

DIN EN ISO 19396-1



ICS 87.040

Entwurf

Einsprüche bis 2019-09-05
Vorgesehen als Ersatz für
DIN 55659-1:2012-01

**Beschichtungsstoffe –
Bestimmung des pH-Wertes –
Teil 1: pH-Elektroden mit Glasmembran (ISO 19396-1:2017);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 19396-1:2019**

Paints and varnishes –
Determination of pH value –
Part 1: pH electrodes with glass membrane (ISO 19396-1:2017);
German and English version prEN ISO 19396-1:2019

Peintures et vernis –
Détermination de la valeur pH –
Partie 1: Électrodes pH avec membrane de verre (ISO 19396-1:2017);
Version allemande et anglaise prEN ISO 19396-1:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-07-05 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 nab@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 Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB), 10772 Berlin, 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 45 Seiten

DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB)

Nationales Vorwort

Der Text von ISO 19396-1:2017 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35 „Paints and varnishes“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 19396-1:2019 durch das Technische Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ übernommen, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 002-00-07-12 AK „Leitfähigkeit und pH-Wert“ im DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

DIN EN ISO 19396 besteht unter dem allgemeinen Titel *Beschichtungsstoffe — Bestimmung des pH-Wertes* aus den folgenden Teilen:

- Teil 1: *pH-Elektroden mit Glasmembran*
- Teil 2: *pH-Elektroden mit ISFET-Technologie*

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 1513	siehe	DIN EN ISO 1513
ISO 3251	siehe	DIN EN ISO 3251*
ISO 4618	siehe	DIN EN ISO 4618
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 15528	siehe	DIN EN ISO 15528
ISO 19396-2	siehe	DIN EN ISO 19396-2*
ISO 80000-9:2009	siehe	DIN EN ISO 80000-9:2013-08

Änderungen

Gegenüber DIN 55659-1:2012-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Status wurde durch Übernahme der Europäischen Norm EN ISO 19396-1 geändert;
- b) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

* Zurzeit als Entwurf.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 1513, *Beschichtungsstoffe — Prüfung und Vorbereitung von Proben*

DIN EN ISO 3251, *Beschichtungsstoffe und Kunststoffe — Bestimmung des Gehaltes an nichtflüchtigen Anteilen**

DIN EN ISO 4618, *Beschichtungsstoffe — Begriffe*

DIN EN ISO 15528, *Beschichtungsstoffe und Rohstoffe für Beschichtungsstoffe — Probenahme*

DIN EN ISO 19396-2, *Beschichtungsstoffe — Bestimmung des pH-Wertes — Teil 2: pH-Elektroden mit ISFET-Technologie**

DIN EN ISO 80000-9:2013-08, *Größen und Einheiten — Teil 9: Physikalische Chemie und Molekularphysik (ISO 80000-9:2009+Amd 1:2011); Deutsche Fassung EN ISO 80000-9:2013*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

— Leerseite —

Beschichtungsstoffe — Bestimmung des pH-Wertes — Teil 1: pH-Elektroden mit Glasmembran (ISO 19396-1:2017)

Peintures et vernis — Détermination de la valeur pH — Partie 1 : Électrodes pH avec membrane de verre (ISO 19396-1:2017)

Paints and varnishes — Determination of pH value — Part 1: pH electrodes with glass membrane (ISO 19396-1:2017)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	10
5 Geräte und Prüfmittel	10
6 Probenahme	13
7 Durchführung	13
7.1 Prüfbedingungen	13
7.2 Kalibrierung	14
7.3 Anzahl der Bestimmungen	14
7.4 Messung des pH-Wertes	14
8 Auswertung	14
9 Präzision	14
9.1 Allgemeines	14
9.2 Wiederholgrenze, r	15
9.3 Vergleichsgrenze, R	15
10 Prüfbericht	15
Anhang A (informativ) Empfohlene pH-Elektroden für verschiedene Gruppen von Beschichtungsstoffen, basierend auf den Ergebnissen der Ringversuche	16
A.1 Allgemeines	16
A.2 Empfehlungen	17
Anhang B (informativ) Bestimmung der Präzision	18
B.1 Allgemeines	18
B.2 Proben	18
B.3 pH-Elektroden	18
B.4 Einfluss des Rührens	18
B.5 Messzeit	18
B.6 Mehrfachbestimmung	19
B.7 Auswertung	19
Literaturhinweise	20

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 19396-1:2017 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35 „Paints and varnishes“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 19396-1:2019 durch das Technische Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ übernommen, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 19396-1:2017 wurde von CEN als prEN ISO 19396-1:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35, *Paints and varnishes*, Unterkomitee SC 9, *General test methods for paints and varnishes*, erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 19396 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Einleitung

Der pH-Wert wässriger Produkte ist von entscheidender Bedeutung für die Produkteigenschaften und die Haltbarkeit.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zum Messen des pH-Wertes von Polymerdispersionen und Beschichtungsstoffen mit pH-Elektroden mit Glasmembran im Labor fest. ISO 19396-2 legt ein Verfahren zum Messen des pH-Wertes mit pH-Elektroden mit ISFET-Technologie (Ionensensitiver Feldeffekt-Transistor) fest.

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).

ISO 1513, *Paints and varnishes — Examination and preparation of test samples*

ISO 4618, *Paints and varnishes — Terms and definitions*

ISO 15528, *Paints, varnishes and raw materials for paints and varnishes — Sampling*

ISO 80000-9:2009, *Quantities and units — Part 9: Physical chemistry and molecular physics*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 4618 und ISO 80000-9 und die folgenden Begriffe.

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

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

3.1

pH

Maß für die saure oder basische Reaktion einer wässrigen Lösung oder Polymerdispersion

Anmerkung 1 zum Begriff: Schreibweise von pH: Das p und das H stehen senkrecht auf einer Zeile. Das Gleiche gilt für pOH.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die saure Reaktion wird durch die Aktivität der vorhandenen „Wasserstoffionen“ bestimmt. Die basische Reaktion wird durch die Aktivität der vorhandenen Hydroxidionen bestimmt. Der direkte Zusammenhang zwischen den Aktivitäten der „Wasserstoffionen“ und der Hydroxidionen wird durch das Ionenprodukt des Wassers beschrieben.

3.2

pH-Wert

mit (-1) multiplizierter dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität

$$\text{pH} = \text{p}a_{\text{H}^+} = -\lg\left(\frac{a_{\text{H}^+}}{m^0}\right) = -\lg\left(\frac{m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{m,\text{H}^+}}{m^0}\right)$$

$$\text{mit } a_{\text{H}^+} = m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{m,\text{H}^+}$$

Dabei ist

a_{H^+}	die Aktivität des Wasserstoffions, in mol/kg;
m^0	die Standardmolalität (1 mol/kg);
γ_{m,H^+}	der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions;
m_{H^+}	die Molalität des Wasserstoffions, in mol/kg.

Anmerkung 1 zum Begriff: Der pH-Wert ist als Maß einer Einzelionenaktivität nicht messbar. Deshalb werden pH(PS)-Werte von Lösungen primärer Referenzmaterialien (PS, en: Primary Standard) bestimmt, die ihm möglichst nahe kommen und auf ihn zurückgeführt werden können. Dies beruht auf einer weltweiten Vereinbarung, siehe ISO 80000-9:2009, Anhang C.

3.3

potentiometrische Messkette

Kombination elektrochemischer Halbzellen

3.4

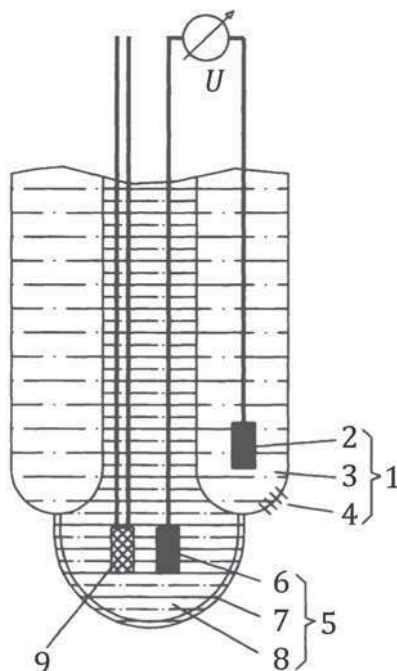
pH-(Kombinations-)Elektrode

pH-(Einstab-)Messkette

potentiometrische Messkette (3.3), die eine vom *pH-Wert* (3.2) der Messlösung abhängige Spannung liefert

Anmerkung 1 zum Begriff: Eine der beiden elektrochemischen Halbzellen ist die pH-Messelektrode, die zweite eine *Referenzelektrode* (3.5) (siehe Bild 1). Beide Elektroden können als Einstabmesskette in einer Baueinheit kombiniert sein.

Anmerkung 2 zum Begriff: Ein integrierter Temperaturfühler ist empfehlenswert (siehe Bild 1).



Legende

- | | | | |
|---|---|---|---------------------------|
| 1 | Referenzelektrode, bestehend aus 2, 3 und 4 | 6 | Referenzelement |
| 2 | Referenzelement | 7 | Glasmembran |
| 3 | Referenzelektrolyt | 8 | Innenpuffer |
| 4 | Diaphragma | 9 | Temperaturfühler |
| 5 | pH-Messelektrode, bestehend aus 6, 7 und 8 | U | pH-proportionale Spannung |

Bild 1 — Aufbau einer pH-Elektrode mit Glasmembran und Temperaturfühler (schematische Darstellung)

Anmerkung 3 zum Begriff: Dieses Dokument bezieht sich auf pH-Elektroden mit Glasmembran. Der Elektrodenschaft sollte aus chemikalien- und lösemittelbeständigem Material bestehen.

3.5

Referenzelektrode

Elektrode, die ein konstantes, vom *pH-Wert* (3.2) des Messmediums unabhängiges Potential liefert

Anmerkung 1 zum Begriff: Die gegenwärtig gebräuchlichste Art ist die Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode, deren Potential durch eine konstante Konzentration von Kaliumchlorid (KCl) im *Referenzelektrolyten* (3.7) stabilisiert ist.

3.6

Referenzelement

galvanisches Element, das in den *Referenzelektrolyt* (3.7) eintaucht und das Referenzpotential zum pH-Meter überträgt

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Referenzelemente der pH-Messelektrode und der Referenzelektrode sollten so aufeinander abgestimmt sein, dass sich eine identische Temperaturcharakteristik ergibt.

3.7

Referenzelektrolyt

wässrige Salzlösung (üblicherweise Kaliumchloridlösung), deren Chloridionenaktivität das Potential der *Referenzelektrode* (3.5) bestimmt

Anmerkung 1 zum Begriff: Am *Diaphragma* (3.8) hat der Referenzelektrolyt mit der Messlösung Kontakt. Kaliumchloridlösung wird als Referenzelektrolyt verwendet, weil K^+ - und Cl^- -Ionen annähernd die gleiche Ionenbeweglichkeit aufweisen und dadurch nur geringe Diffusionspotentiale entstehen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Referenzelektrolyt sollte aus dem Diaphragma ausfließen, um ein konstantes Referenzpotential sicherzustellen. Er muss daher gelegentlich nachgefüllt werden. Bei *Referenzelektroden* (3.5) bzw. *pH-Elektroden* (3.4) mit angedicktem/geliertem bzw. verfestigtem Elektrolyt entfällt das Nachfüllen des Elektrolyten. Solche Referenzelektroden bzw. pH-Elektroden werden als wartungsarm bezeichnet.

3.8

Diaphragma

durchlässiges Material in der Gehäusewand von *Referenzelektroden* (3.5), das den elektrolytischen Kontakt zwischen *Referenzelektrolyten* (3.7) und Messlösung herstellt und gleichzeitig den Elektrolytaustausch erschwert

Anmerkung 1 zum Begriff: Typen von Diaphragmen siehe 5.3.

3.9

Messelektrode mit Glasmembran

Elektrode, die ein Potential liefert, das eine Funktion des *pH-Wertes* (3.2) ist

3.10

pH-Glasmembran

Membran aus einem Spezialglas, an dessen Grenzfläche zur Lösung ein zum *pH* (3.1) der Lösung proportionales elektrisches Potential (Elektrodenfunktion) entsteht

3.11

Temperaturkompensation

Kompensation des temperaturabhängigen Messsignals nur der *Pufferlösungen* (3.15) mit bekannter Temperaturabhängigkeit

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Temperaturabhängigkeit des *pH-Wertes* (3.2) des Messmediums kann dadurch nicht kompensiert werden. Daher wird die Temperatur immer zusammen mit dem pH-Wert dokumentiert.

3.12

theoretische Steilheit

k

Änderung der *pH-Elektroden*spannung (3.4) mit der Temperatur

$$k = -\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 10 = -2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{F}$$

Dabei ist

T die thermodynamische Temperatur, in Kelvin (Messtemperatur, in °C + 273,15 °C);

R die Gaskonstante 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹;

F die Faradaykonstante 96 485 C mol⁻¹.

Anmerkung 1 zum Begriff: Bei 23 °C ist $k = -58,57$ mV.

3.13

praktische Steilheit

k'

Steilheit einer *pH-Elektrode* (3.4), die durch Messen der pH-proportionalen Spannungen der pH-Elektrode in mindestens zwei *Referenzpufferlösungen* (3.15) ermittelt wird:

$$k' = \frac{\Delta U}{\Delta \text{pH}}$$

Anmerkung 1 zum Begriff: Die bei der Kalibrierung ermittelte Steilheit ist ein Merkmal für die Güte der pH-Elektrode.

3.14

Nullpunkt

pH-Wert (3.2) pH_0 einer *pH-Elektrode* (3.4), bei dem bei einer gegebenen Temperatur die pH-proportionale Spannung der pH-Elektrode $U = 0$ mV ergibt

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Nullpunkt kann auch in Form einer Spannung angegeben werden (Offsetspannung).

Anmerkung 2 zum Begriff: Der bei der Kalibrierung ermittelte Nullpunkt ist ein Merkmal für die Güte der pH-Elektrode.

3.15

Pufferlösung

Lösung mit einem *pH-Wert* (3.2) mit bekannter Messunsicherheit

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Pufferlösung wird zur Kalibrierung und Justierung von pH-Metern verwendet. Pufferlösungen besitzen einen gegen Verdünnen und gegen Säure- oder Basenzusatz weitgehend unempfindlichen pH-Wert.

3.16

Messwertstabilität

Änderung des Messsignals über die Zeit dU/dt bei unveränderten Messbedingungen

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Messwertstabilität wird je nach Anforderung an die Reproduzierbarkeit der Messung festgelegt.

4 Kurzbeschreibung

Dieses Dokument umfasst die Beschreibung geeigneter pH-Elektroden und deren Kalibrierung und Reinigung, sowie die Durchführung der pH-Messung. Die festgelegten Verfahren und Messbedingungen sind auf die Ergebnisse mehrerer Ringversuche zurückzuführen (siehe auch Anhang B).

5 Geräte und Prüfmittel

Übliches Labor- und Glasgerät zusammen mit Folgendem:

5.1 pH-Messeinrichtung

Eine pH-Messeinrichtung (siehe Bild 2) für die pH-Messung von Polymerdispersionen und Beschichtungsstoffen besteht aus einem pH-Meter, einer pH-Elektrode, mindestens zwei Pufferlösungen, Gefäßen für die Pufferlösungen und dem zu messenden Material. Zur Reinigung der Elektrode ist eine Spritzflasche mit entionisiertem Wasser bzw. einer geeigneten Reinigungslösung empfehlenswert. Zusätzlich kann es hilfreich sein, ein Stativ, einen Rührer, Thermostaten und Datenerfassungs- und Auswertesysteme zu verwenden.