

DIN EN ISO 10523

ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 38404-5:2009-07**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung des pH-Werts (ISO 10523:2008);
Deutsche Fassung EN ISO 10523:2012**

Water quality –
Determination of pH (ISO 10523:2008);
German version EN ISO 10523:2012

Qualité de l'eau –
Détermination du pH (ISO 10523:2008);
Version allemande EN ISO 10523:2012

Gesamtumfang 29 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 10523:2012) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 119-01-03-01-17 AK „pH-Wert“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Anionen (Gruppe D).

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung des pH-Werts (C 5):

Verfahren DIN EN ISO 10523 — C 5

Diese Norm wurde für die Anwendung im Rahmen der Umsetzung der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik¹⁾ entwickelt.

WICHTIG — Wird der pH-Wert für weitergehende wasserchemische Berechnungen (z. B. zur Calcitsättigung nach DIN 38404-10) benötigt, so kann die Angabe einer zweiten Dezimalstelle notwendig sein. In diesem Fall sind zusätzliche Maßnahmen zur Qualitätssicherung (z. B. Mehrfachbestimmung) durchzuführen, die Angabe ist im Analysenbericht zu erläutern.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 4796-2	siehe DIN EN ISO 4796-2
ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3

¹⁾ Nachgewiesen in der DITR-Datenbank der DIN Software GmbH, zu beziehen bei: Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.

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 von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und von der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV²⁾) nach § 57, Absatz 1, Nummer 1 des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (Wasserhaushaltsgesetz — WHG²⁾) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer“ relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG als Loseblattsammlung „Analysenverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ (Ergänzungsbände) von der Beuth Verlag GmbH herausgegeben worden.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38402)
Sensorische Verfahren (Gruppe B)	(DIN 38403)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415).

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Europäischer und Internationaler Normen als DIN-EN-, DIN-EN-ISO- und DIN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der „Deutschen Einheitsverfahren“ sind.

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Telefon 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

²⁾ Nachgewiesen in der DITR-Datenbank der DIN Software GmbH, zu beziehen bei: Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.

Änderungen

Gegenüber DIN 38404-5:2009-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Norm-Nummer und Titel wurden geändert;
- b) in Ergänzung zur EN-ISO-Norm wurde DIN 38404-5:2009-07, Anhang E, als nationaler Anhang aufgenommen;
- c) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

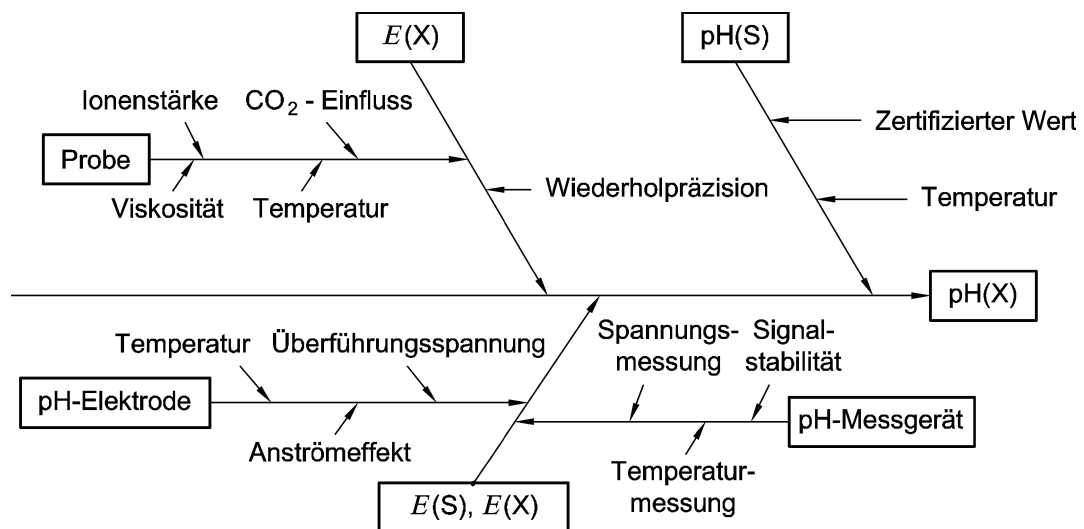
DIN 38404-5: 1984-01, 2009-07

Nationaler Anhang NA (informativ)

Berechnung der Messunsicherheit eines pH-Werts

NA.1 Messunsicherheit

Im Ursachen-Wirkungsdiagramm (siehe Bild NA.1) sind die Einflussgrößen auf die Messunsicherheit einer pH-Messung dargestellt.



Legende

- pH(S) pH-Werte der zum Kalibrieren eingesetzten Pufferlösungen S
- pH(X) pH-Wert der Messlösung X
- E(S) Messkettenspannung der Pufferlösungen S
- E(X) Messkettenspannung der Messlösung X

Bild NA.1 — Ursache-Wirkungsdiagramm für die Größe pH

Ein mathematisches Verfahren für die Kombination einzelner Beiträge ist in [2], [4] beschrieben.

Für die Berechnung der Unsicherheit einer pH-Messung siehe Beispiel in diesem Anhang.

NA.2 Bestimmung des pH-Werts aus einer Zwei-Punkt-Kalibrierung

Den pH-Wert der Messlösung, pH(X) und die praktische Steilheit k' entsprechend den Gleichungen (NA.2) bis (NA.3) berechnen.

$$\frac{(pH(X) - pH(S1))}{(pH(S2) - pH(S1))} = \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))} \quad (NA.1)$$

$$k' = \frac{(E(S2) - E(S1))}{(pH(S2) - pH(S1))} \quad (NA.2)$$

Gleichung (NA.1) nach pH(X) umstellen.

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S1) + (\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1)) \cdot \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))} \quad (\text{NA.3})$$

Dabei ist

$\text{pH}(S1)$ der pH-Wert der Pufferlösung S1;

$\text{pH}(S2)$ der pH-Wert der Pufferlösung S2;

$E(X)$ die Messkettenspannung in der Messlösung X;

$E(S1)$ die Messkettenspannung in S1;

$E(S2)$ die Messkettenspannung in S2.

Die Standardunsicherheit für jede Unsicherheitsquelle abschätzen [10], [11], [12].

Das Quadrat der kombinierten Standardunsicherheit $u_c(\text{pH}(X))$, Gleichung (NA.4), durch Multiplikation aus den Standardunsicherheiten u_i mit den Sensitivitätskoeffizienten (partielle Ableitungen nach den Eingangsgrößen) c_i , Gleichungen (NA.5) bis (NA.9), berechnen [2].

$$u_c^2(\text{pH}(X)) = \left[(c(\text{pH}(S1)))^2 \cdot (u(\text{pH}(S1)))^2 \right] + \left[(c(\text{pH}(S2)))^2 \cdot (u(\text{pH}(S2)))^2 \right] + \left[(c(E(S1)))^2 \cdot (u(E(S1)))^2 \right] + \left[(c(E(S2)))^2 \cdot (u(E(S2)))^2 \right] + \left[(c(E(X)))^2 \cdot (u(E(X)))^2 \right] \quad (\text{NA.4})$$

NA.3 Sensitivitätskoeffizienten

Der Sensitivitätskoeffizient c_i gibt an, wie stark das Ergebnis vom Wert der jeweiligen Eingangsgröße abhängt.

$$c(\text{pH}(S1)) = \frac{\partial \text{pH}(X)}{\partial \text{pH}(S1)} = 1 - \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))} \quad (\text{NA.5})$$

$$c(\text{pH}(S2)) = \frac{\partial \text{pH}(X)}{\partial \text{pH}(S2)} = \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))} \quad (\text{NA.6})$$

$$c(E(S1)) = \frac{\partial \text{pH}(X)}{\partial (E(S1))} = -\frac{(\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1))}{(E(S2) - E(S1))} + (\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1)) \cdot \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))^2} \quad (\text{NA.7})$$

$$c(E(S2)) = \frac{\partial \text{pH}(X)}{\partial (E(S2))} = -(\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1)) \cdot \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))^2} \quad (\text{NA.8})$$

$$c(E(X)) = \frac{\partial \text{pH}(X)}{\partial (E(X))} = \frac{(\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1))}{(E(S2) - E(S1))} \quad (\text{NA.9})$$

NA.4 Beispiel

Zur pH-Messung kam ein pH-Messgerät mit manueller Einstellung zum Einsatz. Die pH-Messkette und das pH-Messgerät wurden nach 9.2 kalibriert und justiert. Kalibriert wurde mit zertifizierten Pufferlösungen S1 und S2, Standardunsicherheit der Pufferlösungen $u(x_i) = 0,01$. Die Messtemperatur beträgt 24,5 °C.

Der pH-Wert einer Abwasserprobe wurde im Bereich von 6,5 bis 7,5 erwartet.

Messeinrichtung

Auflösung pH-Messwert	0,01
Auflösung Spannungsmesswert	1 mV
Auflösung Temperaturmessung	0,1 K
Stabilitätskriterium	0,05 pH/min
Messkette	Einstabmesskette mit Keramikdiaphragma

Messwerte

Kalibrierung

$\text{pH}(\text{S1}) = 4,01$ $E(\text{S1}) = 175$ mV (gemessene Messkettenspannung für Puffer S1)

$\text{pH}(\text{S2}) = 6,87$ $E(\text{S2}) = 7$ mV (gemessene Messkettenspannung für Puffer S2)

Messung

$E(\text{X}) = 52$ mV (Abwasserprobe)

Die praktische Steilheit k' und der pH-Wert der Probe $\text{pH}(\text{X})$ werden mithilfe der Gleichungen (NA.2) und (NA.3) berechnet.

Aus den Messdaten ergeben sich folgende Werte:

$k' = -58,7$ mV und $\text{pH}(\text{X}) = 6,1$

Aus den Zertifikaten der Pufferlösungen und des eingesetzten Messgeräts sowie aus der Wiederholpräzision der Messungen resultieren die in Tabelle NA.1 zusammengefassten Standardmessunsicherheiten. Die Sensitivitätskoeffizienten werden mithilfe der Gleichungen (NA.5) bis (NA.9) berechnet.

Daraus folgt, dass der pH-Wert der untersuchten Abwasserprobe $\text{pH}(\text{X}) = 6,1 \pm 0,1$ beträgt.

Tabelle NA.1 — Standardmessunsicherheiten

Größe	Wert x_i	Standard- unsicherheit $u(x_i)$	Sensitivitäts- koeffizient c_i	Unsicherheitsbeitrag $u_i(y)^2 = u(x_i)^2 \cdot c_i^2$	Unsicherheits- beitrag $u_i(y)$ %
pH(S1)	4,01	0,01	0,268	$7,17 \times 10^{-6}$	0,4
pH(S2)	6,87	0,01	0,73	$5,36 \times 10^{-5}$	2,8
E(S1)	175 mV	2 mV	0,004 61/mV	$8,30 \times 10^{-5}$	4,3
E(S2)	7 mV	2 mV	0,013 1/mV	$6,20 \times 10^{-4}$	32,3
E(X)	52 mV	2 mV	−0,017 1/mV	$1,16 \times 10^{-3}$	60,2
Messwert pH(X) = 6,10			Summe	$1,90 \times 10^{-3}$	100
Kombinierte Standardunsicherheit $u_c(y) = \sum [u_i(y)^2]^{1/2}$				0,045	
Erweiterte Messunsicherheit $U(\text{pH}(X)) = 2 \cdot u_c(y)$				0,1	

NA.5 Bestimmung des pH-Werts aus einer Mehrpunkt-Kalibrierung [7], [8]

Mit mindestens drei, meist mit fünf Pufferlösungen, die den Bereich der pH-Werte der unbekannten Lösungen abdecken, kalibrieren.

Mehrpunkt-Kalibrierung einsetzen, um die praktische Steilheit der Elektrode zu ermitteln, die Qualität der Referenz-Pufferlösungen und allgemein den Zustand der Elektrode zu testen. Aus der Steigung β und dem Y-Achsenabschnitt α die praktische Steilheit und den Ketten-Nullpunkt sowie deren Unsicherheit ermitteln.

Für die Messung eines pH-Werts die Mehrpunkt-Kalibrierung dann einsetzen, wenn eine hohe Genauigkeit erzielt werden kann, z. B. in definierten Laborsystemen oder gut charakterisierten Wässern.

Die folgenden Ausführungen stellen die notwendigen mathematischen Gleichungen dar und erläutern ihre Anwendung.

Die Bezugsgerade mit der Steigung β und dem Y-Achsenabschnitt α sowie deren Unsicherheiten s_β und s_α entsprechend den Gleichungen (NA.10) bis (NA.13) berechnen:

$$\alpha = \frac{\sum_i \text{pH}(i)^2 \cdot \sum_i E(i) - \sum_i \text{pH}(i) \cdot \sum_i (\text{pH}(i) \cdot E(i))}{n \sum_i \text{pH}(i)^2 - (\sum_i \text{pH}(i))^2} \quad (\text{NA.10})$$

$$\beta = \frac{n \sum_i (\text{pH}(i) \cdot E(i)) - \sum_i \text{pH}(i) \sum_i E(i)}{n \sum_i \text{pH}(i)^2 - (\sum_i \text{pH}(i))^2} \quad (\text{NA.11})$$

$$s_\alpha = t \cdot s_e \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\sum_i \text{pH}(i))^2}{\sum_i (\text{pH}(i) - \text{pH}_m)^2}} \quad (\text{NA.12})$$

$$s_{\beta} = t \cdot \frac{s_e}{\sqrt{\sum_i (\text{pH}(i) - \text{pH}_m)^2}} \quad (\text{NA.13})$$

mit

$$\text{pH}_m = \frac{1}{n} \sum_i \text{pH}(i)$$

und

$$s_e = \sqrt{\frac{\sum_i (E(i))^2 - \alpha \sum_i E(i) - \beta \sum_i (\text{pH}(i) \cdot E(i))}{n - 2}}$$

Der Faktor t steht für Students t , das Vertrauensniveau τ und $n - 2$ Freiheitsgrade. Für τ wird 0,025 angenommen. Der Wert wird entsprechenden statistischen Tabellen entnommen. Bei Kalibrierung mit fünf Bezugslösungen ist $t = 3,18$. Der Faktor n gibt die Anzahl der verwendeten Pufferlösungen an.

Diese Gleichungen entsprechen der klassischen Regression. Ihnen liegen die üblichen Annahmen der linearen Regression zu Grunde.

Mit den Parametern der Regressionsgerade, Steigung β und Achsenabschnitt α , sowie der Messketten-spannung in der unbekannten Lösung $E(X)$ nach Gleichung (NA.14) $\text{pH}(X)$ ermitteln.

$$\text{pH}(X) = \frac{E(X) - \alpha}{\beta} \quad (\text{NA.14})$$

Für dessen Messunsicherheit (die allein den Beitrag aus der Streuung der Potentiale der Bezugslösungen enthält) ergeben sich aus Gleichung (NA.15).

$$\frac{s(\text{pH})_o}{s(\text{pH})_u} = (\text{pH}(X) - \text{pH}_m) g \pm \frac{\frac{t \cdot s_e}{\beta} \left\{ \frac{(\text{pH}(X) - \text{pH}_m)^2}{\sum_i (\text{pH}(i) - \text{pH}_m)^2} + \frac{1 - g}{n} \right\}^{\frac{1}{2}}}{1 - g} \quad (\text{NA.15})$$

mit

$$g = \frac{t^2}{\left\{ \beta / \sqrt{\frac{s_e^2}{\sum_i (\text{pH}(i) - \text{pH}_m)^2}} \right\}^2} \quad (\text{NA.16})$$

Numerisch differieren $s(\text{pH})_o$ und $s(\text{pH})_u$ etwas. Bei üblichen Messungen des pH-Werts sollten die Differenzen lediglich in nicht signifikanten Dezimalstellen auftreten.

Der Term g in (NA.16) ist sehr klein (10^{-3} bis 10^{-4}). Daher darf, weil der pH-Wert auf maximal zwei signifikante Stellen angegeben wird, der führende Term, $(\text{pH}(X) - \text{pH}_m) g$, vernachlässigt werden.

Dann ist $s(\text{pH})_o = s(\text{pH})_u = s(\text{pH})$. Der Wert $s(\text{pH})$ entspricht in etwa der erweiterten Messunsicherheit U bei einem Überdeckungsfaktor von $k = 2$.