DIN 19261, DIN 19266 und DIN 19267.

3 Ermittlung des pH-Wertes**3.1 Erforderliche Geräte und Hilfsmittel****3.1.1 pH-Meßkette**

Die pH-Meßkette soll eine Glaselektrode ⁷⁾ als Meßelektrode enthalten und die folgenden Anforderungen erfüllen:

- 1) Die Messung des pH-Wertes von wasserarmen Lösungen, von Emulsionen und Suspensionen wird in weiteren Normen unter Berücksichtigung von schon gültigen Normen behandelt werden.
- 2) Die pH-Messung in Prozeßströmen technischer Anlagen wird im DIN-Normenheft 22 behandelt.
- 3) Obwohl das Wasserstoffion nur in hydratisierter Form vorkommt, wird der Einfachheit halber das Symbol H^+ verwendet.
- 4) Aktivitätskoeffizienten einer Ionenart sind nicht meß- oder berechenbar, daher wird ein mittlerer Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\pm}$ eingeführt, der für Lösungen von 1,1wertigen Elektrolyten (z. B. NaCl, HCl, NaOH) bestimmbar ist.
- 5) Siehe DIN 19266
- 6) Siehe DIN 19260
- 7) Sofern Glaselektroden durch das Meßmedium angegriffen werden, muß auf andere Elektroden und andere Verfahren übergegangen werden.

Fortsetzung Seite 2 bis 4

Arbeitsausschuß pH-Meßtechnik im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

- a) Es soll eine symmetrische Glaselektrodenkette (siehe DIN 19 261) benutzt werden.
- b) Glas- und Bezugselektrode müssen für die geforderte Meßtemperatur geeignet sein.
- c) Die Glaselektrode soll im pH-Bereich der beabsichtigten Messungen einen möglichst geringen und bekannten Alkalifehler aufweisen.⁸⁾
- d) Um die Diffusionsspannung gering zu halten, soll die Elektrolytlösung der Bezugselektrode, z. B. die KCl-Lösung, eine Mindestkonzentration von 3 mol/l haben.
- e) Das Niveau der Elektrolytlösung innerhalb der Bezugselektrode muß mindestens 5 cm über dem Niveau der Meßlösung stehen. Der Nachfüllstutzen der Bezugselektrode muß während der Messung geöffnet sein. Nicht nachfüllbare Bezugselektroden, z. B. solche mit einer KCl-haltigen Gelfüllung, sind nicht empfehlenswert.

3.1.2 pH-Meter

Das pH-Meter muß folgende Anpassungsmöglichkeiten aufweisen:

- a) Meßketten-Nullpunkt
- b) Meßketten-Steilheit
- c) Meßketten-Temperatur.

Insbesondere zur bequemeren Driftkontrolle bei höheren Genauigkeitsanforderungen (siehe Abschnitt 3.2) ist ein Anschluß für einen Schreiber oder einen Drucker vorteilhaft.

Ferner müssen pH-Meter wahlweise auf pH-Wert- oder Spannungsanzeige umschaltbar sein. Analoggeräte müssen zusätzlich noch eine Möglichkeit zur Meßbereichumschaltung aufweisen.

3.1.3 Temperierbares Meßgefäß

Durch Verwendung eines geeigneten Meßgefäßes (z. B. thermisch isoliert oder besser mit einem Temperiermantel versehen) und eines entsprechend genauen Thermometers ist sicherzustellen, daß die Temperatur der Meßprobe je nach der angestrebten Genauigkeit (siehe Abschnitt 3.2) auf $\pm 0,1$ bis $\pm 0,5$ K konstant einstellbar ist.

Dies ist aus folgenden Gründen erforderlich:

- a) Der pH-Wert einer Lösung hängt von der Temperatur ab. Daher ist die Angabe eines pH-Wertes nur bei gleichzeitiger Angabe der Meßtemperatur sinnvoll.
- b) Die Steilheit $\Delta U / \Delta \text{pH}$ der Glaselektrodenkette ist temperaturabhängig⁹⁾. Daher ist an der Temperaturkompensationseinrichtung die jeweilige Temperatur der Eich- und Meßlösung einzustellen.¹⁰⁾

3.1.4 Rührer

Probe- und Eichpufferlösungen müssen während der Messung gerührt werden. Bei Messungen mit geringer Standardabweichung, z. B. $s \leq 0,01$, wird zur Sicherstellung gleicher hydrodynamischer Bedingungen am Diaphragma der Bezugselektrode die Verwendung eines Rührers mit konstanter Drehzahl empfohlen.

3.2 Eichung der Glaselektrodenmeßkette und Messung der pH-Werte

Entsprechend den jeweiligen Genauigkeitsanforderungen sind die Verfahren nach den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.4 möglich:

3.2.1 Orientierende Messungen an Proben unterschiedlicher Temperatur

Für orientierende Messungen des pH-Wertes von Proben unterschiedlicher Temperatur eicht man das pH-Meter, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, bei einer bestimmten Temperatur, z. B. bei 25 °C, nachdem diese Temperatur an der Temperaturkompensations-Einrichtung des pH-Meters eingestellt war. Bei der Messung von Proben, die eine von der Temperatur der Eichpufferlösungen verschiedene Temperatur besitzen, stellt man die Temperaturkompensations-Einrichtung auf die jeweilige Temperatur der Meßprobe ein. Durch die Kompensation der Temperaturabhängigkeit der Elektrodensteilheit wird die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes der Probe nicht kompensiert.

3.2.2 Eichung des pH-Meters in pH-Werten mit 2 Pufferlösungen

Standard-Abweichung des pH-Wertes: $s \leq 0,05$

Das verwendete pH-Meter muß mindestens auf $\pm 1,0$ mV entsprechend $\Delta \text{pH} = \pm 0,02$ reproduzierbar anzeigen. Die Temperaturen von Probe- und Eichlösungen müssen innerhalb 0,5 K übereinstimmen.

Das pH-Meter wird mit Hilfe zweier Eichpufferlösungen direkt in pH-Werten geeicht. Dazu müssen nicht unbedingt Standardpufferlösungen (siehe DIN 19 266) verwendet werden. Auch die sogenannten technischen Puffer (siehe DIN 19 267) sind geeignet.

Zuerst wird die Meßkette in eine Pufferlösung gebracht, deren pH-Wert möglichst nahe am Kettennullpunkt liegt. Mittels der Anpassungsvorrichtung für den Nullpunkt wird die Anzeige auf der in pH-Werten geteilten Skale des Anzeigeinstrumentes auf den pH-Wert dieser Pufferlösung eingestellt. Danach bringt man die Meßkette in eine zweite Pufferlösung, deren pH-Wert sich möglichst stark von dem des Kettennullpunktes unterscheidet. Mittels der Anpassungsvorrichtung für die Meßkettensteilheit wird das Gerät auf den pH-Wert der zweiten Pufferlösung eingestellt. Falls der pH-Wert der ersten Pufferlösung nicht ausreichend nahe am Kettennullpunkt lag – pH-Abweichung größer als 0,5 – ist der gesamte Vorgang zu wiederholen.

Damit ist das pH-Meter geeicht, und die pH-Werte der Probelösungen können direkt an der geeichten Skale abgelesen werden.

- 8) Über Alkalifehler siehe Erläuterungen zu DIN 19 263. Außerdem sind die entsprechenden Angaben der Hersteller zu beachten.
- 9) Nur diese Temperaturabhängigkeit kann durch Einstellung der Temperatur der Meßlösung an der Temperaturkompensations-Einrichtung des pH-Meters kompensiert werden. Diese Temperaturkompensations-Einrichtung muß die Einstellung der jeweiligen Temperatur mit der erforderlichen Genauigkeit ermöglichen.
- 10) Auf sehr guten Temperaturengleich zwischen Lösung und Elektroden ist durch ausreichend tiefes Eintauchen der Elektroden zu achten (siehe jedoch Abschnitt 3.1.1, Aufzählung e). Wird eine Bezugselektrode mit gesättigter KCl-Lösung verwendet, so muß die KCl-Lösung auch bei höheren Meßtemperaturen gesättigt bleiben.