

DIN 19268



ICS 71.040.40

Einsprüche bis 2020-08-26
Vorgesehen als Ersatz für
DIN 19268:2007-05

Entwurf

**pH-Messung –
pH-Messung von wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit
pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit**

pH-measurement –
pH-measurement of aqueous solutions with pH measuring chains with pH glass electrodes
and evaluation of measurement uncertainty

Mesure du pH –
Mesure du pH des solutions aqueuses avec chaines de mesure du pH avec électrodes de
verre du pH et évaluation de l'incertitude de mesurage

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-06-26 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 23 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Grundlagen	5
5 Verfahren zur pH-Messung	7
5.1 Probenahme	7
5.2 Geräte und Hilfsmittel	7
5.2.1 Allgemeines	7
5.2.2 pH-Messkette	8
5.2.3 pH-Meter	8
5.2.4 Referenzpufferlösungen für die Kalibrierung	8
5.3 Kalibrierung	9
5.3.1 Allgemeines	9
5.3.2 Einpunkt-Kalibrierverfahren	9
5.3.3 Zweipunkt-Kalibrierverfahren	9
5.3.4 Einklammerungsverfahren	9
5.3.5 Mehrpunkt-Kalibrierverfahren	9
5.3.6 Justierung	9
5.4 Messung	10
5.4.1 Allgemeines	10
5.4.2 pH-Messeinrichtung	10
5.4.3 Durchführung von Kalibrierung und Messung	11
5.4.4 Angabe des Ergebnisses und der erweiterten Messunsicherheit	12
5.4.5 Faktoren, die die Messunsicherheit erhöhen	12
5.4.6 Richtwerte für Standardmessunsicherheiten	15
Anhang A (informativ) Berechnung der erweiterten Messunsicherheit U	17
Anhang B (informativ) Protokoll für pH-Messung nach DIN 19268	21
Literaturhinweise	23

Bilder

Bild 1 — Komponenten der Messunsicherheit	6
Bild 2 — Schematische Darstellung einer pH-Messeinrichtung	7
Bild 3 — Beispiel pH-Kennlinie bei 25 °C	14

Tabellen

Tabelle 1 — Richtwerte	10
Tabelle 2 — Größen und Einheiten für die Berechnungen der Gleichung (1) bis Gleichung (13)	13
Tabelle A.1 — Gleichungen zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheit	17
Tabelle A.2 — Berechnung für ein Beispiel mit der erweiterten Messunsicherheit $U(k=2)=0,3$	18
Tabelle A.3 — Berechnung für ein Beispiel mit der erweiterten Messunsicherheit $U(k=2)=0,1$	18
Tabelle A.4 — Berechnung für ein Beispiel mit der erweiterten Messunsicherheit $U(k=2)=0,03$	19

Vorwort

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

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN 19268:2007-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) englischer Titel geändert;
- b) Abschnitt 3 „Begriffe“ wurde ergänzt;
- c) Bild 1 und Bild 2 wurden aktualisiert;
- d) die Norm in Form und Inhalt vollständig überarbeitet, Ausführungen zum Einfluss der Temperatur aufgenommen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt Verfahren zur pH-Messung von wässrigen Lösungen im Temperaturbereich von 10 °C bis 50 °C mit pH-Messketten mit Glaselektroden (nach DIN 19263) im Labor fest. Diese Norm gibt Hilfe zur korrekten Erfassung des Messwertes und bei der Ermittlung der Messunsicherheit.

ANMERKUNG Für spezielle Anwendungsbereiche der pH-Messung stehen verschiedene Anwendungsnormen zur Verfügung.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 19263, *pH-Messung — pH-Messketten*

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>

— DKE-IEV: verfügbar unter <http://www.dke.de/DKE-IEV>

3.1

Kalibrierung

Tätigkeit, die unter festgelegten Bedingungen eine Beziehung zwischen den durch Normale zur Verfügung gestellten Größenwerten inklusive Messunsicherheiten und den entsprechenden Anzeigen mit ihren beigeordneten Messunsicherheiten herstellt

Anmerkung 1 zum Begriff: Kalibrierung sollte nicht mit Justierung eines Messsystems verwechselt werden, die oft fälschlicherweise „Selbst-Kalibrierung“ genannt wird, und auch nicht mit Verifizierung der Kalibrierung.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.39 (auch als „VIM“ bekannt); modifiziert]

3.2

Messunsicherheit

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnten

[QUELLE: ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.2.3]

3.3

Standardmessunsicherheit

u
als Standardabweichung ausgedrückte Messunsicherheit des Ergebnisses einer Messung

[QUELLE: ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.1]

3.4

kombinierte Standardmessunsicherheit

u_c

Standardmessunsicherheit eines Messergebnisses, wenn dieses Ergebnis aus der Messung anderer Größen gewonnen wird und die Standardmessunsicherheit als Quadratwurzel der Summe der gewichteten Varianzen oder Kovarianzen dieser Größen berechnet wird, wobei die Wichtung sich danach richtet, wie das Messergebnis mit Änderung dieser Größen variiert

[QUELLE: ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.4]

3.5

erweiterte Messunsicherheit

U

Kennwert, der ein Vertrauensniveau für das Messergebnis kennzeichnet, von dem erwartet werden kann, dass es einen spezifischen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden können

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Anteil kann als die Deckungswahrscheinlichkeit oder das Vertrauensniveau des Intervalls betrachtet werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Um ein bestimmtes Vertrauensniveau mit dem durch die erweiterte Messunsicherheit definierten Intervall zu verknüpfen, sind explizite oder implizite Annahmen über die Wahrscheinlichkeitsverteilung erforderlich, die durch das Messergebnis und seine kombinierte Standardmessunsicherheit gekennzeichnet ist. Das Vertrauensniveau, das diesem Intervall zugeschrieben werden kann, kann nur in dem Maße bekannt sein, in dem diese Annahmen gelten.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.5]

3.6

Erweiterungsfaktor

k

Zahlenfaktor, mit dem die kombinierte Standardmessunsicherheit (3.4) multipliziert wird, um eine erweiterte Messunsicherheit (3.5) zu erhalten

Anmerkung 1 zum Begriff: In diesem Dokument wird der Erweiterungsfaktor $k = 2$ verwendet, d. h. der Wert der Messgröße liegt mit einer Wahrscheinlichkeit von rund 95 % im zugeordneten Werteintervall.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.6; modifiziert]

3.7

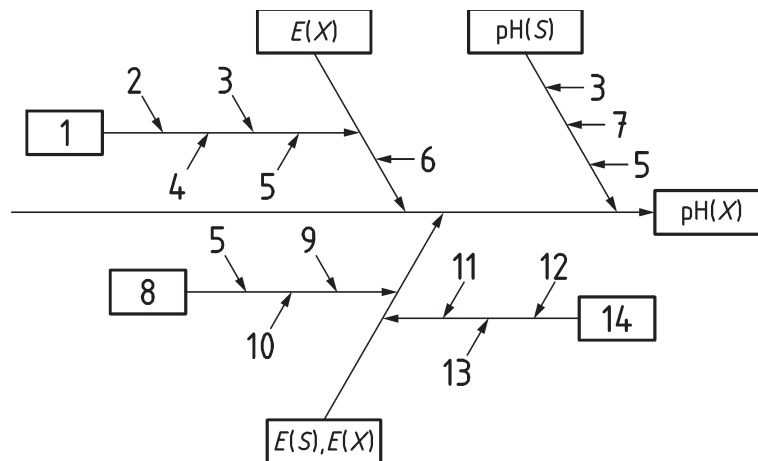
angestrebte Messunsicherheit

für die jeweilige Applikation festgelegte Zielmessunsicherheit

4 Grundlagen

In dieser Norm wird der Erweiterungsfaktor $k = 2$ verwendet. Entsprechend den angestrebten Messunsicherheiten muss der Anwender die Spezifikation der Messeinrichtung, der Referenzpufferlösungen sowie der Messbedingungen festlegen.

Die Messunsicherheit bei der pH-Messung wird durch die Komponenten in Bild 1 wesentlich bestimmt.



Legende

1	Probe	11	Spannungsmessung
2	Ionenstärke	12	Signalstabilität
3	CO ₂ -Einfluss	13	Temperaturmessung
4	Viskosität	14	pH-Meter
5	Temperatur	pH(R)	pH-Werte der zum Kalibrieren eingesetzten Referenzpufferlösungen
6	Wiederholbarkeit	pH(X)	pH-Wert der Messlösung
7	zertifizierter Wert	E(R)	Messkettenspannung in der Referenzpufferlösung
8	pH-Messkette	E(X)	Messkettenspannung in der Messlösung
9	Überführungsspannung		
10	Anströmeffekt		

Bild 1 — Komponenten der Messunsicherheit

Die wesentlichen Einflussgrößen auf die Messunsicherheit hängen von den verwendeten Referenzpufferlösungen, der Messeinrichtung, der Messlösung und von den Messbedingungen ab.

Im Anhang A werden beispielhaft Werte für Standardmessunsicherheiten aufgezeigt und eine Berechnungsgrundlage für die Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit unter verschiedenen praxisnahen Voraussetzungen gegeben.

Die Tabelle A.1 zeigt die grau hinterlegten Bereiche für die Eingabe der zutreffenden Größen und die verwendeten Gleichungen zur Berechnung von Steilheit, Nullpunkt, Messwert, Empfindlichkeitskoeffizienten (Sensitivitätskoeffizienten), Messunsicherheitsbeitrag, Messunsicherheitsbeitrag in %, kombinierter Messunsicherheit und der erweiterten Messunsicherheit U mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$.

Tabelle A.2, Tabelle A.3 und Tabelle A.4 zeigen Berechnungen für die erweiterten Messunsicherheiten $U = 0,3$, $U = 0,1$ und $U = 0,03$ mit beispielhaft gewählten Standardmessunsicherheiten für die verschiedenen Komponenten einer pH-Messeinrichtung.

ANMERKUNG 1 Die Überführungsspannung am Diaphragma verdient besondere Beachtung, da sie einen wesentlichen Beitrag zur Messunsicherheit liefert und ihre Größe meist unbekannt ist.

ANMERKUNG 2 Die Wahl einer pH-Messkette mit einem geeigneten Diaphragma und Elektrolyt ist eine wichtige Voraussetzung für eine pH-Messung mit kleiner Messunsicherheit.

5 Verfahren zur pH-Messung

5.1 Probenahme

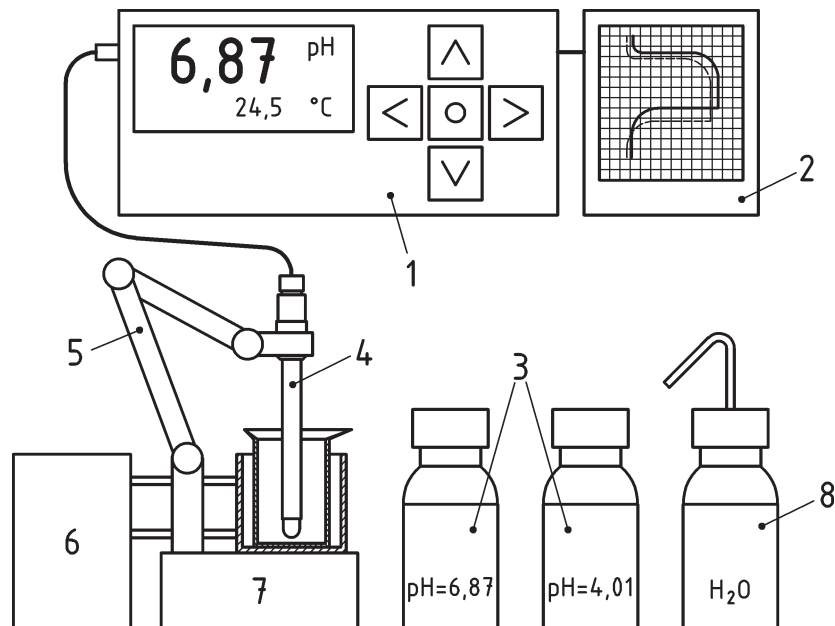
Probenahme inklusive Probentransport und Probenaufbereitung haben Einfluss auf den pH-Wert und die Messunsicherheit.

Die Probenahme ist Gegenstand der Anwendungsnormen und wird hier nicht behandelt.

5.2 Geräte und Hilfsmittel

5.2.1 Allgemeines

Eine pH-Messeinrichtung (Bild 2) besteht aus einem pH-Meter, einer pH-Messkette, einer oder mehreren Referenzpufferlösung(en) und entsprechenden Messgefäßen. Zum Spülen der Messkette dient eine Spritzflasche mit entionisiertem Wasser. Für höhere Ansprüche kann zusätzlich in einem Gefäß mit der als nächstes zu verwendenden pH-Referenzpufferlösung gespült werden. Weiterhin kann es notwendig oder hilfreich sein, ein Stativ, einen Rührer, einen Thermostaten und ein Datenerfassungs- und Auswertesystem zu verwenden, um die angestrebte Messunsicherheit zu erreichen.



Legende

- | | |
|--|-------------------------|
| 1 pH-Meter mit Kabel oder drahtloser Signalübertragung | 5 Stativ |
| 2 Datendokumentation | 6 Thermostat |
| 3 Referenzpufferlösungen | 7 Rührer |
| 4 pH-Messkette mit Temperaturfühler | 8 entionisiertes Wasser |

Bild 2 — Schematische Darstellung einer pH-Messeinrichtung