

DIN 38404-5

ICS 13.060.60

Ersatz für
DIN 38404-5:1984-01**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) –
Teil 5: Bestimmung des pH-Werts (C 5)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
Physical and physico-chemical characteristics (group C) –
Part 5: Determination of pH value (C 5)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des
boues –
Caractéristiques physiques et physico-chimiques (group C) –
Partie 5: Détermination de la valeur du pH (C 5)

Gesamtumfang 24 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Grundlage des Verfahrens	5
5 Störungen	5
6 Bezeichnung.....	6
7 Reagenzien	6
8 Geräte.....	7
9 Probenahme und Probentransport	8
10 Durchführung	8
10.1 Vorbereitung.....	8
10.2 Kalibrieren und Justieren der Messeinrichtung	9
10.3 Messung der Proben	9
11 Angabe der Ergebnisse.....	10
12 Analysenbericht	10
13 Verfahrenskenndaten	10
Anhang A (informativ) pH-Werte primärer Standard-Referenzlösungen.....	11
Anhang B (informativ) Betriebsmessungen in Durchflusssystemen	12
Anhang C (normativ) Feldmessung (Vor-Ort-Messung)	14
Anhang D (informativ) Messungen des pH-Werts in Wasser mit einer niedrigen Ionenstärke.....	15
Anhang E (informativ) Berechnung der Messunsicherheit eines pH-Werts	16
Anhang F (informativ) Erläuterungen.....	23
Literaturhinweise	24
 Bilder	
Bild E.1 — Ursache-Wirkungsdiagramm für die Größe pH	16
 Tabellen	
Tabelle 1 — Verfahrenskenndaten für die Bestimmung des pH-Werts nach DIN 38402-42.....	10
Tabelle A.1 — Beispiele für pH-Werte primärer pH-Referenzpufferlösungen nach IUPAC Recommendations 2002 [11]	11
Tabelle A.2 — Erweiterte Unsicherheiten $U(pH(S))$ von Referenzpufferlösungen [3]	11
Tabelle E.1 — Standardmessunsicherheiten	19

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom NA 119-01-03-01-17 AK „pH-Wert“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen erarbeitet.

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe Anhang F).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist.

Zu DIN 38404 *„Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)“* gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang F.

Änderungen

Gegenüber DIN 38404-5:1984-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) folgende Anhänge wurden hinzugefügt:
 - Anhang A: pH-Werte primärer Standard-Referenzlösungen,
 - Anhang B: Betriebsmessungen in Durchflusssystemen,
 - Anhang C: Feldmessung (Vor-Ort-Messung),
 - Anhang D: Messungen des pH-Werts in Wasser mit einer niedrigen Ionenstärke,
 - Anhang E: Berechnung der Messunsicherheit eines pH-Werts;
- b) die Verfahrenskennndaten wurden mit einem neuen Ringversuch aktualisiert;
- c) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 38404-5: 1984-01

WARNUNG — Anwender dieser Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

Einleitung

Die Wasserstoffionen-Aktivität in Wasser und wässrigen Lösungen im weiteren Sinne, bzw. ihre zahlenmäßige Charakterisierung, der pH-Wert, ist für natürliche und technische Prozesse eine wichtige Kenngröße.

Die Löslichkeit von Spurenmetallen und die korrosiven Eigenschaften wässriger Medien werden durch den pH-Wert stark beeinflusst. Die Messung und Kontrolle des pH-Werts ist Voraussetzung für die Anwendbarkeit und optimale Arbeitsweise verschiedener technischer und biotechnologischer Verfahren.

Die Bestimmung des pH-Werts ist mit elektrometrischen Verfahren (pH-Glaselektrode, Wasserstoffelektrode, Antimonelektrode, ISFET) oder optischen Verfahren möglich.

Die elektrometrischen Verfahren, die Inhalt dieser Norm sind, beruhen auf der Messung der Kettenspannung einer elektrochemischen Zelle, bei der eine der beiden Halbzellen eine Messelektrode, die zweite eine Bezugselektrode ist. Das Potential der Messelektrode ist eine Funktion des pH-Werts der Messlösung [1].

Wegen ihrer großen praktischen Bedeutung, ihrer Universalität und Genauigkeit ist in dieser Norm nur die Bestimmung mit der pH-Glaselektrode beschrieben.

In den Bezugselektroden können flüssige, gelartige oder Polymerelektrolyte zum Einsatz kommen.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des pH-Werts in Trink- und Mineralwässern, Badewässern, Oberflächen- und Grundwässern, kommunalen und industriellen Abwässern im pH-Bereich von 3 bis 10 mit Ionenstärken unter $I = 0,3 \text{ mol/kg}$ Lösemittel und im Temperaturbereich von 0 °C bis 50 °C fest (Leitfähigkeit $\kappa_{25 \text{ °C}} < 2 \text{ 000 mS/m}$).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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 19260, *pH-Messung — Allgemeine Begriffe*

DIN 19266, *pH-Messung — Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen*

DIN 19267, *pH-Messung — Technische Pufferlösungen, vorzugsweise zur Eichung von technischen pH-Messanlagen*

DIN EN ISO 4796-2, *Laborgeräte aus Glas — Flaschen — Teil 2: Flaschen mit konischem Hals*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 19260.

4 Grundlage des Verfahrens

Die Bestimmung des pH-Werts beruht auf der Messung der Kettenspannung einer elektrochemischen Zelle mit einer geeigneten pH-Messeinrichtung. Die Kettenspannung ist von der Temperatur abhängig und wird gegebenenfalls manuell oder automatisch kompensiert.

Da auch der pH-Wert einer Probe aufgrund von Dissoziationsgleichgewichten von der Temperatur abhängt, ist es zwingend notwendig, dass bei einer pH-Messung stets die Proben temperatur bestimmt und angegeben wird.

5 Störungen

Die im Folgenden aufgeführten Störungen führen zu Verfälschungen des Messwerts und sind deshalb zu unterbinden; nicht vermeidbare Störungen sind im Analysenprotokoll zu dokumentieren.

Messabweichungen werden durch zusätzliche Spannungsbeträge in der Messkette, insbesondere an Membran, Diaphragma und Messlösung, hervorgerufen und führen zu fehlerhaften Messwerten. Diese Abweichungen sind am niedrigsten, wenn sowohl die Kalibrierung und Justierung als auch die Messung unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt werden (z. B. Temperatur, Anströmung, Ionenstärke).

Alterung und Ablagerungen auf der Membran (z. B. Calciumcarbonat, Metallhydroxide, Öl, Fett) der Messelektrode führen zu einer scheinbaren Abnahme der Steilheit der Messkette, zu langen Einstellzeiten oder zum Auftreten von Querempfindlichkeiten gegenüber Anionen und Kationen.

Ablagerungen oder Ausfällungen am oder im Diaphragma (z. B. Silberchlorid, Silbersulfid, Proteine) stören den elektrischen Kontakt zur Messlösung. Diaphragmafehler lassen sich durch die Messung des Verdünnungseinflusses der Messlösungen feststellen.

Führen Reaktionen zwischen Elektrolyt und Messlösung zu Ausfällungen im Diaphragma, eine interne Elektrolytbrücke (z. B. KCl/KCl + AgCl) oder eine Elektrolytbrücke mit inertem Elektrolyten (z. B. Kaliumnitrat, $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$) zwischen Probenlösung und Bezugselektrolyt schalten.

Insbesondere bei Wässern mit niedrigen Leitfähigkeiten können hohe Diffusionsspannungen auftreten. Rühreffekte und Memoryeffekte (Rückdiffusion von Messlösung in die Bezugselektrode) können zu Messwertabweichungen führen. Gegebenenfalls spezielle Messketten (z. B. mit Schliffdiaphragma oder interner Brücke mit AgCl-freier Bezugselektrolytlösung) verwenden.

Bei Wässern mit geringer Pufferkapazität kann sich der pH-Wert sehr leicht verändern (z. B. Eintrag von Kohlenstoffdioxid aus der Luft oder Alkaliaufnahme aus Glasgefäßen). In diesen Fällen wird die Verwendung geeigneter Werkstoffe und die Messung im Durchfluss empfohlen.

Ausgasungen können in unmittelbarer Nähe der Messkette zu zusätzlichen Störungen und damit zu einer Veränderung des pH-Werts führen.

In Suspensionen können Messwertabweichungen auftreten. In diesem Falle nach Sedimentation im klaren Überstand messen.

Messwertabweichungen können bei der Messung von kohlenstoffdioxidreichen Grundwässern oder kohlenstoffdioxidreichen Mineralwässern auftreten, bei denen es durch Sättigung mit Kohlenstoffdioxid unter höherem Druck und Ausgasen vor oder während der Messung zu Veränderungen des ursprünglichen pH-Werts kommen kann.

Zum Einfluss der Temperatur auf den pH-Wert wässriger Lösungen siehe 8.2, 8.3 und Abschnitt 10.

6 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung des pH-Werts (C 5):

Verfahren DIN 38404 — C 5

7 Reagenzien

7.1 Pufferlösungen

Nach Möglichkeit sind zum Kalibrieren von pH-Messeinrichtungen nur zertifizierte Puffer mit Angabe der Messunsicherheit zu verwenden. Die Herstellerangaben zur Lagerung und Haltbarkeit beachten.

ANMERKUNG Die eigene Herstellung der Pufferlösungen sollte die Ausnahme sein.

Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre beeinflusst Pufferlösungen, insbesondere Pufferlösungen, deren pH-Wert alkalisch ist. Spülen der überstehenden Gasphase mit Schutzgas verbessert die Haltbarkeit. Bei allen Pufferlösungen häufiges Öffnen und Schließen und Entnehmen kleiner Mengen vermeiden. Den Zeitpunkt der ersten Öffnung auf der Reagensflasche vermerken.

Zur Herstellung von Referenzpufferlösungen siehe DIN 19266, DIN 19267 und Anhang A.

7.2 Elektrolyte für Bezugselektroden

Zum Nachfüllen flüssig gefüllter Bezugselektroden sollten die vom Hersteller empfohlenen Elektrolytlösungen verwendet werden.

8 Geräte

8.1 Probenahmeflasche

Fest verschließbare Standflaschen aus Polyethen oder Borsilicatglas, z. B. Laborflasche ISO 4796-2 — 100 WS.

8.2 Temperaturmesseinrichtung

- Thermometer mit einer 0,5-K-Skalierung (oder feiner) oder
- Temperaturfühler, separat oder in die Messkette integriert, wie Pt100, Pt1000 oder NTC.

Abweichung der Temperaturmesseinrichtung ist mit einem geeichten Thermometer abzugleichen.

8.3 pH-Messgerät

Das pH-Messgerät muss folgende Anpassungsmöglichkeiten aufweisen:

- Messkettennullpunkt (oder Offsetspannung, siehe DIN 19260);
- Messkettensteilheit;
- Messkettentemperatur;
- Eingangswiderstand $> 1 \cdot 10^{12} \Omega$.

Ferner sollten pH-Messgeräte wahlweise auf pH-Wert- oder Spannungsanzeige umschaltbar sein.

Die Anzeige eines pH-Messgeräts muss mindestens eine Auflösung für den pH-Wert von 0,01 aufweisen.

Ob das pH-Messgerät über manuelle oder automatische Kalibrier Routinen verfügt, ist nicht einschränkend im Sinne dieser Norm.

ANMERKUNG Die Temperaturkompensation, die handelsübliche pH-Messgeräte durchführen, bezieht sich auf die Nernst'sche Gleichung, d. h. abhängig von der Temperatur wird die entsprechende theoretische Elektrodensteilheit für die Angabe des pH-Werts berücksichtigt. Dadurch wird aber nicht die Temperaturabhängigkeit des pH-Werts der Messlösung kompensiert.

8.4 Glaselektrode und Bezugselektrode

Der Kettennullpunkt der Glaselektroden sollte vom nominellen Wert der Messkette um nicht mehr als $\Delta \text{pH} = 0,5$ (Herstellerangabe) abweichen. Der Wert der praktischen Steilheit muss mindestens 95 % der theoretischen Steilheit betragen.

Als Bezugselektroden Elektroden mit Elektrolytlösungen und einem Elektrolytausfluss von 0,1 ml bis 2 ml je Tag verwenden.

Bei Bezugselektroden mit einer Elektrolytlösung sicherstellen, dass ein hydrostatischer Überdruck dadurch erzeugt wird, dass der Füllstand des Elektrolyten der Bezugselektrode über dem der Pufferlösung bzw. der Messlösung liegt. Auch der Einsatz druckbeaufschlagter Bezugselektroden ist möglich.

In bestimmten Anwendungsfällen können auch Bezugselektroden mit einem verfestigten Elektrolyten (Elektrolytgel oder Elektrolytpolymerisat) verwendet werden.

8.5 Rührer

Es sind geeignete Rührer einzusetzen. Der Rührer darf kein Gas eintragen.

9 Probenahme und Probentransport

Der pH-Wert kann sich durch chemische, physikalische oder biologische Vorgänge in der Wasserprobe schnell ändern. Der pH-Wert sollte deshalb möglichst sofort an der Probenahmestelle gemessen werden.

- Ist dies nicht möglich, eine Wasserprobe entnehmen.
- Beim Befüllen der Probenahmeflasche einen Gasaustausch, z. B. Ausgasung von Kohlenstoffdioxid, zwischen Probe und Umgebungsluft vermeiden.
- Die Flasche vollständig füllen und blasenfrei verschließen, z. B. mit einem Vollstopfen.
- Verschlussene Flaschen gekühlt und dunkel transportieren und lagern.

ANMERKUNG Die Probenahmeflasche wird vorzugsweise über einen Probenahmeschlauch, der bis zum Boden der Flasche reicht, oder durch Untertauchen unter die Wasseroberfläche gefüllt.

- Den pH-Wert im Labor so bald wie möglich messen. Bei Labormessungen mögliche Transport- und Lagerungseinflüsse auf den pH-Wert für die zu untersuchenden Proben prüfen.
- Spezielle Vorschriften zur Probenahme aus bestimmten Wassermatrizes beachten (siehe auch Literaturhinweise).

Probenahme und Transport stellen in der Regel die größten Unsicherheitsfaktoren der pH-Messung im Labor dar. Die Ergebnisse von Vor-Ort-Messungen sind daher häufig mit einer geringeren Messunsicherheit behaftet.

10 Durchführung

10.1 Vorbereitung

Bei dem Betrieb von Messketten die Herstellerangaben beachten. Die Funktionsfähigkeit der pH-Messkette durch regelmäßige Wartung und Prüfung (10.2) sicherstellen.

- Pufferlösungen für die Kalibrierung, bei Geräten mit automatischer Puffererkennung unter Beachtung der Kalibrieranweisung des Geräteherstellers, bereitstellen.
- Die Pufferlösungen möglichst so wählen, dass der zu erwartende Messwert der Probe zwischen den beiden Puffern liegt.
- Bei Messketten ohne internen Temperaturfühler, Temperatur messen.
- Glas- und Bezugselektrode bzw. Einstabmesskette zur Messung vorbereiten, die Angaben der Hersteller beachten.
- Messgerät einschalten und bei Geräten mit automatischer Puffererkennung die hinterlegten Daten der zur Kalibrierung bereitgestellten Pufferlösungen aufrufen.
- Die Temperaturen der Puffer und der Probelösungen messen.

Wenn möglich, sollten Puffer und Probe die gleiche Temperatur aufweisen (siehe E.1).

Sofern kein Temperaturfühler vorhanden ist, das Gerät auf die Messtemperatur einstellen.

- Die pH-Werte der Pufferlösungen den entsprechenden Zertifikaten der Pufferlösungen für die jeweils herrschende Temperatur entnehmen (Beispiele für Puffer siehe Anhang A) oder automatische Puffererkennung nutzen.